

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

F. Schlußbetrachtungen

Es sei nochmals betont, daß bei der theoretischen Berechnung der Oszillatorenstärken die Kuhn'sche 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 verringert¹³⁾. 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.

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 Cl_2O mit N_2O_5 gestattet es, das NO_2Cl als Schlüsselsubstanz für alle weiteren Halogennitrate in präparativem Maßstab darzustellen. Seinem Verhalten nach ist es als „Chlornitrat“, ClNO_3 , anzusprechen. Chlornitrat eignete sich vorzüglich zur Darstellung der anorganischen Acylnitrate. Weiterhin konnten die Halogennitrate BrNO_3 , $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$, BrO_2NO_3 , 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 ClNO_3 erlaubte einen systematischen Vergleich der Stickstoff-Sauerstoff-Chlor-Verbindungen NOCl , NO_2Cl und NO_3Cl .

Vor wenigen Jahren konnte in dieser Zeitschrift über die anorganischen Acylnitrate und Acylperchlorate berichtet werden¹⁾. Diese Untersuchungen hatten bei der Beschäftigung mit dem Nitrylchlorid, NO_2Cl , 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“ ClNO_3 erwiesen, das uns einerseits eine Reihe von Kenntnissen über Cl^{+1} vermittelt, zum andern eine ganze Anzahl neuer, bisher unbekannter Verbindungen der andern Halogene in positiven Oxydationsstufen beschert hat.

Die Halogennitrate ClNO_3 , BrNO_3 , $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$, JNO_3 , $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ sind in Lösung — vor allem in Äthanol — bereits seit etwa 30 Jahren bekannt^{2,3)}. Eine Isolierung war jedoch nur in Form von Komplexen mit organischen Stickstoffbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) möglich. Versuche,

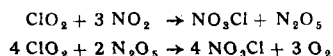
die Halogennitrate aus diesen Komplexen frei zu setzen — etwa mit Halogenwasserstoffen —, mußten, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch zwangsläufig einsetzende Sekundärreaktionen scheitern.

Nicht einzubeziehen in unsere Betrachtungen ist das den Halogennitrat formal analoge NO_2F , 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 ClNO_3

a) Bildungsweise und präparative Darstellung

Über eine Verbindung der Zusammensetzung NO_3Cl haben erstmals Martin und Jacobsen^{2,3)} berichtet. Die von ihnen als „Nitroxylchlorid“ bezeichnete Substanz war bei der Reaktion von Chlordioxid mit Oxyden des Stickstoffs in der Gasphase entstanden:



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

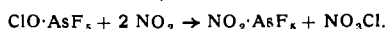
*) Über Acylnitrate und Acylperchlorate VI. Mitteilung. V. Mitteilung: Über die Bromnitrate BrNO_3 , $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ und BrO_2NO_3 . Chem. Ber., im Druck.

1) Angew. Chem. 67, 493 [1955].

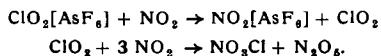
2) H. Martin u. Th. Jacobsen, Angew. Chem. 67, 524 [1955].

3) Th. Jacobsen, Dissert., Kiel 1955.

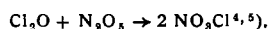
monoxyds, Cl_2O , untersuchten⁴⁾. Fink⁵⁾ hatte Cl_2O mit AsF_5 bei -78°C in CFCl_3 zusammengebracht und dabei ein unlösliches Additionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{AsF}_5$ erhalten. Dieses gab bei -50 bis -45°C die Hälfte des darin enthaltenen Chlors ab, so daß eine Substanz der Zusammensetzung $\text{ClO} \cdot \text{AsF}_5$ zurückgeblieben sein mußte, ein Additionsprodukt also des von uns schon lange gesuchten Chloroxyds ClO . Wir hofften, das AsF_5 abspalten zu können, indem wir einen Reaktionspartner zugeben, von dem wir annehmen konnten, daß er mit AsF_5 bei möglichst tiefen, d. h. schonenden Temperaturen, leicht eine beständige Additionsverbindung bilden würde. Hierfür schien uns NO_2 geeignet, aus dem Aynsley, Peacock und Robinson⁶⁾ 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 ClO , sondern es bildete sich eine Substanz, deren Analyse auf NO_3Cl wies und für die wir folgende — möglicherweise über das ClO nach $\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3\text{Cl}$ verlaufende — Bildungsgleichung annehmen:



