

len die Dreiring-Analogen des Sesquifulvalens (74) und des Azulens (76) dar.

Obwohl für (73) und (75) die beträchtlichen Delokalisierungsenergien von 2,94 bzw. 2,39 β berechnet wurden [7], sind Synthesen dieser Systeme bisher gescheitert [103, 104].

Möglicherweise fehlt (73), ähnlich wie (74), die angenommene Resonanzstabilisierung, da sich die Eigenschaften von (74) und dessen Derivaten befriedigend durch die Struktur mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen deuten lassen [105, 106]. Im Falle von (75) dürfte die Resonanzenergie durch die enorme Spannungsenergie aufgezehrt werden; dies erkennt man schon daraus, daß sich (75) auch als Valenzisomeres eines m-Dehydrobenzols beschreiben läßt.

IV. Schluß

Die Chemie der Cyclopropenyl-Kationen ist erst acht Jahre alt. In dieser kurzen Zeit wurden jedoch die wesentlichen Fragen beantwortet, so daß nur noch einige synthetische Aufgaben harren: Das unsubstituierte Cyclopropenyl-Kation (1), das Benzocyclopropenyl-Kation und das Bicyclo[3.1.0]hexatrien (75).

[103] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Angew. Chem. 73, 543 (1961); H. Prinzbach, persönliche Mitteilung.

[104] B. Föhlisch, Chem. Ber. 97, 88 (1964).

[105] H. Prinzbach, Angew. Chem. 76, 235 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 319 (1964).

Die Darstellung der substituierten Cyclopropenyl-Kationen hat die erwartete Verwandtschaft mit den „Hückel-homologen“ Siebenring-Verbindungen eindrucksvoll bewiesen. Akzeptiert man die Gleichheit der Bindungslängen und die Existenz eines Ringstroms als Kriterien für den aromatischen Charakter, dann verdienen die Cyclopropenyl-Salze mit Recht den Namen aromatische Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. R. Breslow bin ich für Diskussionen und Hinweise verbunden. Ihm sowie den Herren Dr. B. Föhlisch, Prof. Dr. W. M. Jones, Dr. A. S. Kende, Dr. H. Prinzbach und Prof. Dr. R. West danke ich für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse, Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für Anregungen bei der Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 10. Juli 1964 [A 410]
Ergänzt am 4. Oktober 1964

[106] T. Nakajima u. S. Katagiri, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 910 (1962).

Synthesen von Oxydhalogeniden

VON DR. K. DEHNICKE

LABORATORIUM FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

Durch neue Darstellungsverfahren hat die Kenntnis der Oxydhalogenide in den letzten Jahren bedeutenden Aufschwung genommen. Darüber hinaus hat das systematische Studium älterer Verfahren zu variationenreichen Synthesen geführt, nach denen zahlreiche neue Oxydhalogenide zugänglich wurden. Anwendungsbereich, Grenzen und Problematik der einzelnen Verfahren werden an Hand charakteristischer Beispiele kurz skizziert.

I. Partielle Hydrolyse von Halogeniden

Obwohl die Methode der partiellen Hydrolyse von Halogeniden schon sehr lange bekannt ist, kann man damit in besonderen Fällen definierte, wasserfreie Oxydhalogenide herstellen. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung (a).



Der Ablauf solcher Hydrolysen ist jedoch wesentlich komplizierter, da man in vielen Fällen noch andere Reaktionsmöglichkeiten in Betracht ziehen muß, z. B. die Bildung stabiler Hydrate, Sauerstoffsäuren der Halogene, Hydroxo-Verbindungen, Oxyde usw. Die Methode kann also nur erfolgreich sein, wenn das Reak-

tionsprodukt irgendwie stabilisiert oder entfernt wird, z. B. durch seine Flüchtigkeit. Beispiele dafür bieten die Darstellung von POCl_3 [1] aus PCl_5 , von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ [2] aus POCl_3 , oder die durch partielle Hydrolyse von SiCl_4 zugänglichen Siliciumoxydhalogenide der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$, die bis zu einer Gliedzahl von $n = 10$ isoliert werden konnten [3–7].

[1] C. A. Wurtz, Ann. Chim. Physique 20, 472 (1847).

[2] E. Fluck, Angew. Chem. 72, 752 (1960).

[3] R. Rheinboldt u. W. Wisfeld, Liebigs Ann. Chem. 517, 197 (1935).

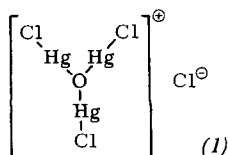
[4] W. C. Schumb u. D. F. Holloway, J. Amer. chem. Soc. 63, 2753 (1941).

