

CINO₃ als Ausgangsmaterial für Acylnitrate Über Acylnitrate und Acylperchlorate (IV.)¹⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. K. BRÄNDLE

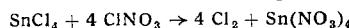
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Wir haben gezeigt^{2), 3)}, daß Acylnitrate aus Säureanhydriden bzw. Säurechloriden und N₂O₅ erhältlich sind. Es war nun möglich, mit „Chlornitrat“ aus Säurechloriden bei tiefen Temperaturen unter Freiwerden von elementarem Chlor Acylnitrate in sehr großer Reinheit zu gewinnen.

Bei -80 °C bildete sich ohne Lösungsmittel aus TiCl₄ in heftiger Reaktion Ti(NO₃)₄



in Form schöner Kristallnadeln; SnCl₄ reagierte bei 0 °C explosionsartig; bei -60 °C verließ die Umsetzung ruhig nach:



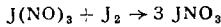
und ließ weißes, in langen Nadeln kristallisierendes Zinntetranitrat entstehen, das bei +40 °C im Hochvakuum sublimiert werden konnte.

Erstmals gelang die Darstellung eines eindeutigen Jod-trinitratis J(NO₃)₃, indem JCl₃ und ClNO₃ bei -30 °C umgesetzt wurden:



Es entstand als sehr feuchtigkeitsempfindliches gelbes Pulver, das sich ab etwa 0 °C zersetzt.

Der Versuch, analog aus JCl ein JNO₃ darzustellen, führte nicht zum Ziele, da das bei der Reaktion JCl + ClNO₃ → Cl₂ + JNO₃ entstehende Chlor sofort weiteres JCl zu JCl₃ oxydierte und somit stets ein Gemisch von JNO₃ mit J(NO₃)₃ entstand. Dagegen konnte reines JNO₃ nach:



durch Zutropfen von in Frigen® gelöstem Jod zu einer Suspension von J(NO₃)₃ in Frigen bei Temperaturen unterhalb 0 °C unter Röhren – oder auch durch Zugabe von Jod zu einem auf obige Weise aus JCl und ClNO₃ erhaltenen Gemisch von JNO₃ und J(NO₃)₃ – erhalten werden. JNO₃ zersetzte sich ebenfalls bei etwa 0 °C unter NO₂-Entwicklung.

Außer durch Analyse konnte der Beweis für das Vorliegen von reinem JNO₃ durch Umsetzung mit Pyridin erbracht werden, wobei J(pyr)₂NO₃ entstand, das die gleichen Eigenschaften wie das von Carlsohn⁴⁾ beschriebene, aus Jod, Silbernitrat und Pyridin aus Äther ausgefällte J(pyr)₂NO₃ aufwies (Fp 138 °C). Ein Si(NO₃)₄ konnte aus SiCl₄ und ClNO₃ ebenso wie aus SiCl₄ + N₂O₅ erhalten werden.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 536]

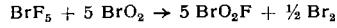
¹⁾ III. siehe vorstehende Mitteilung. — ²⁾ M. Schmeisser u. D. Lützow, diese Ztschr. 66, 230 [1954]. — ³⁾ M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955]. — ⁴⁾ H. Carlsohn, Habil.-Schrift, Verlag Hirzel, Leipzig 1932.

Neue Darstellungsweisen für Bromylfluorid BrO₂F Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VIII.)¹⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. E. PAMMER
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Im Anschluß an unsere erste Mitteilung über die Darstellung von BrO₂F²) ist es uns gelungen, einfacher und mit größeren Ausbeuten arbeitende Verfahren zu finden.

BrO₂ konnte mit BrF₅ bei -60 ° bis -50 °C gemäß:

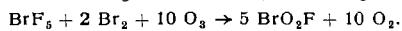


umgesetzt werden.

Die Umgehung von BrO₂ als Ausgangsmaterial war möglich durch Anwendung von KBrO₃, das bei -50 °C mit BrF₅ reagierte.



(Umsetzung von KBrO₃ mit HSO₃F lieferte kein BrO₂F). Schließlich führten die gewonnenen Erfahrungen zur Anwendung von elementarem Brom als Ausgangsmaterial; durch flüssiges Brom (ca. 1 ml) wurde in Gegenwart von BrF₅ (ebenfalls ca. 1 ml) langsam bei -5 °C ein mit Sauerstoff verdünnter Ozon-Strom, wie er aus dem Ozonisator geliefert wurde, hindurchgeleitet:



