

Verbindungen zeigen eine Abweichung der  $f$ -Werte von den bisher bestimmten. Bezieht man jedoch die  $f$ -Werte durch Korrektur mit dem Faktor  $k = \frac{19000}{\bar{v}_{\max}}$  auf  $19000 \text{ cm}^{-1}$  so erhält man wiederum Werte ( $f_{\text{korr.}}$ ), die mit den bisher bestimmten Werten besser übereinstimmen. Der Bezugs Wert von  $19000 \text{ cm}^{-1}$  ist natürlich willkürlich. Man könnte ebenso auf den Farbstoff 23 ( $31500 \text{ cm}^{-1}$ ) beziehen, dessen angegebener  $f$ -Wert jedoch wahrscheinlich wegen Zersetzungskinetik des Farbstoffs zu klein ist.

### F. Schlußbetrachtungen

Es sei nochmals betont, daß bei der theoretischen Berechnung der Oszillatorenstärken die *Kuhnsche Näherung* für die Matrixelemente benutzt wurde, da diese die benötigten Eigenfunktionen der Elektronen in leicht integrierbarer Sinus-Form liefert, und daß die so berechneten Werte im Absolutwert nur zufällig mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, denn es werden Monomethinchinocyanine als reine Trimethine behandelt (d. h. die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung der aromatischen Ringe).

Bei Verbindungen mit gleicher Konfiguration und gleicher Kettenlänge zwischen den Heteroatomen hängen die  $f$ -Werte vor allem von der Lage der Absorptionsbande und von sterischen Effekten ab. Für den Vergleich von  $f$ -Werten hat man die Anregungsenergie und eventuelle Abweichungen der Struktur von der ebenen Anordnung zu berücksichtigen. Zur Behandlung der sterischen Effekte ist u. a. die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute geeignet. Bei Farbstoffen, deren ebene Struktur sterisch stark gehindert ist (20 bis 22), ist die Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber der bei ebenen Farbstoffen stark verringert<sup>13)</sup>. Darüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Ebenso sind wir mit Messungen von Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren von Farbstoffen und mit der Bestimmung von Dipolmomenten von Farbbasen mit verschiedener Konfiguration beschäftigt. Die Ergebnisse sollen ebenfalls an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Der *Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

Ein eingegangen am 30. März 1961 [A 140]

## Halogennitrate und ihre Reaktionen

### Zur Chemie der positiven Oxydationsstufen der Halogene

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dr. K. BRÄNDLE\*)

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

„Halogennitrate“ sind in alkoholischer Lösung und als Komplexverbindungen — vornehmlich mit Pyridin — bekannt. Es schien reizvoll, diese Nitrate in Substanz darzustellen und ihr Verhalten näher zu untersuchen. Die Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{NaO}_3$  gestattet es, das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  als Schlüsselsubstanz für alle weiteren Halogennitrate in präparativem Maßstab darzustellen. Seinem Verhalten nach ist es als „Chlornitrat“,  $\text{ClNO}_3$ , anzusprechen. Chlornitrat eignete sich vorzüglich zur Darstellung der anorganischen Acynitrate. Weiterhin konnten die Halogennitrate  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{BrO}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  dargestellt und ihre Reaktionen mit Halogeniden und Oxyden studiert werden. Eine experimentelle Bestätigung fanden die Arbeiten dadurch, daß die gewonnenen Halogennitrate mit Pyridin (und anderen N-Basen) in die entsprechenden, schon beschriebenen, Komplexverbindungen übergeführt werden konnten. Das Studium des  $\text{ClNO}_3$  erlaubte einen systematischen Vergleich der Stickstoff-Sauerstoff-Chlor-Verbindungen  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NO}_2\text{Cl}$  und  $\text{NO}_3\text{Cl}$ .

Vor wenigen Jahren konnte in dieser Zeitschrift über die anorganischen Acynitrate und Acylperchlorate berichtet werden<sup>1)</sup>. Diese Untersuchungen hatten bei der Beschäftigung mit dem Nitrylchlorid,  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , begonnen. Die an dieser Verbindung beobachtete „elektropositive“ Funktion des darin enthaltenen Chlors hat unser Interesse ganz allgemein auf jene Reaktionen gelenkt, die — außerhalb der Halogensauerstoffsäuren und ihrer Derivate, sowie der Interhalogenverbindungen — elektropositive Halogenfunktion erkennen lassen. Als Schlüsselsubstanz hat sich das „Chlornitrat“  $\text{ClNO}_3$  erwiesen, das uns einerseits eine Reihe von Kenntnissen über  $\text{Cl}^{+1}$  vermittelt, zum andern eine ganze Anzahl neuer, bisher unbekannter Verbindungen der andern Halogene in positiven Oxydationsstufen beschert hat.

Die Halogennitrate  $\text{ClNO}_3$ ,  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{JNO}_3$ ,  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  sind in Lösung — vor allem in Äthanol — bereits seit etwa 30 Jahren bekannt<sup>34ff.</sup>). Eine Isolierung war jedoch nur in Form von Komplexen mit organischen Stickstoffbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) möglich. Versuche,

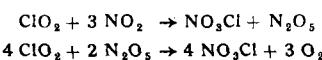
die Halogennitrate aus diesen Komplexen frei zu setzen — etwa mit Halogenwasserstoffen —, mußten, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch zwangsläufig einsetzende Sekundärreaktionen scheitern.

Nicht einzubeziehen in unsere Betrachtungen ist das den Halogennitraten formal analoge  $\text{NO}_3\text{F}$ , da hier auf Grund des ausgesprochen elektronegativen Charakters des Fluors und des gänzlich andersartigen Verhaltens der Verbindung nicht von einem „Fluornitrat“ gesprochen werden kann.