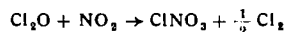
Ebenfalls hatten wir NO_3Cl in die Hand bekommen, als wir das von uns dargestellte $\text{ClO}_2[\text{AsF}_6]^{7)}$ mit NO_2 umsetzten. Hierbei wurde neben $\text{NO}_2[\text{AsF}_6]$ Chlordioxyd ClO_2 gebildet, das sich mit dem im Überschuß vorhandenen NO_2 zu NO_3Cl umsetzte⁴⁾:



Alle diese Bildungsweisen waren nicht zur Darstellung des NO_3Cl 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 mühelos 30 ml NO_3Cl und mehr dargestellt werden konnten, in der Reaktion von Cl_2O mit N_2O_5 :



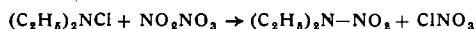
Nach dem Zusammenkondensieren der beiden Komponenten wurde langsam bis auf 0°C erwärmt, worauf innerhalb weniger Stunden eine quantitative Ausbeute erreicht wurde. Anstelle des N_2O_5 konnte auch NO_2 herangezogen werden.



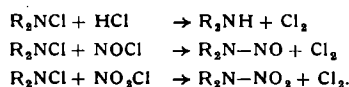
Hierbei mußte aber in Kauf genommen werden, daß sich das entstehende Chlor relativ schlecht von NO_3Cl abtrennen ließ.

Die beiden letzten Reaktionen sind gleichzeitig und unabhängig auch von Martin und Mitarbeitern^{3, 8, 9)} untersucht worden.

Ein weiterer Weg zum NO_3Cl eröffnete sich, als anstelle des Cl_2O Dialkylchloramin, R_2NCl , zwischen -90 und 0°C in CFCl_3 mit N_2O_5 nach folgender Gleichung umgesetzt wurde^{10, 11)}:



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



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

⁵⁾ W. Fink, Dissert., Univ. München 1956.

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

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

⁸⁾ W. Meise, Diplomarbeit, Kiel 1955; Dissert., Kiel 1957.

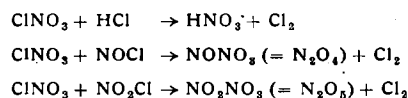
⁹⁾ E. Engelmann, Diplomarbeit, Kiel 1956.

¹⁰⁾ L. Taglinger, Dissert., Aachen 1959.

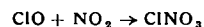
¹¹⁾ M. Schmeißer u. L. Taglinger, Chem. Ber., im Druck.

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 uns⁴⁾ mit „ ClNO_2 “ ausgeführten analogen Umsetzungen zu deuten; das im ClNO_2 enthaltene Chlor ist funktionell elektropositiv:



Den Mechanismus der ClNO_2 -Bildung aus Cl- und N-Oxyden hat Martin kinetisch untersucht¹²⁾. Der unmittelbar zum ClNO_2 führende Reaktionsschritt scheint danach in allen Fällen die sehr schnell verlaufende Radikalreaktion

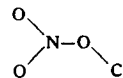


zu sein.

b) Physikalische und chemische Eigenschaften des ClNO_2

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

Zur Aufklärung der Struktur des ClNO_2 wurde das IR-Spektrum herangezogen¹³⁾. Es zeigte sich, daß der Verbindung die Struktur

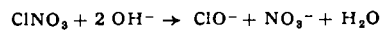


zukommt, wobei die $\text{O} \diagup \text{N} - \text{O}$ -Gruppe mit Sicherheit, wahrscheinlich aber das gesamte Molekül eben gebaut ist.

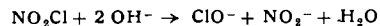
Neben der Aussage über die Struktur ließ das Spektrum aber auch noch eine Aussage über den Bindungszustand bzw. die Polarisierung im Molekül zu. Die Verschiebung einiger Frequenzen nach kürzeren Wellenlängen — im Vergleich zu strukturell ähnlichen Verbindungen — erlaubt die Annahme eines teilweisen Bindungsausgleichs innerhalb der O_2NO -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 ClNO_2 als „Chlornitrat“ anzusprechen zu dürfen, wurde weiterhin durch den Verlauf der Hydrolyse und Ammonolyse gestützt:

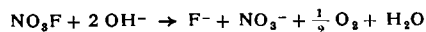
Die alkalische Hydrolyse^{12, 14, 15)} führte erwartungsgemäß zur Bildung von Hypochlorit und Nitrat:



Dies steht im Einklang mit dem Hydrolyseverlauf beim Nitrylchlorid¹⁶⁾



unterscheidet sich aber wesentlich von dem des NO_2F , wobei Fluorid, Nitrat und Sauerstoff gebildet wird¹⁷⁾:



Bei der Hydrolyse des ClNO_2 mit Wasser ist eine Stabilisierung des Hypochlorits nicht mehr möglich. Die primär nach



¹²⁾ H. Martin, Angew. Chem. 70, 97 [1958].

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

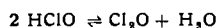
¹⁴⁾ K. Brändle, Dissert., Aachen 1958.

¹⁵⁾ S. Kolbe, Dissert., Aachen 1960.

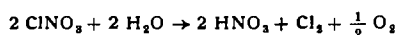
¹⁶⁾ M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem. 255, 33 [1947].

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

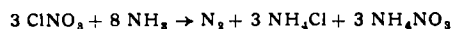
entstehende unterchlorige Säure zerfällt vielmehr z. T. in Wasser und Cl_2O :



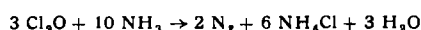
Durch Zerfall des Cl_2O sowie durch Disproportionierungs- und Zerfallsreaktionen der unterchlorigen Säure entstehen schließlich Chlor und Sauerstoff, so daß die summarische Hydrolysegleichung in folgender Weise formuliert werden kann:



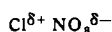
Die Ammonolyse¹⁵⁾ ergab Stickstoff neben NH_4Cl und NH_4NO_3 :



Je nach der angewandten Menge Ammoniak können Chloramin bzw. Chlorstickstoff als Zwischenprodukte gefaßt werden. Dieser Befund steht im Einklang mit der Ammonolyse des Cl_2O , die über NH_2Cl bzw. NCl_3 ¹⁵⁾ schließlich zur Bildung von N_2 , NH_4Cl und H_2O geführt hat¹⁸⁾:



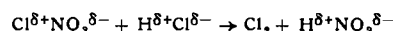
Die spektroskopischen Befunde, die Ergebnisse der Hydrolyse und Ammonolyse sowie die noch zu besprechenden Reaktionen rechtfertigen es, dem ClNO_2 die Reaktionsform



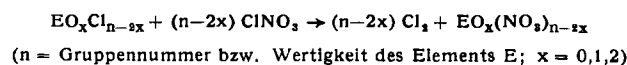
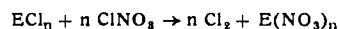
zuzuschreiben, wenngleich nicht übersehen werden darf, daß die Verbindung, die praktisch keine Eigenleitfähigkeit besitzt, weitgehend homöopolar gebaut ist. Die Bezeichnung „Chlornitrat“ kennzeichnet aber dessen Reaktionsweisen und seine Analogie zu den mehr salzartigen Nitraten des Broms und Jods und schafft andererseits eine deutliche Unterscheidung gegenüber dem Nitroxyfluorid NO_2F mit seinem negativ polarisierten Fluor.

c) Reaktionen des ClNO_2 mit Chloriden und Bromiden^{4,14,19)}

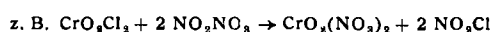
Die geschilderte Reaktion des ClNO_2 mit HCl , die zu elementarem Chlor und Salpetersäure geführt hat:



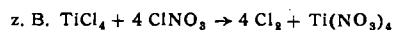
kann allgemein zur Darstellung von anorganischen Acylnitraten — ausgehend von geeigneten Chloriden bzw. Acylchloriden — herangezogen werden:



Die Klasse der anorganischen Acylnitrats ist erst vor einigen Jahren durch Einwirkung von Distickstoff-pentoxid auf Acylchloride (z. B. CrO_2Cl_2 , VOCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 u. a. m.) oder Säureanhydride (z. B. CrO_3 , V_2O_5) zugänglich geworden^{1,20)}.



Besser als durch dieses Verfahren können alle genannten Acylnitrats (z. B. $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$) aus den entsprechenden Chloriden und ClNO_2 erhalten werden^{19,21)}:



¹⁸⁾ R. Schwarz u. H. Striebig, Z. anorg. allg. Chem. 224, 29 [1935].