Durch anschließende fraktionierte Kondensation (die Temperatur der das Reaktionsprodukt enthaltenden Falle wurde allmählich auf -20 °C gebracht) konnten BrO₂F (bei -55 °C, unumgesetztes Brom und BrF₅ (bei Temp. der flüss. Luft) glatt voneinan-

der getrennt werden. Bei -25 ° bis -20 °C ist BrO₂F gut im Hochvakuum sublimierbar; der Schmelzpunkt wurde im Gegensatz zu unserer ersten Mitteilung²⁾ bei allen genannten Verfahren – auch bei der ursprünglichen Darstellungsweise aus BrO₂ und Fluor – zu -9 °C gefunden. Bei +56 °C zerfällt BrO₂F stürmisch etwa nach:



Gelegentlich des Umgangs mit BrF₅ konnten die bisher unbekannten Verbindungen BrF₅·2 SbF₅ und BrF₅·SO₃ dargestellt werden. (BrF₅ vereinigte sich mit SbF₅ beim Fp des BrF₅ (-61 °C) zur genannten weißen Verbindung, die bei ca. +60 °C eine blutrote Schmelze ergab; mit SO₃ reagierte BrF₅ erst bei seiner Siedetemperatur (+40 °C) zu einer gelben, honigartig viskosen Flüssigkeit, die selbst bei -70 °C noch nicht erstarrte. Mit Wasser reagierte BrF₅·SO₃ explosionsartig).

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 537]

¹⁾ VII. Mitteilung: M. Schmeisser u. W. Fink, vorstehend. — ²⁾ M. Schmeisser u. E. Pammer, diese Ztschr. 67, 156 [1955].

Neue Wege zur Darstellung von SiS₂

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
Dr. HANS MÜLLER und Dr. W. BURGEMEISTER
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

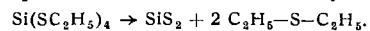
Zur Erforschung von Verbindungen, die die Si-S-Bindung enthalten, benötigten wir größere Mengen von reinem SiS₂. Wir suchten daher die bisher bekannten Verfahren durch einfachere zu ersetzen:

1. Für die laufende Herstellung erwies sich die Umsetzung von Silicium mit H₂S bei 1500 °C recht geeignet, weil hierbei – wenn reines Si verwendet wurde – ein reines SiS₂ ohne besonderen Aufwand entstand.

2. Für die gelegentliche Herstellung von kleineren Mengen SiS₂ war es zweckmäßig, Schwefel-Dampf oder H₂S bei 1100–1200 °C über Silicide, wie Mg₂Si oder CaSi₂ zu leiten.

3. Besonders heftig vereinigten sich Silicide (wie Mg₂Si) mit Schwefelchloriden (z. B. S₂Cl₂) schon beim Erwärmen des Gemisches in der Bunsenflamme unter Bildung von SiS₂. Diese Reaktion konnte als Startreaktion für die nicht immer wunschgemäß einsetzende Vereinigung von Silicium mit Schwefel herangezogen werden, indem dem Si/S-Gemisch eine kleine Menge Mg₂Si beigemischt und die Gesamtmasse mit etwas S₂Cl₂ angefeuchtet wurde. Beim lokalen Erhitzen von nur einer Stelle setzte sich die Reaktion alsbald gleichmäßig durch die Gesamtmasse fort.

4. Ein völlig neuer Weg ist die thermische Zersetzung von Kieselsäure-thioestern. Bei etwa 250–300 °C trat Zersetzung unter Bildung von SiS₂ und – abdestillierbarem – Alkyl-thioäther ein:



Diese Reaktion verlief über faßbare Zwischenstufen und konnte verallgemeinert werden. Für die Darstellung von SiS₂ ist eine weitere Beobachtung wesentlich: Si(SC₂H₅)₄ löst bis etwa 150 °C erhebliche Mengen Schwefel. Zwischen 150–200 °C treten Si-(S)_n-R-Produkte auf, die sich bei 200 °C in SiS₂ und R-(S)_n-R zersetzen. Hierauf kann eine Variation der Darstellungsmethode von SiS₂ gegründet werden, die den Vorzug hat, daß bei niedriger Temperatur gearbeitet werden kann (200 °C statt 250–300 °C ohne Schwefel-Beigabe). Es entstand noch reaktionsfähigeres und von organischen Zersetzungprodukten völlig freies SiS₂. Am besten eignete sich ein Zusatz von 6 Gramm-Atom S auf 1 Mol Si(SC₂H₅)₄: Aus 136 g Si(SC₂H₅)₄ und 96 g Schwefel wurde nach 10 min Erhitzen auf 200 °C SiS₂ quantitativ neben C₂H₅—S₂—C₂H₅ und C₂H₅—S₃—C₂H₅ erhalten. Diese Äthylsulfane wurden in Benzol gelöst, und die benzolische Lösung unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß abgenutzt.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 538]