### I. Das Chlornitrat $\text{ClNO}_3$

#### a) Bildungsweise und präparative Darstellung

Über eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{NO}_3\text{Cl}$  haben erstmals Martin und Jacobsen<sup>2,3)</sup> berichtet. Die von ihnen als „Nitroxychlorid“ bezeichnete Substanz war bei der Reaktion von Chlordioxyd mit Oxyden des Stickstoffs in der Gasphase entstanden:



Zur gleichen Zeit waren wir ebenfalls zu dieser Verbindung gelangt, als wir systematisch Reaktionen des Dichlor-

\*) Über Acynitrate und Acylperchlorate VI. Mittelung. V. Mitteilung: Über die Bromnitrate  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{BrO}_2\text{NO}_3$ . Chem. Ber., im Druck.

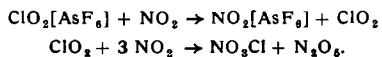
<sup>1)</sup> Angew. Chem. 67, 493 [1955].

<sup>2)</sup> H. Martin u. Th. Jacobsen, Angew. Chem. 67, 524 [1955].  
<sup>3)</sup> Th. Jacobsen, Dissert., Kiel 1955.

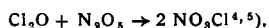
monoxyds,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , untersuchten<sup>4)</sup>. *Fink*<sup>5)</sup> hatte  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{AsF}_5$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCI}_3$  zusammengebracht und dabei ein unlösliches Additionsprodukt der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{O}\cdot\text{AsF}_5$  erhalten. Dieses gab bei  $-50$  bis  $-45^\circ\text{C}$  die Hälfte des darin enthaltenen Chlors ab, so daß eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{ClO}\cdot\text{AsF}_5$  zurückgeblieben sein mußte, ein Additionsprodukt also des von uns schon lange gesuchten Chloroxyds  $\text{ClO}$ . Wir hofften, das  $\text{AsF}_5$  abspalten zu können, indem wir einen Reaktionspartner zugaben, von dem wir annehmen konnten, daß er mit  $\text{AsF}_5$  bei möglichst tiefen, d. h. schonenden Temperaturen, leicht eine beständige Additionsverbindung bilden würde. Hierfür schien uns  $\text{NO}_2$  geeignet, aus dem *Aynsley, Peacock* und *Robinson*<sup>6)</sup> die Verbindung  $\text{NO}_2\cdot\text{AsF}_5$  hatten synthetisieren können. Tatsächlich wurde  $\text{NO}_2\cdot\text{AsF}_5$  erhalten; nebenher entstand aber nicht das erhoffte  $\text{ClO}$ , sondern es bildete sich eine Substanz, deren Analyse auf  $\text{NO}_3\text{Cl}$  wies und für die wir folgende — möglicherweise über das  $\text{ClO}$  nach  $\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3\text{Cl}$  verlaufende — Bildungsgleichung annehmen:



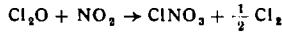
Ebenfalls hatten wir  $\text{NO}_3\text{Cl}$  in die Hand bekommen, als wir das von uns dargestellte  $\text{ClO}_2[\text{AsF}_6]$ <sup>7)</sup> mit  $\text{NO}_2$  umsetzen. Hierbei wurde neben  $\text{NO}_2[\text{AsF}_6]$  Chlordioxyd  $\text{ClO}_2$  gebildet, das sich mit dem im Überschuß vorhandenen  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}_3\text{Cl}$  umsetzte<sup>8)</sup>:



Alle diese Bildungsweisen waren nicht zur Darstellung des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  in größeren Mengen geeignet, wie wir sie zum Studium seines Verhaltens und zu Umsetzungen im präparativen Maßstab benötigten. Wir fanden ein solches Verfahren, mit dem mühevlos 30 ml  $\text{NO}_3\text{Cl}$  und mehr dargestellt werden konnten, in der Reaktion von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



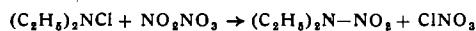
Nach dem Zusammenkondensieren der beiden Komponenten wurde langsam bis auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, worauf innerhalb weniger Stunden eine quantitative Ausbeute erreicht wurde. Anstelle des  $\text{N}_2\text{O}_5$  konnte auch  $\text{NO}_2$  herangezogen werden.



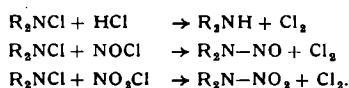
Hierbei mußte aber in Kauf genommen werden, daß sich das entstehende Chlor relativ schlecht von  $\text{NO}_3\text{Cl}$  abtrennen ließ.

Die beiden letzten Reaktionen sind gleichzeitig und unabhängig auch von *Martin* und Mitarbeitern<sup>3,8,9)</sup> untersucht worden.

Ein weiterer Weg zum  $\text{NO}_3\text{Cl}$  eröffnete sich, als anstelle des  $\text{Cl}_2\text{O}$  Dialkylchloramin,  $\text{R}_2\text{NCl}$ , zwischen  $-90$  und  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCI}_3$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach folgender Gleichung umgesetzt wurde<sup>10,11)</sup>:



Dieser glatt verlaufene Versuch regte uns zu weiteren Reaktionen mit den N-Chlor-aminen an:



<sup>4)</sup> M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 [1957].

<sup>5)</sup> W. Fink, Dissert., Univ. München 1956.

<sup>6)</sup> E. F. Aynsley, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, Chem. and Ind. 1951, 1117.

<sup>7)</sup> M. Schmeißer u. F. L. Ebenhöch, Angew. Chem. 66, 230 [1954].

<sup>8)</sup> W. Meise, Diplomarbeit, Kiel 1955; Dissert., Kiel 1957.

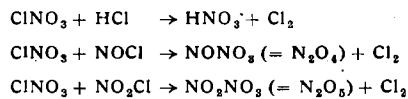
<sup>9)</sup> E. Engelmann, Diplomarbeit, Kiel 1956.

<sup>10)</sup> L. Taglinger, Dissert., Aachen 1959.

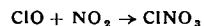
<sup>11)</sup> M. Schmeißer u. L. Taglinger, Chem. Ber., im Druck.