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

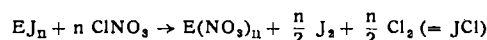
²⁰⁾ M. Schmeißer u. D. Lützow, ebenda 66, 230 [1954].

²¹⁾ M. Schmeißer u. K. Brändle, unveröffentl.

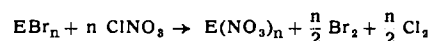
Der Grund hierfür liegt darin, daß das Arbeiten mit N_2O_5 wegen der Heterogenität der Reaktionen relativ hohe Temperaturen (Zimmertemperatur) erfordert. Der niedrige Schmelzpunkt des Chlornitrats (-107°C) erlaubt dessen Einwirkung auf die Chloride in flüssiger Form bei etwa -78°C , bei Temperaturen also, bei denen auch zersetzliche Acylnitrats größere Existenzchancen haben.

Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß das bei der Reaktion entstehende Chlor — ebenso wie etwa unverbrauchtes ClNO_2 — mühelos bei -78°C im Vakuum entfernt werden kann.

Grundsätzlich setzen sich Bromide und Jodide ebenso wie die Chloride mit ClNO_2 um. Es gilt jedoch zu bedenken, daß das nach:



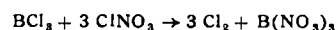
entstehende JCl sich mit ClNO_2 , wie weiter unten gezeigt werden wird, zu bisweilen schwer abtrennbarem JNO_3 und $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ umsetzt. Unbedenklich können dagegen Bromide verwendet werden, da hierbei zwar analog Brom und Chlor nebeneinander entstehen:



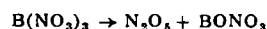
diese aber bei den angewandten Temperaturen nur bei Belichten mit UV-Licht zu BrCl reagieren (das dann allerdings seinerseits mit ClNO_2 Bromnitrat BrNO_2 liefert).

Abgesehen von den bereits erwähnten Chloriden CrO_2Cl_2 , VOCl_3 , TiCl_4 und SnCl_4 reagieren auch BCl_3 und AlCl_3 mit ClNO_2 unter Bildung wasserfreier Nitrats dieser Elemente.

Bei früheren Versuchen zur Darstellung eines Bornitrats waren BCl_3 und N_2O_5 bei 25°C umgesetzt worden^{1,22)}; hierbei konnte nur B_2O_3 als Endprodukt erhalten werden. ClNO_2 aber reagiert mit BCl_3 — und auch mit BBr_3 — bereits bei -78°C



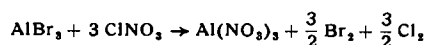
und zwar primär unter Bildung von Bornitrat, das jedoch bei der Darstellungstemperatur bereits N_2O_5 abspaltet und in eine Substanz der analytischen Zusammensetzung BONO_3 übergeht:



Überschüssige Ausgangsprodukte und das gebildete N_2O_5 können durch Auswaschen mit CFCl_3 (bis ca. -80°C) entfernt werden²³⁾.

Die Eigenschaften des BONO_3 werden z. Zt. näher untersucht.

Wasserfreies Aluminiumtrinitrat wurde hingegen in Substanz erhalten²⁴⁾. Mit Aluminiumtrichlorid und ClNO_2 tritt nur teilweise Reaktion ein. Mit AlBr_3 und in flüssigem Brom als Reaktionsmedium fällt jedoch unterhalb -7°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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

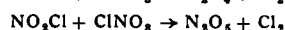
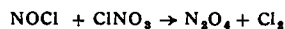
Die Darstellung eines Siliciumtetranitrats aus SiCl_4 und ClNO_2 gelang ebensowenig, wie aus SiCl_4 und N_2O_5 ^{1,22)}.

²²⁾ D. Lützow, Dissert., Univers. München 1955.

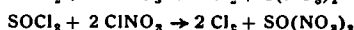
²³⁾ F. Aubke, unveröffentl.

²⁴⁾ F. Aubke, Diplomarbeit Aachen 1960.

