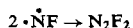
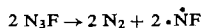


triazid (98–99 % rein) mit elementarem Fluor in einem Drehrohrreaktor aus Nickel umgesetzt. Das als Zwischenprodukt auftretende N_3F wird nicht isoliert, sondern in einer Nickelspirale durch Erhitzen auf 70–75 °C zersetzt, wobei gemäß



die Reaktion ohne Explosion über das Biradikal $\cdot \dot{N}F$ zu N_2F_2 verläuft. Bei der thermischen Zersetzung des N_3F darf Fluor nicht im Überschuß vorhanden sein, da sonst N_2F_2 zu NF_3 fluoriert wird. Dies wird durch einen großen Überschuß von Natriumazid im Drehrohrreaktor verhindert. Zumischung von etwas Wasserdampf oder besser Fluorwasserstoff zum Fluorstrom erhöht die Ausbeute an N_2F_2 . Das mit etwas N_2O verunreinigte [6] Produkt zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Bande von trans- N_2F_2 bei 995 cm^{-1} ; nach der Destillation im Hochvakuum wurde die Molmasse zu 66,5 bestimmt (berechnet für N_2F_2 : 66,0). Wird die Nickelspirale auf etwa 85 °C erhitzt, so tritt neben trans- auch cis- N_2F_2 [7] auf [8].

Mit Wasser schwach angefeuchtetes Natriumazid reagiert im Drehrohrreaktor bei Raumtemperatur mit Chlor zu Chlorazid, das in der Nickelschlange durch Erhitzen auf 110 °C vollständig zersetzt wird. Mischt man dem Chlorstrom Fluor zu ($Cl_2:F_2 = 1:1$) und bringt die Nickelschlange auf 120 °C, dann entsteht ein gasförmiges Produkt, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle zu einer festen Substanz kondensiert, deren Farbe wesentlich intensiver gelb als die von Chlorazid ist. Eine Reinigung war nicht möglich, da bei der Kondensation und Destillation im Hochvakuum heftige Explosionen auftraten. Das IR-Spektrum des gasförmigen Produktes zeigte neben den Banden von cis- und trans- N_2F_2 sowie von N_2O Banden bei 1540, 1060 und 670 cm^{-1} , die sich den ν_{N-F} -, $\nu_{N=N}$ - und ν_{N-Cl} -Frequenzen zuordnen lassen. Demnach liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit die neue Verbindung Chlorfluoridiazin $F-N=N-Cl$ vor.

Eingegangen am 9. Juli 1964 [Z 778]

[1] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, Ithaca, N.Y. (USA), 1942.

[2] US-Pat. 3 109 711 (15. Juni 1960), Erf.: E. A. Lawton u. D. Pilipovich.

[3] C. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger u. C. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. 81, 6397 (1959).

[4] M. Schmeisser u. P. Sartori, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

[5] S. Morrow, P. D. Perry u. M. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 81, 6338 (1959).

[6] Wird dem Fluorstrom HF beigemischt, so ist der N_2O -Gehalt im Produkt gering.

[7] R. L. Kuczkowski u. E. Br. Wilson, J. chem. Physics 39, 1030 (1963).

[8] Auch beim Erhitzen von trans- N_2F_2 entsteht cis- N_2F_2 . Bei 285 °C liegt ein Gleichgewicht zwischen 13 % trans- und 87 % cis- N_2F_2 vor. Bei 300 °C zerfällt N_2F_2 in N_2 und F_2 [3].