Diese Reaktionen können so erklärt werden, daß das funktionell elektropositive Chlor der Dialkylchloramine mit dem elektronegativen Chlor der Reaktionspartner zu elementarem Chlor zusammentritt.

In der gleichen Weise sind die von uns<sup>4)</sup> mit „ $\text{ClNO}_3$ “ ausgeführten analogen Umsetzungen zu deuten; das im  $\text{ClNO}_3$  enthaltene Chlor ist funktionell elektropositiv:



Den Mechanismus der  $\text{ClNO}_3$ -Bildung aus Cl- und N-Oxyden hat *Martin* kinetisch untersucht<sup>12)</sup>. Der unmittelbar zum  $\text{ClNO}_3$  führende Reaktionsschritt scheint danach in allen Fällen die sehr schnell verlaufende Radikalreaktion

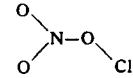


zu sein.

### b) Physikalische und chemische Eigenschaften des $\text{ClNO}_3$

Das Chlornitrat ist eine schwachgelbe Flüssigkeit, die in dünnen Schichten farblos erscheint. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-107^\circ\text{C}$ ; der Siedepunkt wurde durch Extrapolation zu  $+18^\circ\text{C}$  berechnet; Verdampfungswärme 7,3 Kcal; Troutonsche Konstante 25,1 Cl<sup>5,12)</sup>.

Zur Aufklärung der Struktur des  $\text{ClNO}_3$  wurde das IR-Spektrum herangezogen<sup>13)</sup>. Es zeigte sich, daß der Verbindung die Struktur



zukommt, wobei die  $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{Cl}$ -Gruppe mit Sicherheit, wahrscheinlich aber das gesamte Molekül eben gebaut ist.

Neben der Aussage über die Struktur ließ das Spektrum aber auch noch eine Aussage über den Bindungszustand bzw. die Polarisierung im Molekül zu. Die Verschiebung einiger Frequenzen nach kürzeren Wellenlängen — im Vergleich zu strukturell ähnlichen Verbindungen — erlaubt die Annahme eines teilweisen Bindungsausgleichs innerhalb der  $\text{O}_2\text{NO}$ -Gruppe, so daß von einer gewissen Tendenz zur Präformierung des Nitrat-Ions gesprochen werden kann.

Unsere aus den Reaktionsabläufen während der Darstellung, aus verschiedenen Umsetzungen sowie aus dem IR-Spektrum gewonnene Vorstellung, das  $\text{ClNO}_3$  als „Chlornitrat“ ansprechen zu dürfen, wurde weiterhin durch den Verlauf der Hydrolyse und Ammonolyse gestützt:

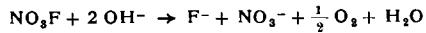
Die alkalische Hydrolyse<sup>12,14,15)</sup> führte erwartungsgemäß zur Bildung von Hypochlorit und Nitrat:



Dies steht im Einklang mit dem Hydrolyseverlauf beim Nitrylchlorid<sup>16)</sup>



unterscheidet sich aber wesentlich von dem des  $\text{NO}_3\text{F}$ , wobei Fluorid, Nitrat und Sauerstoff gebildet wird<sup>17)</sup>:



Bei der Hydrolyse des  $\text{ClNO}_3$  mit Wasser ist eine Stabilisierung des Hypochlorits nicht mehr möglich. Die primär nach



<sup>12)</sup> H. Martin, Angew. Chem. 70, 97 [1958].

<sup>13)</sup> K. Brändle, M. Schmeißer u. W. Lüttke, Chem. Ber. 93, 2300 [1960].

<sup>14)</sup> K. Brändle, Dissert., Aachen 1958.

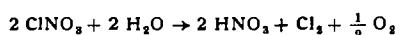
<sup>15)</sup> S. Kolbe, Dissert., Aachen 1960.

<sup>16)</sup> M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem. 255, 33 [1947].

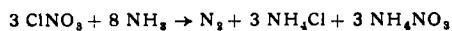
<sup>17)</sup> G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 56, 2635 [1934]; O. Ruff u. W. Kwasnik, Angew. Chem. 48, 238 [1935].

entstehende unterchlorige Säure zerfällt vielmehr z. T. in Wasser und  $\text{Cl}_2\text{O}$ :  $2 \text{HClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

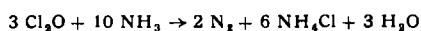
Durch Zerfall des  $\text{Cl}_2\text{O}$  sowie durch Disproportionierungs- und Zerfallsreaktionen der unterchlorigen Säure entstehen schließlich Chlor und Sauerstoff, so daß die summarische Hydrolysegleichung in folgender Weise formuliert werden kann:



Die Ammonolyse<sup>15)</sup> ergab Stickstoff neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :



Je nach der angewandten Menge Ammoniak können Chloramin bzw. Chlorstickstoff als Zwischenprodukte gefaßt werden. Dieser Befund steht im Einklang mit der Ammonolyse des  $\text{Cl}_2\text{O}$ , die über  $\text{NH}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{NCl}_3$ <sup>16)</sup> schließlich zur Bildung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  geführt hat<sup>18)</sup>:



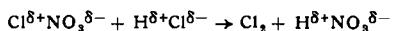
Die spektroskopischen Befunde, die Ergebnisse der Hydrolyse und Ammonolyse sowie die noch zu besprechenden Reaktionen rechtfertigen es, dem  $\text{ClNO}_3$  die Reaktionsform



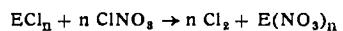
zuzuschreiben, wenngleich nicht übersehen werden darf, daß die Verbindung, die praktisch keine Eigenleitfähigkeit besitzt, weitgehend homöopolar gebaut ist. Die Bezeichnung „Chlornitrat“ kennzeichnet aber dessen Reaktionsweisen und seine Analogie zu den mehr salzartigen Nitraten des Broms und Jods und schafft andererseits eine deutliche Unterscheidung gegenüber dem Nitroxyfluorid  $\text{NO}_3\text{F}$  mit seinem negativ polarisierten Fluor.