Die Säurechloride des Stickstoffs — NOCl und NO₂Cl — ergeben, wie eingangs erwähnt, bei —78 °C mit ClNO₃ glatt N₂O₄ bzw. N₂O₅:



Reaktionen mit den Schwefelchloriden SCl₂ und SOCl₂ 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. Nitrylpolysulfate bilden müssen. Tatsächlich wurden diese Produkte, z. B. (NO)₂S₃O₁₀ und (NO₂)₂S₃O₁₀ als Endprodukte der angeführten Reaktionen gefaßt.

SO₂Cl₂ reagierte überhaupt nicht mit Chlornitrat.

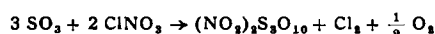
d) Reaktionen des ClNO₃ mit Oxyden

Es lag nahe, den Einblick in die Chemie der Stickstoff-Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen durch das Studium des Verhaltens von ClNO₃ gegenüber Schwefeloxiden, wie SO₂ und SO₃ zu vertiefen.

SO₂ reagiert bei —20 °C summarisch nach der Gleichung



während SO₃ nach



Nitrylsulfat als Endprodukt ergibt.

Die Stickstoffoxyde NO und NO₂ gehen „Verdrängungsreaktionen“ ein, indem jeweils Chlor in Freiheit gesetzt wird.



e) Polarisierung der Stickstoffoxychloride

Unsere Kenntnisse über die Reaktionen der Stickstoffoxychloride zeigen, daß vom NOCl über das NO₂Cl zum ClNO₃ 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.

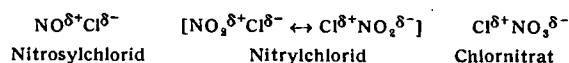
Im Nitrosylchlorid liegt eindeutig ein Chlorid vor, dessen Polarisierung nach NO^{δ+}Cl^{δ-} sich sowohl in der Hydrolyse und Ammonolyse, als auch bei der Komplexbildung (z. B. NO[AlCl₄], (NO)₂[TiCl₆], (NO)₂[SnCl₆]) äußert. Ausschlaggebend dafür ist das sehr stabile Nitrosyl-Kation NO⁺.

Anders liegen die Verhältnisse beim Nitrylchlorid. Bei Komplexbildungsreaktionen mit geeigneten Chloriden zeigt sich der Charakter eines NO₂^{δ+}Cl^{δ-} (zum Beispiel NO₂[SbCl₆]²⁵⁾). In einer Anzahl von Reaktionen¹⁶⁾ konnte jedoch der elektropositive Charakter des Chlors im Sinne eines Cl^{δ+}NO₂^{δ-} festgestellt werden. Hier sind also — mindestens — zwei Reaktionsformen nebeneinander möglich.

Beim Chlornitrat wird die „Polarisierung“ vollends zugunsten des Cl^{δ+} verschoben: Eine Reaktionsform NO₃^{δ+}Cl^{δ-} ist kaum denkbar, wohl aber ist das 3-fach

mesomeriestabilisierte NO₃-Ion ein dem Cl⁺ 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 NOCl einerseits und des ClNO₃ andererseits und stellt das uneinheitlich reagierende und daher weniger stabil erscheinende NO₂Cl in eine verständliche Relation zu den beiden anderen N—O—Cl-Verbindungen.

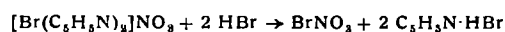
II. Die Bromnitrate^{10,11,26)}

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).

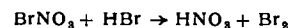
a) Darstellung von BrNO₃, Br(NO₃)₃ und BrO₂NO₃

1. Bromnitrat BrNO₃

Bisher war lediglich ein BrNO₃ in Form alkoholischer Lösungen bekannt, aus denen durch Fällung mit Pyridin eine Komplexverbindung [Br(C₅H₅N)₂]NO₃ gewonnen werden konnte (vgl. Kap. IV). Hieraus BrNO₃ durch Reaktion mit HBr nach

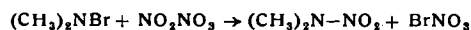


freizusetzen, mußte scheitern, weil analog der Reaktion beim Chlornitrat das freigesetzte BrNO₃ sofort mit weiterem Bromwasserstoff reagieren mußte:



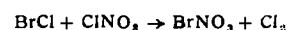
Die zur Darstellung des Chlornitrats so gut geeignete Methode der Umsetzung von Cl₂O mit N₂O₅ konnte nicht auf das Br₂O übertragen werden, da dieses bis heute nicht im präparativem Maßstab zugänglich ist.