Reaktionen der Kieselsäure-thioester

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. HANS MÜLLER
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Vorstehend wurde die Anwendung von Kieselsäure-thioestern zur Darstellung von SiS₂ beschrieben. Die einzelnen Ester lassen sich gut aus Bleimercaptiden und SiCl₄ herstellen. (Die Farbänderung gelb (Mercaptid)/weiß (PbCl₂) ist ein guter Anhaltspunkt für den Ablauf der Reaktion). So konnten die bereits bekannten

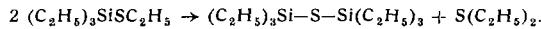
Ester $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ sowie $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ gewonnen werden. Durch Variation der Mengen an Ausgangsmaterial erhielten wir die bisher wohl nicht beschriebenen Chlor-substituierten Ester $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ($K_p 31^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$), $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ($K_p 76^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) und $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ ($K_p 97^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$). Sie wurden auch durch Reaktion geeigneter Mengen SiCl_4 mit $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ gewonnen.

Die Chlor-substituierten Ester ergeben mit LiAlH_4 die bisher unbekannten Silan-Derivate $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ ($K_p 15-20^\circ\text{C}$), $\text{H}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ($K_p 38-40^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) sowie den bekannten Ester $\text{HSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

Schließlich können auf die gleiche Weise aus Äthyl-silicium-chloriden $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ ($K_p 56-58^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ($K_p 81-82^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ ($K_p 115^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) synthetisiert werden.

Alle diese Ester spalten bei thermischer Behandlung $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ ab und liefern letztlich SiS_2 , doch konnte eine Reihe von Zwischenprodukten gefasst werden:

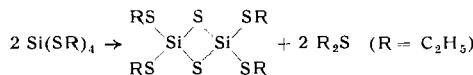
1. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ reagierte, wenn es in Dampfform im Kreislauf durch ein auf 300°C erhitztes Rohr geleitet wurde, gemäß



Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ entstand bei 350°C analog das bekannte $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Beide Substanzen zersetzen sich bei höheren Temperaturen zu SiS_2 und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

2. $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ spaltet $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erst bei 250°C ab, wenn das primär entstandene (und auch isolierte) $\text{Cl}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{SiCl}_2$ größtenteils bereits zu SiS_2 und SiCl_4 weiter reagiert hat. (Diese Zersetzung geht nach *Blix* und *Wirbelauer*²⁾ bereits ab 185°C vor sich.)

3. Bei Unterbrechung der thermischen Zersetzung von $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ – d. h. solange der vorher leicht flüssige Inhalt des Reaktionsgefäßes noch z. T. ölig, z. T. fest ist, kann in geringen Mengen ein Zwischenprodukt isoliert werden:



Diese Substanz ($K_p 296^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) war das erste Glied der Reihe $\text{Si}_{2n}\text{S}_{2n}(\text{SR}_2)_2$ bzw. $\text{Si}_{2n}\text{S}_{2n-2}(\text{SR})_4$ bzw. $\text{Si}_{2n}\text{S}_{2n+2}\text{R}_4$.

Als Vertreter dieser Reihe – deren erstes Glied $\text{Si}(\text{SR})_4$ ist – konnte beim Unterbrechen der thermischen Behandlung in dem Augenblick, in dem der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes gerade erstarrte, mit Benzol ein Produkt herausgelöst werden, das noch 4% C enthielt, d. h. etwa 22 SiS₂-Anteile in der Moleköl aufwies. (Zusammensetzung $\text{Si}_{22}\text{S}_{44}(\text{SR}_2)_2$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{42}(\text{SR})_4$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{46}\text{R}_4$). Derartige Substanzen konnten wegen ihrer starken Annäherung an die Zusammensetzung des SiS_2 (obiges Produkt ist z. B. 93 proz. in Bezug auf SiS_2) und auf Grund ihrer Benzol-Löslichkeit als lösliche Modellsubstanzen für SiS_2 -Reaktionen dienen.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 539]

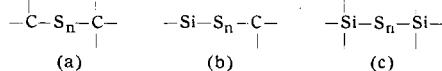
¹⁾ G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952]. – ²⁾ M. Blix u. W. Wirbelauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4223 [1903].

Silicium-sulfan- und Silicium-sulfon-Verbindungen

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

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

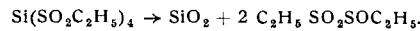
Arbeiten über die thermische Zersetzung von Kiesel-säure-thioestern, denen vorher elementarer Schwefel zugegeben worden waren¹⁾, hatten zum Studium von Verbindungen mit $\text{Si}-\text{S}_n-\text{Si}$ -Gruppierung (c) geführt. Diese konnten den Alkyl-poly-sulfiden (a) und den polysulfidischen Kiesel-säure-thioestern (b)²⁾ an die Seite gestellt werden.