### c) Reaktionen des $\text{ClNO}_3$ mit Chloriden und Bromiden<sup>4,14,19)</sup>

Die geschilderte Reaktion des  $\text{ClNO}_3$  mit  $\text{HCl}$ , die zu elementarem Chlor und Salpetersäure geführt hat:

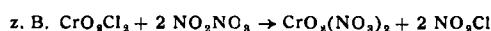


kann allgemein zur Darstellung von anorganischen Acylnitraten — ausgehend von geeigneten Chloriden bzw. Acylchloriden — herangezogen werden:

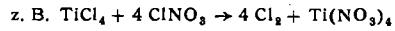


$\text{EO}_x\text{Cl}_{n-2x} + (n-2x) \text{ClNO}_3 \rightarrow (n-2x) \text{Cl}_2 + \text{EO}_x(\text{NO}_3)_{n-2x}$   
( $n$  = Gruppennummer bzw. Wertigkeit des Elements E;  $x = 0, 1, 2$ )

Die Klasse der anorganischen Acylnitrate ist erst vor einigen Jahren durch Einwirkung von Distickstoff-pentoxyd auf Acylchloride (z. B.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  u. a. m.) oder Säureanhydride (z. B.  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) zugänglich geworden<sup>1, 20)</sup>.



Besser als durch dieses Verfahren können alle genannten Acylnitrate ( $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ ) aus den entsprechenden Chloriden und  $\text{ClNO}_3$  erhalten werden<sup>19, 21)</sup>:



<sup>18)</sup> R. Schwarz u. H. Striebich, Z. anorg. allg. Chem. 224, 29 [1935].

<sup>19)</sup> M. Schmeißer u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 781 [1957].

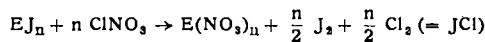
<sup>20)</sup> M. Schmeißer u. D. Lützow, ebenda 66, 230 [1954].

<sup>21)</sup> M. Schmeißer u. K. Brändle, unveröffentl.

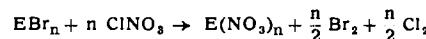
Der Grund hierfür liegt darin, daß das Arbeiten mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  wegen der Heterogenität der Reaktionen relativ hohe Temperaturen (Zimmertemperatur) erfordert. Der niedrige Schmelzpunkt des Chlornitrats ( $-107^\circ\text{C}$ ) erlaubt dessen Einwirkung auf die Chloride in flüssiger Form bei etwa  $-78^\circ\text{C}$ , bei Temperaturen also, bei denen auch zersetzbare Acylnitrate größere Existenzchancen haben.

Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß das bei der Reaktion entstehende Chlor — ebenso wie etwa unverbrauchtes  $\text{ClNO}_3$  — mühelos bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden kann.

Grundsätzlich setzen sich Bromide und Jodide ebenso wie die Chloride mit  $\text{ClNO}_3$  um. Es gilt jedoch zu bedenken, daß das nach:



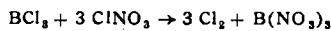
entstehende  $\text{JCl}$  sich mit  $\text{ClNO}_3$ , wie weiter unten gezeigt werden wird, zu bisweilen schwer abtrennbarem  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  umsetzt. Unbedenklich können dagegen Bromide verwendet werden, da hierbei zwar analog Brom und Chlor nebeneinander entstehen:



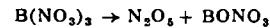
diese aber bei den angewandten Temperaturen nur bei Belichten mit UV-Licht zu  $\text{BrCl}$  reagieren (das dann allerdings seinerseits mit  $\text{ClNO}_3$  Bromnitrat  $\text{BrNO}_3$  liefert).

Abgesehen von den bereits erwähnten Chloriden  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  reagieren auch  $\text{BCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{ClNO}_3$  unter Bildung wasserfreier Nitrate dieser Elemente.

Bei früheren Versuchen zur Darstellung eines Bornitrat waren  $\text{BCl}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $25^\circ\text{C}$  umgesetzt worden<sup>1, 22)</sup>; hierbei konnte nur  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Endprodukt erhalten werden.  $\text{ClNO}_3$  aber reagiert mit  $\text{BCl}_3$  — und auch mit  $\text{BBr}_3$  — bereits bei  $-78^\circ\text{C}$



und zwar primär unter Bildung von Bornitrat, das jedoch bei der Darstellungstemperatur bereits  $\text{N}_2\text{O}_5$  abspaltet und in eine Substanz der analytischen Zusammensetzung  $\text{BONO}_3$  übergeht:



Überschüssige Ausgangsprodukte und das gebildete  $\text{N}_2\text{O}_5$  können durch Auswaschen mit  $\text{CFCl}_3$  (bis ca.  $-80^\circ\text{C}$ ) entfernt werden<sup>23)</sup>.

Die Eigenschaften des  $\text{BONO}_3$  werden z. Zt. näher untersucht.

Wasserfreies Aluminiumtrinitrat wurde hingegen in Substanz erhalten<sup>24)</sup>. Mit Aluminiumtrichlorid und  $\text{ClNO}_3$  tritt nur teilweise Reaktion ein. Mit  $\text{AlBr}_3$  und in flüssigem Brom als Reaktionsmedium fällt jedoch unterhalb  $-7^\circ\text{C}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  als feste weiße Substanz an. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur noch beständig.



Im Hochvakuum läßt sie sich oberhalb Zimmertemperatur — allerdings unter partieller Zersetzung — sublimieren. Mit feuchter Luft bildet sich das durch Röntgendiagramm nachweisbare Hydrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .

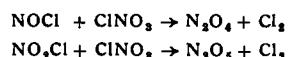
Die Darstellung eines Siliciumtetranitrats aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{ClNO}_3$  gelang ebensowenig, wie aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>1, 22)</sup>.