Eine Analogie zum Chlor bot sich aber in der Umsetzung von Dialkyl-N-bromaminen mit N₂O₅. Bei —50 °C setzt sich in CFCl₃-Lösungen z. B. (CH₃)₂NBr in folgender Weise um:



Diese Methode liefert zwar kein reines Produkt. Sie gab uns aber einen Hinweis auf die Existenz des BrNO₃, so daß es lohnend schien, andere Wege zu seiner Darstellung zu suchen.

Als eindeutig geeignetes Ausgangsmaterial bot sich das Bromchlorid, BrCl, an. Voraussetzung für die entsprechende Umsetzung war dessen Isolierung in reiner Form. In Anlehnung an eine Arbeit von Popov und Mannion²⁷⁾, die festgestellt hatten, daß sich das Gleichgewicht zwischen Brom, Chlor und BrCl beim Belichten mit UV-Licht schneller einstellt, wurde BrCl aus den Komponenten bei —78 °C in einer Lösung von CF₂Cl₂ unter Bestrahlung dargestellt und bei —70 °C ohne Lösungsmittel mit ClNO₃ nach



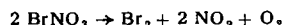
umgesetzt.

²⁶⁾ M. Schmeißer u. L. Taglinger, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

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

²⁵⁾ F. Seel, J. Nógrádi u. R. Posse, Z. anorg. allg. Chem. 269, 197 [1952].

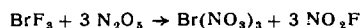
BrNO_3 ist eine flüchtige, gelbe Substanz, die bei -42°C zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und sich bei etwa 0°C nach



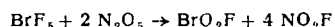
zersetzt. BrNO_3 ist in CFCl_3 löslich und destilliert bei -78°C im Vakuum mit diesem zusammen als Lösung über.

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

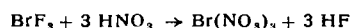
$\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ kann quantitativ aus BrF_3 und N_2O_5 in CFCl_3 bei -30°C erhalten werden:



BrF_3 dagegen gibt mit N_2O_5 kein Bromnitrat, sondern Bromylfluorid:

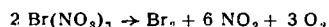


Von der Möglichkeit, BrF_3 mit wasserfreier Salpetersäure nach



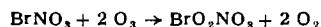
darzustellen, konnte kein Gebrauch gemacht werden, da bei der höchstmöglichen Temperatur, bei der im Vakuum noch keine Zersetzung eintritt – etwa -30°C – weder die im Überschuß anzuwendende Salpetersäure, noch der entstandene Fluorwasserstoff quantitativ entfernt werden konnten.

Bromtrinitrat ist eine farblose bis schwach gelbe, feste Substanz, die in CCl_4 und CFCl_3 löslich ist. Bei $+48^\circ\text{C}$ schmilzt sie unter Zersetzung; bei 150°C verläuft die thermische Zersetzung nach der Gleichung:

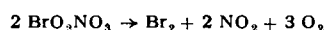


3. Bromynitrat BrO_2NO_3

Die Verbindung kann durch Umsetzung des im CFCl_3 gelösten BrNO_3 mit Ozon nach der von Schmeißer und Joerg²⁸⁾ beschriebenen Methode der „Tieftemperaturozonisierung“ bei -78°C gewonnen werden:

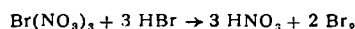


Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei -78°C im Hochvakuum liegt das reine Bromynitrat vor. Es ist fest, orangegelb und unbeständig. Es zersetzt sich wie folgt:



b) Reaktionen der Bromnitratre

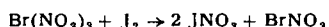
Mit HBr reagierten Bromnitratre so, wie Chlornitrat mit HCl bzw. Chloriden:



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

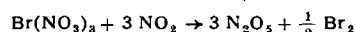


Mit elementarem Jod entstanden bei -50°C nebeneinander die Mononitratre des Jods und Broms:



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

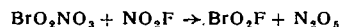
Eine weitere Parallele zum Chlornitrat zeigt sich in der Reaktion gegenüber NO_2 :



In interessanter Reaktion – die auch als Bestätigung der Zusammensetzung der Verbindung aufgefaßt werden kann – setzt sich BrO_2NO_3 mit NO_2F bei -78°C um. Es entsteht

²⁸⁾ M. Schmeißer u. K. Joerg, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

das von uns²⁹⁾ bereits auf verschiedenen anderen Wegen dargestellte Bromylfluorid:



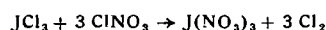
Die Reaktion ist irreversibel; es gelang demzufolge nicht, aus BrO_2F und N_2O_5 Bromynitrat zu erhalten.