[5] W. C. Schumb u. A. J. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 69, 726 (1947); 72, 3178 (1950); 75, 1513 (1953).

[6] J. Goubeau u. R. Warncke, Z. anorg. allg. Chem. 259, 109 (1949).

[7] F. K. Scholl, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1960.

Auch im Kristallgitter können Oxydhalogenide stabilisiert sein. In solchen Fällen kann man die Teilhydrolyse eines Halogenids sogar mit überschüssigem Wasser vornehmen. Hierzu gehören einige Oxydhalogenide des Quecksilbers, z. B. $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ [8]. Dies sind Verbindungen, in denen sich neben dem homöopolaren Charakter der Hg–X-Bindungen die hohe Symmetrie komplexer Baugruppen als stabilisierender Faktor erweist [vgl. Formel (1)].



Die Methode einer teilweisen Hydrolyse von Halogeniden ist besonders erfolgreich bei der Darstellung der Oxydhalogenide der dreiwertigen Elemente Antimon, Wismut, Indium, der Seltenen Erden sowie einiger Actiniden. Dabei ist bemerkenswert, daß alle diese Oxydhalogenide strukturelle Verwandtschaft haben. Vermutlich stabilisiert auch hier das Gitter, indem es eine vollständige Hydrolyse durch sterische Effekte verhindert. Als thermisch außergewöhnlich stabil erweisen sich die Oxydfluoride der Seltenen Erden, MOF, die durch partielle Hydrolyse der Trifluoride im feuchten Stickstoffstrom bei 800°C dargestellt werden [9–11]. Nebenprodukte, höhere Oxyde des Cers und Praseodyms, lassen sich unterdrücken, wenn man dem Trägergas etwas Wasserstoff oder Ammoniak beimengt [10].

Durch einfaches Trocknen der flußsauren Lösungen von Niob- und Tantalpentoxyd sind die Oxydfluoride NbO_2F und TaO_2F [12] zugänglich. Allerdings soll darauf hingewiesen werden, daß es sehr schwierig ist, die Produkte auf diesem Weg gänzlich frei von OH^- -Ionen zu bekommen. So erhält man z. B. beim Trocknen einer flußsauren Ti^{4+} -Lösung ein „ TiOF_2 “ [13], dessen OH-Anteil bis zu 50 % des Fluorgehalts betragen kann und das folglich als $\text{TiO}(\text{OH})\text{F}$ [14] formuliert werden muß. Dabei bleibt das Gitter des im ReO_3 -Typ kristallisierenden TiOF_2 [15] erhalten, was seinen Grund in den praktisch gleichgroßen Radien von OH^- und F^- hat.

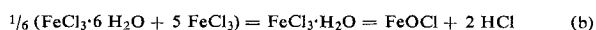
Eine gewisse Bedeutung besitzt die partielle Hydrolyse schließlich noch für die Darstellung einiger Oxydchloride, Oxydbromide und Oxydjodide der Seltenen Erden und Actiniden. Während man sich bei der Darstellung der Oxydchloride und -bromide dieser Elemente der ammoniakalischen Hydrolyse bedient [16–19], genügt es zur Darstellung

der Oxydjodide MOJ ($M = \text{La, Sm, Tm, Y, Ac, Pu}$), die Trijodide an feuchter Luft zu erhitzen [20–22].

Die Grenzen des Verfahrens der partiellen Hydrolyse von Halogeniden sind nach vielen Richtungen hin abgetastet. Erwähnt seien nur vergebliche Versuche zur Darstellung von ZrOCl_2 [23–25], oder die überraschend verlaufende Hydrolyse des TaCl_5 [26, 27], die – im Gegensatz zu NbCl_5 , aus dem NbOCl_3 entsteht – nicht zu einem Oxydchlorid führt, sondern ausschließlich zu Ta_2O_5 ; eine Reaktion, die zur Trennung von Niob und Tantal ausgenutzt werden kann [28].

II. Sonderfälle der partiellen Hydrolyse von Halogeniden

Einige Oxydhalogenide können durch eine gezielte thermische Zersetzung definierter Hydrate dargestellt werden, wobei bemerkt werden soll, daß möglicherweise jede Hydrolyse als Primärschritt die Hydratisierung voraussetzt. So entsteht z. B. bei der thermischen Zersetzung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nach Vermischen mit 5 Mol FeCl_3 unter HCl -Abspaltung FeOCl [29], gemäß Gleichung (b).