<sup>22)</sup> D. Lützow, Dissert., Univers. München 1955.

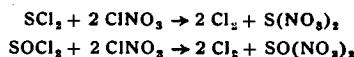
<sup>23)</sup> F. Aubke, unveröffentl.

<sup>24)</sup> F. Aubke, Diplomarbeit Aachen 1960.

Die Säurechloride des Stickstoffs —  $\text{NOCl}$  und  $\text{NO}_2\text{Cl}$  — ergeben, wie eingangs erwähnt, bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{ClNO}_3$  glatt  $\text{N}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Reaktionen mit den Schwefelchloriden  $\text{SCl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  lassen sich — rein formal analog zu den vorher beschriebenen Versuchen — primär nach folgenden Gleichungen formulieren:



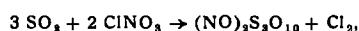
Allerdings sind anschließende Redoxreaktionen der entstandenen Produkte zu erwarten, so daß sich im Endeffekt — analog den Reaktionen von N-Oxyden mit S-Oxyden — Nitrosyl- bzw. Nitrylpolsulfate bilden müssen. Tatsächlich wurden diese Produkte, z. B.  $(\text{NO})_2\text{S}_8\text{O}_{10}$  und  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_8\text{O}_{10}$  als Endprodukte der angeführten Reaktionen gefaßt.

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  reagierte überhaupt nicht mit Chlornitrat.

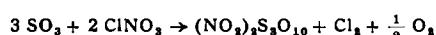
#### d) Reaktionen des $\text{ClNO}_3$ mit Oxyden

Es lag nahe, den Einblick in die Chemie der Stickstoff-Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen durch das Studium des Verhaltens von  $\text{ClNO}_3$  gegenüber Schwefeloxiden, wie  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  zu vertiefen.

$\text{SO}_2$  reagiert bei  $-20^\circ\text{C}$  summarisch nach der Gleichung

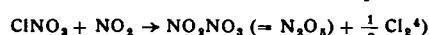


während  $\text{SO}_3$  nach



Nitrylsulfat als Endprodukt ergibt.

Die Stickstoffoxyde  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  gehen „Verdrängungsreaktionen“ ein, indem jeweils Chlor in Freiheit gesetzt wird.



#### e) Polarisierung der Stickstoffoxychloride

Unsere Kenntnisse über die Reaktionen der Stickstoffoxychloride zeigen, daß vom  $\text{NOCl}$  über das  $\text{NO}_2\text{Cl}$  zum  $\text{ClNO}_3$  eine Umkehr der Polarisierung eintritt — wobei sich diese „Polarisierung“ selbstverständlich nur auf den Zustand während der Reaktion in Gegenwart eines Partners bezieht, da alle drei Verbindungen in Substanz weitgehend homöopolar sind.

Im Nitrosylchlorid liegt eindeutig ein Chlorid vor, dessen Polarisierung nach  $\text{NO}^{8+}\text{Cl}^{8-}$  sich sowohl in der Hydrolyse und Ammonolyse, als auch bei der Komplexbildung (z. B.  $\text{NO}[\text{AlCl}_4]$ ,  $(\text{NO})_2[\text{TiCl}_6]$ ,  $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$ ) äußert. Ausschlaggebend dafür ist das sehr stabile Nitrosyl-Kation  $\text{NO}^+$ .

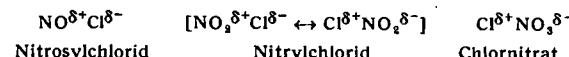
Anders liegen die Verhältnisse beim Nitrylchlorid. Bei Komplexbildungsreaktionen mit geeigneten Chloriden zeigt sich der Charakter eines  $\text{NO}_2^{8+}\text{Cl}^{8-}$  (zum Beispiel  $\text{NO}_2[\text{SbCl}_6]^{25})$ ). In einer Anzahl von Reaktionen<sup>16</sup>) konnte jedoch der elektropositive Charakter des Chlors im Sinne eines  $\text{Cl}^{8+}\text{NO}_2^{8-}$  festgestellt werden. Hier sind also — mindestens — zwei Reaktionsformen nebeneinander möglich.

Beim Chlornitrat wird die „Polarisierung“ vollends zugunsten des  $\text{Cl}^{8+}$  verschoben: Eine Reaktionsform  $\text{NO}_2^{8+}\text{Cl}^{8-}$  ist kaum denkbar, wohl aber ist das 3-fach

<sup>16)</sup> F. Seel, J. Nogradi u. R. Posse, Z. anorg. allg. Chem. 269, 197 [1952].

mesomeriestabilisierte  $\text{NO}_3^-$ -Ion ein dem  $\text{Cl}^{8+}$  adäquater Partner. Diese Reaktionsform ist, wie aus dem IR-Spektrum zu entnehmen war, im Molekül in gewisser Weise schon vorgebildet.

Somit kann folgende Reihe aufgestellt werden:



Sie klärt recht befriedigend die experimentell gewonnenen Vorstellungen von der besonderen Stabilität des  $\text{NOCl}$  einerseits und des  $\text{ClNO}_3$  andererseits und stellt das uneinheitlich reagierende und daher weniger stabil erscheinende  $\text{NO}_2\text{Cl}$  in eine verständliche Relation zu den beiden anderen N—O—Cl-Verbindungen.

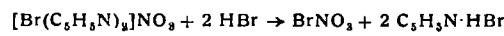
## II. Die Bromnitrate<sup>19, 11, 26)</sup>

Die Darstellung von Bromnitraten reizte uns ganz besonders, weil Brom-Verbindungen oft wesentlich schwerer zugänglich sind als die analogen Chlor- und Jod-Verbindungen und deshalb — chronologisch betrachtet — viel später dargestellt worden sind als diese (z. B. Bromoxyde, Brom-Stickstoff-Verbindungen).