III. Die Jodnitratre^{14,19)}

Die ersten Arbeiten über Jodnitrat-Verbindungen von Millon, von Berzelius und von Kämmerer reichen in die Mitte des vergangenen Jahrhunderts zurück. Später diskutierte Kappeler³⁰⁾ ein „Jodi-nitrat“, das durch die Behandlung von Jod mit wasserfreier Salpetersäure entstanden sein sollte. Kikindai³¹⁾ kam 1954 bei Überprüfung dieser Angaben zu dem Schluß, daß sich bei dieser Reaktion ein basisches Jodnitrat, JONO_3 , gebildet haben mußte. G. Fouque³²⁾ hat eine Lösung von Jod in flüssigem N_2O_4 mit N_2O_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 $\text{J}(\text{NO}_3)_3$

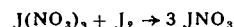
Aus JCl_3 und Chlornitrat konnten wir bei -30 bis -10°C gemäß



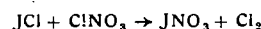
in langsamer Reaktion das Jod(III)-nitrat als gelbes, hydrolyseempfindliches Pulver darstellen, das sich oberhalb 0°C unter NO_2 -Abgabe zersetzt. Es löst sich in Äthylalkohol, mit dem es allerdings alsbald unter Bildung von Acetaldehyd reagiert; mit Nitrobenzol tritt sofort Reaktion ein, während Äther und Benzol entflammt werden.

b) Darstellung von Jodmononitrat JNO_3

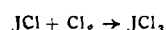
Wenn $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ in CFCl_3 mit Jod unterhalb 0°C zusammengebracht wird, entsteht glatt Jodmononitrat:



Es hätte nahegelegen, zur Bildung von JNO_3 gleich von JCl und ClNO_2 auszugehen:

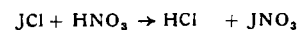


Es zeigte sich jedoch, daß das freigesetzte Chlor sofort weiteres JCl zu JCl_3 oxydiert:



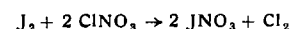
das seinerseits mit ClNO_2 das $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ liefert, so daß man stets ein Gemisch von JNO_3 und $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ erhält. Durch Zugabe von Jod kann dieses $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ selbstverständlich gemäß obiger Gleichung zu JNO_3 reduziert werden.

Die Reaktion von JCl mit HNO_3 liefert JNO_3 , ebenso wie die – allerdings unvollständig verlaufende – Umsetzung von JCl mit N_2O_5 :



Als Bildungs- (nicht jedoch Darstellungs-)reaktionen für JNO_3 und auch $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ erweisen sich die Einwirkung von ClNO_2 auf Jod sowie auf Jodwasserstoff:

An die Primärreaktion



schließen sich durch Einwirkung des gebildeten Chlors auf weiteres Jod die Bildung von JCl und damit die von JNO_3 und $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ an. Die Reaktion von HJ mit ClNO_2 verläuft

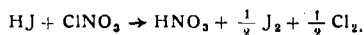
²⁹⁾ M. Schmeißer u. E. Pammer, Angew. Chem. 71, 781 [1957].

³⁰⁾ H. Kappeler, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3496 [1911].

³¹⁾ T. Kikindai, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 238, 1229 [1954].

³²⁾ G. Fouque, Bull. Soc. chim. [4] 15, 777 [1914].

sehr heftig. Sie kann gemäßigt werden, wenn bei -90°C in CFCl_3 gearbeitet wird. Offensichtlich ist die erste Reaktion:

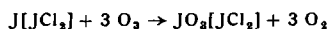


Sie hat naturgemäß die Bildung von JCl und damit ebenfalls die von JNO_3 und $\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zur Folge.

JNO_3 ist eine gelbe, sehr hydrolyseempfindliche, feste Substanz, die sich zwischen -5°C und 0°C zu zersetzen beginnt.