In besonderen Fällen kann man eine Hydrolyse mit einer Oxydation oder Reduktion kombinieren. So entstehen die Oxydhalogenide EuOJ [30] und PuOF [31] aus EuJ_2 durch oxydierende Hydrolyse in einer O_2 -Atmosphäre bzw. durch reduzierende Hydrolyse von PuF_4 mit atomarem Wasserstoff.

An Stelle eines gezielten thermischen Abbaus von Halogenid-Hydraten kann man in manchen Fällen definierte Ätherate thermisch zersetzen. So beginnt die thermische Zersetzung der Monoätherate von NbCl_5 , NbBr_5 und TaCl_5 bereits bei 90°C unter Abspaltung von Äthylhalogenid, wobei die solvatfreien Oxydhalogenide NbOCl_3 [siehe Gl. (c)], NbOBr_3 und TaOCl_3 [32] entstehen.



[17] L. G. Sillen, Svensk. kem. Tidskr. 53, 39 (1941).

[18] W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 2, 388 (1949).

[19] B. B. Cunningham, Microchem. J., Symposium Issue, S. 69–93 (1961).

[20] L. G. Sillen u. A.-L. Nylander, Svensk. kem. Tidskr. 53, 367 (1941).

[21] F. H. Kruse, L. B. Asprey u. B. Morosin, Acta crystallogr. 14, 541 (1961).

[22] L. B. Asprey u. F. H. Kruse, J. inorg. nuclear Chem. 13, 32 (1960).

[23] P. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. 167, 369 (1927).

[24] E. Chauvenet, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 154, 821 (1912).

[25] S. Takagi, J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 75, 637 (1954).

[26] H. Schäfer u. H. Bosch (1952), unveröffentlicht.

[27] H. Schäfer, Angew. Chem. 71, 157 (1959).

[28] DBP 1017601 (1959), Erf.: W. Schornstein u. F. Kern.

[29] H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 260, 279 (1949).

[30] H. Bärnighausen, J. prakt. Chem. 14, 313 (1961).

[31] J. Karle, zitiert bei W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 4, 231 (1951).

[32] F. Fairbrother, A. H. Cowley u. N. Scott, J. less-common Metals 1, 206 (1959).

[8] A. Weiss, G. Nagorsen u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 273, 151 (1953).

[9] S. Fried, F. Hagemann u. W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 72, 772 (1950).

[10] A. I. Popov u. G. E. Knudson, J. Amer. chem. Soc. 76, 3921 (1954).

[11] A. Zalkin u. T. H. Templeton, J. Amer. chem. Soc. 75, 2453 (1953).

[12] L. K. Frevel u. H. W. Rinn, Acta crystallogr. 9, 626 (1956).

[13] K. S. Vorres u. F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. 77, 2019 (1955).

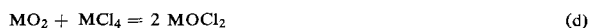
[14] K. Dehnicke, unveröffentlicht.

[15] K. S. Vorres u. J. Donohue, Acta crystallogr. 8, 25 (1955).

[16] F. A. Bannister u. M. H. Hey, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 24, 49 (1935).

III. Kommutierung [*] zwischen Oxyden und Halogeniden

Das bei weitem bedeutendste Verfahren zur Darstellung von Oxydhalogeniden ist das der thermischen Kombination eines Halogenids mit dem zugrundeliegenden Oxyd [siehe Gl. (d)].



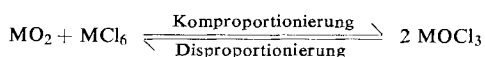
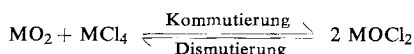
Das Verfahren hat in neuerer Zeit durch die umfassenden Arbeiten von Schäfer [33] über chemische Transportreaktionen praktisch und theoretisch noch erheblich an Bedeutung und Vielfalt gewonnen. Die Grenzen dieses Verfahrens: Die Reaktion des Halogenids mit dem Oxyd muß bei niedrigerer Temperatur vonstattengehen als der Zerfall des erwarteten Oxydhalogenids. Während die Probleme bei der Darstellung von Oxydhalogeniden durch partielle Hydrolyse vorwiegend kinetische sind, treten hier thermodynamische Effekte in den Vordergrund. Wir treffen hier vorzugsweise thermisch recht stabile Verbindungen an.

Sehr brauchbar ist die Komproportionierung zur Darstellung der Oxydfluoride der Seltenen Erden, MOF [11, 34–38], deren große thermische Beständigkeit bereits aus ihrer Darstellbarkeit durch partielle Hydrolyse bei 800 °C hervorgeht.