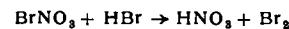
#### a) Darstellung von $\text{BrNO}_3$ , $\text{Br}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{BrO}_2\text{NO}_3$

##### 1. Bromnitrat $\text{BrNO}_3$

Bisher war lediglich ein  $\text{BrNO}_3$  in Form alkoholischer Lösungen bekannt, aus denen durch Fällung mit Pyridin eine Komplexverbindung  $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$  gewonnen werden konnte (vgl. Kap. IV). Hieraus  $\text{BrNO}_3$  durch Reaktion mit  $\text{HBr}$  nach

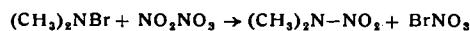


freizusetzen, mußte scheitern, weil analog der Reaktion beim Chlornitrat das freigesetzte  $\text{BrNO}_3$  sofort mit weiterem Bromwasserstoff reagieren mußte:



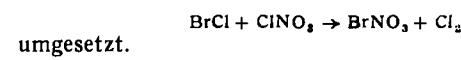
Die zur Darstellung des Chlornitrats so gut geeignete Methode der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  konnte nicht auf das  $\text{Br}_2\text{O}$  übertragen werden, da dieses bis heute nicht im präparativem Maßstab zugänglich ist.

Eine Analogie zum Chlor bot sich aber in der Umsetzung von Dialkyl-N-bromaminen mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei  $-50^\circ\text{C}$  setzt sich in  $\text{CFCl}_3$ -Lösungen z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$  in folgender Weise um:



Diese Methode liefert zwar kein reines Produkt. Sie gab uns aber einen Hinweis auf die Existenz des  $\text{BrNO}_3$ , so daß es lohnend schien, andere Wege zu seiner Darstellung zu suchen.

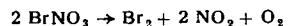
Als eindeutig geeignetes Ausgangsmaterial bot sich das Bromchlorid,  $\text{BrCl}$ , an. Voraussetzung für die entsprechende Umsetzung war dessen Isolierung in reiner Form. In Anlehnung an eine Arbeit von Popov und Mannion<sup>27)</sup>, die festgestellt hatten, daß sich das Gleichgewicht zwischen Brom, Chlor und  $\text{BrCl}$  beim Belichten mit UV-Licht schneller einstellt, wurde  $\text{BrCl}$  aus den Komponenten bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer Lösung von  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  unter Bestrahlung dargestellt und bei  $-70^\circ\text{C}$  ohne Lösungsmittel mit  $\text{ClNO}_3$  nach



<sup>19)</sup> M. Schmeißer u. L. Taglinger, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

<sup>27)</sup> A. J. Popov u. J. J. Mannion, J. Amer. chem. Soc. 74, 222 [1952].

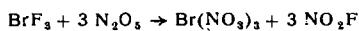
$\text{BrNO}_3$  ist eine flüchtige, gelbe Substanz, die bei  $-42^\circ\text{C}$  zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und sich bei etwa  $0^\circ\text{C}$  nach



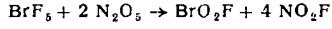
zersetzt.  $\text{BrNO}_3$  ist in  $\text{CFCl}_3$  löslich und destilliert bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum mit diesem zusammen als Lösung über.

## 2. Bromtrinitrat $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$

$\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  kann quantitativ aus  $\text{BrF}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{CFCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden:



$\text{BrF}_3$  dagegen gibt mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  kein Bromnitrat, sondern Bromylfluorid:

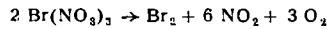


Von der Möglichkeit,  $\text{BrF}_3$  mit wasserfreier Salpetersäure nach



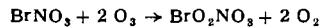
darzustellen, konnte kein Gebrauch gemacht werden, da bei der höchstmöglichen Temperatur, bei der im Vakuum noch keine Zersetzung eintritt – etwa  $-30^\circ\text{C}$  – weder die im Überschuss anzuwendende Salpetersäure, noch der entstandene Fluorwasserstoff quantitativ entfernt werden konnten.

Bromtrinitrat ist eine farblose bis schwach gelbe, feste Substanz, die in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CFCl}_3$  löslich ist. Bei  $+48^\circ\text{C}$  schmilzt sie unter Zersetzung; bei  $150^\circ\text{C}$  verläuft die thermische Zersetzung nach der Gleichung:

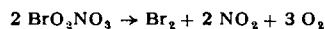


## 3. Bromylnitrat $\text{BrO}_2\text{NO}_3$

Die Verbindung kann durch Umsetzung des im  $\text{CFCl}_3$  gelösten  $\text{BrNO}_3$  mit Ozon nach der von Schmeißer und Joerger<sup>28)</sup> beschriebenen Methode der „Tieftemperaturozonierung“ bei  $-78^\circ\text{C}$  gewonnen werden:

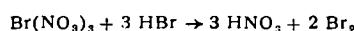


Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum liegt das reine Bromylnitrat vor. Es ist fest, orangegelb und unbeständig. Es zersetzt sich wie folgt:

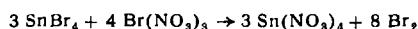


### b) Reaktionen der Bromnitrate

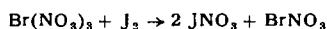
Mit  $\text{HBr}$  reagierten Bromnitrate so, wie Chlornitrat mit  $\text{HCl}$  bzw. Chloriden:



Zinntetrabromid liefert bei  $-40^\circ\text{C}$  mit  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  das bei  $+40^\circ\text{C}$  im Vakuum sublimierende farblose Zinntetrabromid:

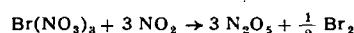


Mit elementarem Jod entstanden bei  $-50^\circ\text{C}$  nebeneinander die Mononitrate des Jods und Broms:



mit elementarem Brom dagegen geht  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  keine Reaktion ein.