Die Struktur des $As_2O_5 \cdot \frac{5}{3} H_2O$

Von Prof. Dr. E. Thilo, Dr. K.-H. Jost und Dipl.-Chem. H. Worzala

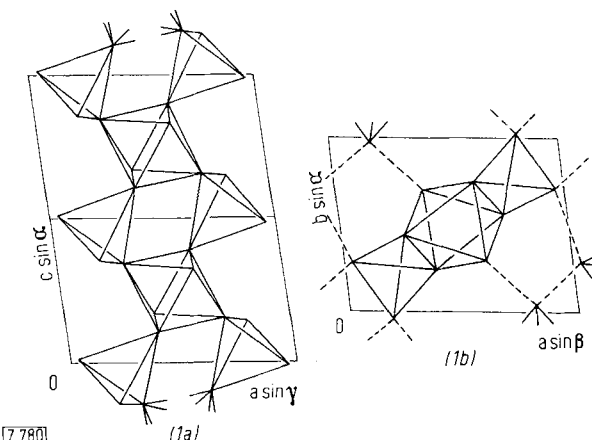
Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Das $\frac{5}{3}$ -Hydrat des Arsen(V)-oxyds, $As_2O_5 \cdot \frac{5}{3} H_2O$ [1, 2], wurde röntgenographisch untersucht (Einkristalle der hygroscopischen Substanz in Markröhrchen eingeschmolzen). Die Dimensionen der Elementarzelle ergaben sich zu:

$$\begin{aligned} a &= 7,31 \text{ \AA} & \alpha &= 100^\circ \\ b &= 5,73 \text{ \AA} & \beta &= 98^\circ & \text{Dichte}_{\text{pykn.}} &= 3,39 \text{ g/cm}^3 \\ c &= 4,66 \text{ \AA} & \gamma &= 100^\circ \end{aligned}$$

Sie entsprechen einem Zellinhalt von 1,5 Formeleinheiten (exp.: 1,45). Die Raumgruppe ist wahrscheinlich $P\bar{1}$, doch kann $P1$ noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Es wurden Weissenberg-Aufnahmen der 0. und 1. Schichten um [100], [010] und [001] angefertigt, die Koordinaten der Arsenatome aus Patterson-Projektionen und die ungefähren Koordinaten der Sauerstoffatome aus normalen und verallgemeinerten Projektionen der Elektronendichteverteilung ermittelt. Die Verfeinerung der Koordinaten über Differenzelektronendichten führte für alle drei Projektionsrichtungen zu einem Reliability-Faktor $R = 0,13$ (unter Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe). Genauere Intensitätsmessungen (integrierte Aufnahmen) für die (kh0)-Reflexe führten zu $R = 0,10$.



(1a) Projektion in Richtung der b-Achse.
(1b) Projektion in Richtung der c-Achse.

Aus den Daten folgt, daß $As_2O_5 \cdot \frac{5}{3} H_2O$ hochmolekular ist und aus Arsen-Sauerstoff-Tetraedern und -Oktaedern besteht, die zu parallel z verlaufenden Bändern verknüpft sind (1a). Die Elementarzelle enthält zwei AsO_4 -Tetraeder und ein AsO_6 -Oktaeder. Jedes AsO_4 -Tetraeder ist mit zwei AsO_6 -Oktaedern, das AsO_6 -Oktaeder mit vier AsO_4 -Tetraedern verknüpft und die Bänder sind durch Wasserstoffbrücken [gestrichelte Linien in (1b)] verbunden.

Der mittlere As–O-Abstand beträgt im AsO_4 -Tetraeder 1,70 Å, im AsO_6 -Oktaeder 1,82 Å, der mittlere Valenzwinkel As–O–As am Brückensauerstoff 127°, der Winkel zwischen Oktaederebene und Oktaederdiagonale 87°. Die Längen der Wasserstoffbrücken (5 pro Elementarzelle) liegen zwischen 2,53 Å und 2,78 Å.

$As_2O_5 \cdot \frac{5}{3} H_2O$ ist danach eine hochmolekulare Verbindung definierter Zusammensetzung und nicht eine Triarsensäure $H_5As_3O_{10}$.

Die Struktur wird weiter verfeinert.

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 780]

[1] V. Auger, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 146, 585 (1908).

[2] A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. allg. Chem. 161, 143 (1927); 246, 19 (1941).

Umsetzung von disubstituierten Cyanamiden mit Phosgen und Oxalylchlorid

Von Dr. K. Brederick und Dipl.-Chem. R. Richter

Institut für Textilchemie und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Es ist bekannt, daß sich Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid, an die Molekülverbindungen aus Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden zu N-Acylnitrilium-Salzen addieren [1]. Wir fanden, daß Phosgen besonders glatt und ohne Katalyse durch Metallchloride mit disubstituierten Cyanamiden rea-