Diese Silicium-sulfan-Derivate, die „Bis-trialkyl-silyl-sulfane“ (z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}_2$ bis $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{S}_2$ bis $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), konnten aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und entspr. Mengen Schwefel durch kurzezeitiges Erhitzen auf 200°C hergestellt werden: rotstichig gelbbraune Öle, die mit steigendem S-Gehalt erhöhte Viscosität zeigten.

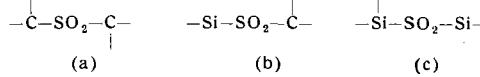
Wir untersuchten die Möglichkeit der Bildung von Si-sulfon-Verbindungen (d. h. $>\text{Si}-\text{SO}_2-\text{R}$). Vorversuche hatten gezeigt, daß $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ in absolut-acetonischer Lösung durch KMnO_4 quantitativ nach

$3 \text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4 + 16 \text{KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 8 \text{K}_2\text{O} + 16 \text{MnO}_2$ oxydiert werden kann, allerdings zerfällt das gebildete Sulfon bereits bei $> -40^\circ\text{C}$ in SiO_2 und eine schwefel-haltige Substanz, deren Analysendaten für die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{SO}-\text{C}_2\text{H}_5$ sprechen ($K_{P12} \text{ mm } 41^\circ\text{C}$).



Um zu beständigeren Sulfon-Verbindungen zu gelangen, wurden in absolut-ätherische Lösungen der Verbindungen $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Cl}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ nitrose Gase bei Temperaturen unter -20°C eingeleitet. Hierbei entstanden 1. das feste, sich bereits bei -10°C zersetzbare $\text{ClSi}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2. das erst ab $+10^\circ\text{C}$ zersetzbare $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und schließlich 3. das bei Zimmertemperatur beständige $\text{Cl}_3\text{SiSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Die Reihe der Sulfon-Derivate (a) konnte nun über (b) hinaus durch Darstellung von Vertretern des Typs (c) vervollständigt werden:



Durch Einleiten von nitrosen Gasen (bei -20°C) in die absolut-ätherischen Lösungen der Verbindungen

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ konnten die gelblich-weißen, kristallinen Produkte

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{SO}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{SO}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhalten werden.

Eingegangen am 14. November 1957 [Z 545]

¹⁾ M. Schmeißer, H. Müller u. W. Burgemeister, diese Ztschr. 69, 781 [1957]. – ²⁾ Siehe vorstehende Arbeit.

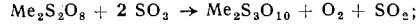
Zur Reaktion von Peroxy-Verbindungen mit Schwefeltrioxid

Von Dr. J. RADEMACHERS
und Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

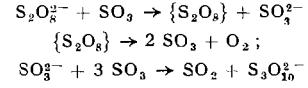
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Bei Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf SO_2/O_2 -Gemische bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein Schwefel-peroxyd der ungefähren Zusammensetzung $[\text{SO}_3]_x$ ($\sim \text{S}_2\text{O}_{10}^{1-}$), das als Anhydrid einer noch unbekannten Monoperoxy-trischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$, angesehen werden kann. Es galt, Salze dieser Säure durch Umsetzung von Peroxydisulfaten mit SO_3 darzustellen.

Kondensiert man flüssiges SO_3 auf $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, so setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein; die Reaktion läuft unter mäßigem Erwärmen (50°C) in $1/2 \text{ h}$ zu Ende. Nach Abdestillieren des überschüssigen SO_3 bleiben $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ als Bodenkörper zurück. Das entwickelte Gas erweist sich als ein äquimolares Gemisch von SO_2 und O_2 . Die Umsetzung von Peroxydisulfaten mit Schwefeltrioxid verläuft quantitativ nach

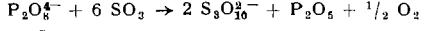


das Schwefeltrioxid ist durch das Peroxydisulfat zu Schwefeltrioxid reduziert worden. Die Reaktion dürfte über

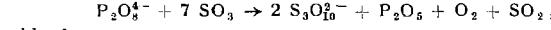


laufen; wir sind dabei, dies durch $^{35}\text{SO}_3$ zu überprüfen.

Andere Peroxy-Verbindungen vermögen SO_3 nicht in dem Maße wie Peroxydisulfate zu reduzieren. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ setzt sich bereits bei $+10^\circ\text{C}$ heftig mit SO_3 um. Als festes Reaktionsprodukt hinterbleibt ein Gemisch von $2 \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{P}_2\text{O}_5$, das gasförmig entweichende Produkt besteht überwiegend aus O_2 und nur noch zu $\sim 15\%$ aus SO_2 . Die Umsetzung dürfte demnach hauptsächlich gemäß



daneben gemäß



ablaufen.

Peroxydicarbonat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, setzt sich stürmisch mit SO_3 um, aber kein SO_2 mehr in Freiheit; die gasförmigen Reaktionspro-