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

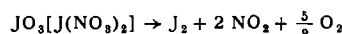
Schließlich sei noch eine weitere Jodnitrat-Verbindung erwähnt, die erhalten wurde, als Jodchlorid JCl der „Tief-temperaturzonisierung“³⁸⁾ bei -80°C in CFCl_3 unterworfen wurde und dann das gemäß



entstandene, sehr temperaturunbeständige orangegelbe $\text{JO}_3[\text{JCl}_2]$ zwischen -80° bis -30°C in CFCl_3 mit Chlornitrat zusammengebracht wurde³⁹⁾:



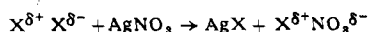
$\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$ bot sich als blaßgelbe, beständige, feste Substanz dar, die sich bei $+10^{\circ}$ bis $+20^{\circ}\text{C}$ in J_2O_5 und NO_2 zersetzte. Bei höheren Temperaturen konnte die folgende Zersetzungsgleichung experimentell bewiesen werden:



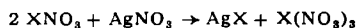
Die angenommenen Strukturen für $\text{JO}_3[\text{JCl}_2]$ und $\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$ bedürfen noch der Untermauerung durch physikalische Methoden.

IV. Alkoholische Lösungen sowie Basen-Komplexverbindungen der Halogennitrate

Wie schon mehrfach angeführt wurde, waren die Nitrat-Verbindungen des Chlors, Broms und Jods schon seit längerer 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 AgNO_3 , wobei Silberhalogenid ausfällt und Lösungen der Halogennitrate erhalten werden³⁴⁻⁴⁰⁾:



Nach *Uschakow*^{37,39)} sowie *Kikindai* und Mitarb.⁴¹⁾ liegen in den Lösungen der Brom- und Jodnitrate auch noch die Trinitrate vor, die aus den Mononitraten durch Sekundärreaktion mit AgNO_3 nach



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

³³⁾ K. Joeger, Dissert., Aachen 1960.

³⁴⁾ M. J. Uschakow, J. allg. Chem. (russ.) 1 (63), 1258 [1931].

³⁵⁾ H. Carlsohn, Habilitation Leipzig 1932.

³⁶⁾ L. Birckenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1420 [1934].

³⁷⁾ M. J. Uschakow, J. allg. Chem. (russ.) 4 (66), 194 [1934].

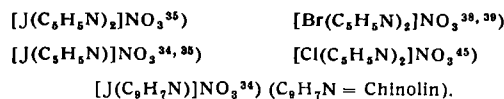
³⁸⁾ H. Carlsohn, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2209 [1935].

³⁹⁾ M. J. Uschakow u. W. O. Tschistow, ebenda 68, 824 [1935].

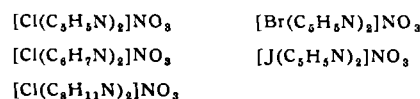
⁴⁰⁾ M. J. Uschakow, W. O. Tschistow u. M. A. Schloßberg, J. allg. Chem. (russ.) 5 (67), 1391 [1935].

In neuerer Zeit fanden *Kikindai* und Mitarb.⁴¹⁻⁴³⁾, daß sich Br^+ und J^+ am Kationenaustauscher fixieren und wieder auswaschen lassen.

Bei der Elektrolyse alkoholischer JNO_3 -Lösungen wird Jod kathodisch abgeschieden^{35,44)}. Aus solchen Lösungen konnten die Halogennitrate 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 Halogennitrate bei Zugabe von Pyridin in Lösung von CCl_4 oder 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^{4,11,14,19)}:



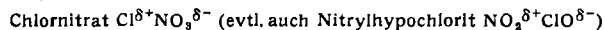
Auch mit Trimethylamin wurden Anlagerungsverbindungen erhalten: $\text{ClNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴⁾, $\text{BrNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ¹¹⁾.

V. In Substanz dargestellte Halogennitrat-Verbindungen

Oxydationsstufe	Chlor	Brom	Jod
+ 1	ClNO_3	BrNO_3	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	—	BrO_3NO_3	—

Chlornitrat ClNO_3 und Brommononitrat 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 Halogennitrate 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]

⁴¹⁾ H. Brusset u. T. Kikindai, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 232, 1840 [1951].

⁴²⁾ T. Kikindai, Bull. Soc. chim. [5] 18, 799 [1951].

⁴³⁾ T. Kikindai u. M. Cassel, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 232, 1110 [1951].

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

⁴⁵⁾ M. J. Uschakow u. W. O. Tschistow, ebenda 7, (69) 253 [1937].