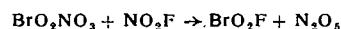
Eine weitere Parallele zum Chlornitrat zeigt sich in der Reaktion gegenüber  $\text{NO}_2$ :



In interessanter Reaktion – die auch als Bestätigung der Zusammensetzung der Verbindung aufgefaßt werden kann – setzt sich  $\text{BrO}_2\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}_2\text{F}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  um. Es entsteht

<sup>28)</sup> M. Schmeißer u. K. Joerger, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

das von uns<sup>29)</sup> bereits auf verschiedenen anderen Wegen dargestellte Bromylfluorid:



Die Reaktion ist irreversibel; es gelang demzufolge nicht, aus  $\text{BrO}_2\text{F}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  Bromylnitrat zu erhalten.

## III. Die Jodnitrate<sup>14,19)</sup>

Die ersten Arbeiten über Jodnitrat-Verbindungen von Millon, von Berzelius und von Kämmerer reichen in die Mitte des vergangenen Jahrhunderts zurück. Später diskutierte Kappeler<sup>30)</sup> ein „Jodi-nitrat“, das durch die Behandlung von Jod mit wasserfreier Salpetersäure entstanden sein sollte. Kikindai<sup>31)</sup> kam 1954 bei Überprüfung dieser Angaben zu dem Schluß, daß sich bei dieser Reaktion ein basisches Jodnitrat,  $\text{JONO}_3$ , gebildet haben mußte. G. Fouque<sup>32)</sup> hat eine Lösung von Jod in flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  umgesetzt und beim Eindampfen dieser Lösung unterhalb von  $+45^\circ\text{C}$  angeblich ein Jod(III)-nitrat erhalten. Hierbei dürfte es sich ebenfalls um ein basisches Nitrat gehandelt haben, da  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  nach unseren Erkenntnissen bei derartigen Temperaturen nicht mehr beständig ist.

### a) Darstellung von Jodtrinitrat $\text{J}(\text{NO}_3)_3$

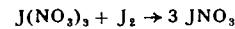
Aus  $\text{JCl}_3$  und Chlornitrat konnten wir bei  $-30$  bis  $-10^\circ\text{C}$  gemäß



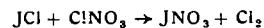
in langsamer Reaktion das Jod(III)-nitrat als gelbes, hydrolyseempfindliches Pulver darstellen, das sich oberhalb  $0^\circ\text{C}$  unter  $\text{NO}_2\text{F}$ -Abgabe zersetzt. Es löst sich in Äthylalkohol, mit dem es allerdings alsbald unter Bildung von Acetaldehyd reagiert; mit Nitrobenzol tritt sofort Reaktion ein, während Äther und Benzol entflammt werden.

### b) Darstellung von Jodmononitrat $\text{JNO}_3$

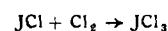
Wenn  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{CFCl}_3$  mit Jod unterhalb  $0^\circ\text{C}$  zusammengebracht wird, entsteht glatt Jodmononitrat:



Es hätte nahegelegen, zur Bildung von  $\text{JNO}_3$  gleich von  $\text{JCl}$  und  $\text{CINO}_3$  auszugehen:

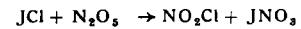
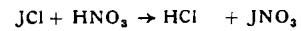


Es zeigte sich jedoch, daß das freigesetzte Chlor sofort weiteres  $\text{JCl}$  zu  $\text{JCl}_3$  oxydiert:



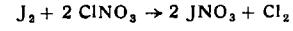
das seinerseits mit  $\text{CINO}_3$  das  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  liefert, so daß man stets ein Gemisch von  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  erhält. Durch Zugabe von Jod kann dieses  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  selbstverständlich gemäß obiger Gleichung zu  $\text{JNO}_3$  reduziert werden.

Die Reaktion von  $\text{JCl}$  mit  $\text{HNO}_3$  liefert  $\text{JNO}_3$ , ebenso wie die – allerdings unvollständig verlaufende – Umsetzung von  $\text{JCl}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Als Bildungs- (nicht jedoch Darstellungs-)reaktionen für  $\text{JNO}_3$  und auch  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  erweisen sich die Einwirkung von  $\text{CINO}_3$  auf Jod sowie auf Jodwasserstoff:

An die Primärreaktion



schließen sich durch Einwirkung des gebildeten Chlors auf weiteres Jod die Bildung von  $\text{JCl}$  und damit die von  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_3$  an. Die Reaktion von  $\text{HJ}$  mit  $\text{CINO}_3$  verläuft

<sup>29)</sup> M. Schmeißer u. E. Pammer, Angew. Chem. 71, 781 [1957].

<sup>30)</sup> H. Kappeler, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3496 [1911].

<sup>31)</sup> T. Kikindai, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 238, 1229 [1954].

<sup>32)</sup> G. Fouque, Bull. Soc. chim. [4] 15, 777 [1914].

sehr heftig. Sie kann gemäßigt werden, wenn bei  $-90^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  gearbeitet wird. Offensichtlich ist die erste Reaktion:

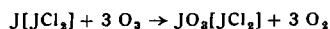


Sie hat naturgemäß die Bildung von  $\text{JCl}$  und damit ebenfalls die von  $\text{JNO}_3$  und  $\text{J}(\text{NO}_3)_2$  zur Folge.

$\text{JNO}_3$  ist eine gelbe, sehr hydrolyseempfindliche, feste Substanz, die sich zwischen  $-5^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  zu zersetzen beginnt.

### c) Die Verbindung $\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$

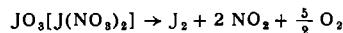
Schließlich sei noch eine weitere Jodnitrat-Verbindung erwähnt, die erhalten wurde, als Jodchlorid  $\text{JCl}$  der „Tief-temperatuozonisierung“<sup>28)</sup> bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  unterworfen wurde und dann das gemäß



entstandene, sehr temperaturunbeständige orangegelbe  $\text{JO}_3[\text{JCl}_2]$  zwischen  $-80^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  mit Chlornitrat zusammengebracht wurde<sup>33)</sup>:



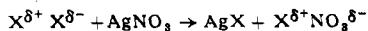
$\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$  bot sich als blaßgelbe, beständige, feste Substanz dar, die sich bei  $+10^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  in  $\text{J}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  zersetze. Bei höheren Temperaturen konnte die folgende Zersetzungsgleichung experimentell bewiesen werden:



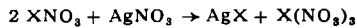
Die angenommenen Strukturen für  $\text{JO}_3[\text{JCl}_2]$  und  $\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$  bedürfen noch der Untermauerung durch physikalische Methoden.

## IV. Alkoholische Lösungen sowie Basen-Komplexverbindungen der Halogenitrate

Wie schon mehrfach angeführt wurde, waren die Nitrat-Verbindungen des Chlors, Broms und Jods schon seit langerer Zeit in Form alkoholischer Lösungen bekannt. Die Darstellung derartiger Lösungen gelang unter Ausnutzung der „Dissoziation“ der Halogene in polaren Lösungsmitteln zu Halogenkation und -anion und Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ , wobei Silberhalogenid ausfällt und Lösungen der Halogenitrate erhalten werden<sup>34-40)</sup>:



Nach *Uschakov*<sup>37, 39)</sup> sowie *Kikindai* und Mitarb.<sup>41)</sup> liegen in den Lösungen der Brom- und Jodnitrate auch noch die Trinitrate vor, die aus den Mononitraten durch Sekundärreaktion mit  $\text{AgNO}_3$  nach



entstehen und mit Brom oder Jod wieder in die Mononitrate zurückverwandelt werden können.

<sup>33)</sup> K. Joerger, Dissert., Aachen 1960.

<sup>34)</sup> M. J. Uschakov, J. allg. Chem. (russ.) 1 (63), 1258 [1931].

<sup>35)</sup> H. Carlsohn, Habilitation Leipzig 1932.

<sup>36)</sup> L. Birckenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1420 [1934].

<sup>37)</sup> M. J. Uschakov, J. allg. Chem. (russ.) 4 (66), 194 [1934].

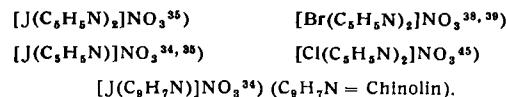
<sup>38)</sup> H. Carlsohn, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2209 [1935].

<sup>39)</sup> M. J. Uschakov u. W. O. Tschistow, ebenda 68, 824 [1935].

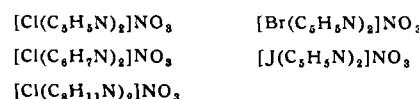
<sup>40)</sup> M. J. Uschakov, W. O. Tschistow u. M. A. Schloßberg, J. allg. Chem. (russ.) 5 (67), 1391 [1935].

In neuerer Zeit fanden *Kikindai* und Mitarb.<sup>41-43)</sup>, daß sich  $\text{Br}^+$  und  $\text{J}^+$  am Kationenaustauscher fixieren und wieder auswaschen lassen.

Bei der Elektrolyse alkoholischer  $\text{JNO}_3$ -Lösungen wird Jod kathodisch abgeschieden<sup>35, 44)</sup>. Aus solchen Lösungen konnten die Halogenitrate nur in Form von Pyridin-Komplexverbindungen isoliert werden. Es sind dies die Verbindungen



Es war für uns eine schöne Bestätigung unserer Arbeiten, daß es gelang, die Halogenitrate bei Zugabe von Pyridin in Lösung von  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CFCl}_3$  in die Komplexverbindungen zu überführen und die Identität dieser auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen sicherzustellen. Darüber hinaus konnten analoge Komplexverbindungen mit Picolin  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  und Collidin  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  dargestellt werden<sup>4, 11, 14, 19)</sup>:



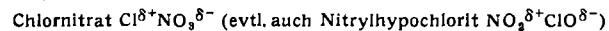
Auch mit Trimethylamin wurden Anlagerungsverbindungen erhalten:  $\text{ClNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>14)</sup>,  $\text{BrNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>11)</sup>.

## V. In Substanz dargestellte Halogenitrat-Verbindungen

Oxidationsstufe	Chlor	Brom	Jod
+ 1	$\text{ClNO}_3$	$\text{BrNO}_3$	$\text{JNO}_3$ $[\text{JO}_3][\text{J}(\text{NO}_3)_2]$
+ 3	—	$\text{Br}(\text{NO}_3)_3$	$\text{J}(\text{NO}_3)_3$
+ 5	—	$\text{BrO}_2\text{NO}_3$	—

Chlornitrat  $\text{ClNO}_3$  und Brommononitrat  $\text{BrNO}_3$  sind als weitgehend homöopolar gebaute Verbindungen zu betrachten — was auch in ihrer Flüchtigkeit zum Ausdruck kommt — während die übrigen einen mehr ionischen Aufbau zeigen.

Das Verhalten des Chlornitrats als der „Schlüsselsubstanz“ auf dem Gebiet der Halogenitrate kann wahlweise mit den Reaktionsformen



sowie als Addukt seiner beiden Bildungskomponenten  $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  erklärt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die großzügige materielle und personelle Unterstützung unserer Arbeiten zu herzlichem Dank verpflichtet. Allen beteiligten Mitarbeitern gilt Dank und Anerkennung für die z. T. mit sehr großen experimentellen Schwierigkeiten verbundenen Leistungen.

Eingegangen am 5./6. April 1961 [A 137]

<sup>41)</sup> H. Brusset u. T. Kikindai, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 1840 [1951].

<sup>42)</sup> T. Kikindai, Bull. Soc. chim. [5] 18, 799 [1951].

<sup>43)</sup> T. Kikindai u. M. Cassel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 1110 [1951].

<sup>44)</sup> Ya. A. Fialkov u. K. Ya. Kaganskaja, J. allg. Chem. (russ.) 14, 3 [1944].

<sup>45)</sup> M. J. Uschakov u. W. O. Tschistow, ebenda 7, (69) 253 [1937].