Welche Bedeutung das genaue Studium der thermodynamischen Verhältnisse solcher Oxyd-Halogenid-Systeme besitzt, geht anschaulich aus thermischen Gleichgewichtsmessungen am System Ta₂O₅/TaCl₅ hervor, das oberhalb 500 °C mit gasförmigem TaOCl₃ im Gleichgewicht steht [39]. Beim Abkühlen zerfällt TaOCl₃ wieder, in Umkehr der Bildungsgleichung; jedoch konnte die Zusammensetzung TaOCl₃ auch auf anderem Weg bestätigt werden [32, 40]. Beim Niob dagegen kann man durch einfache Komproportionierung aus Oxyd und Halogenid mit präparativ brauchbaren Ergebnissen zu NbOCl₃ [41] und Nb₃O₇Cl [42] gelangen.

Mitunter kann man die Komproportionierungsmethode auch abwandeln, um Oxydhalogenide mittlerer Wer-

[*] Im folgenden wird der Ausdruck „Kommutierung“ für die Gegenreaktion einer „Dismutierung“ verwendet, die nicht mit Redox-Reaktion gekoppelt ist.



Der Ausdruck „Komproportionierung“ – für die Gegenreaktion einer „Disproportionierung“ – wird benutzt, wenn mit der Umsetzung ein Redox-Vorgang verbunden ist.

[33] H. Schäfer, Angew. Chem. 73, 11 (1961); H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

[34] F. Hund, Z. anorg. allg. Chem. 265, 62 (1951)

[35] W. Klemm u. H. A. Klein, Z. anorg. allg. Chem. 248, 167 (1941).

[36] W. Finkelburg u. A. Stein, J. chem. Physics 18, 1296 (1950)

[37] W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 4, 231 (1951).

[38] B. B. Cunningham, D. C. Feay u. M. A. Rollier, J. Amer. chem. Soc. 76, 3361 (1954).

[39] H. Schäfer u. E. Sibbing, Z. anorg. allg. Chem. 305, 341 (1960).

[40] K. Dehnicke, Angew. Chem. 73, 535 (1961).

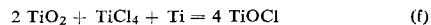
[41] H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 305, 327 (1960).

[42] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. anorg. allg. Chem. 307, 163 (1961).

tigkeitsstufen zu erhalten. So stellt man TiOCl [43] durch Komproportionierung entweder aus TiO₂ und



TiCl₃ nach der Gleichung (e) dar, oder unter Zusatz von metallischem Titan zu einem TiO₂/TiCl₄-Gemisch [Gl. (f)].



Auf ganz ähnliche Weise lassen sich VOCl [44] und CrOCl [45] darstellen, die sämtlich mit dem thermisch etwas empfindlicheren und deshalb nach dieser Methode nicht darstellbaren FeOCl im gleichen Gitter kristallisieren [44–46]. Die Komproportionierung läßt sich auch auf die Darstellung von NbOCl₂ [42] und TaOCl₂ [42] übertragen, indem man zu dem Oxyd/Halogenid-Gemisch metallisches Niob bzw. Tantal in stöchiometrischer Menge zugibt. Mit einer besonders schonenden Komproportionierung erhält man bei 70 °C aus Re₂O₇ und ReCl₅ ReOCl₄ [47], während ein Re₂O₇-Überschuß zu ReO₃Cl [47] führt.

Bei den Elementen der Hauptgruppen, deren Oxydhalogenide man nach dem Kommutierungsverfahren darstellen kann, liegen die angewendeten Temperaturen im allgemeinen etwas niedriger. Entsprechend handelt es sich oft auch um thermisch empfindliche Verbindungen. Niedrige Temperaturen setzen aber reaktionsfreudige Oxyde voraus, die man bei den Elementen Bor, Phosphor, Arsen, Schwefel und Selen findet. So lösen sich B₂O₃ in BCl₃ zu ringförmigem Trichlorboroxol (BOCl)₃ [48, 49] und As₂O₃ zu kettenförmigem, polymerem (AsOCl)_n [50]. Auch BF₃ und BBr₃ kann man mit B₂O₃ oberhalb 250 °C unter Druck zu Trimeren, zu den Trihalogenboroxolen, umsetzen, wobei die Verbindungen beim langsamen Abkühlen wieder in die Ausgangsverbindungen zerfallen [48, 49]. Durch rasches Abkühlen kann man jedoch das unterhalb –125 °C beständige (BOF)₃ erhalten [51]. Zur Darstellung von AlOBr [52] benötigt man wegen der geringeren Reaktionsfreudigkeit des Al₂O₃ bereits 440 °C, während die entsprechenden Galliumoxydhalogenide, GaOX, mit Ausnahme des GaOF sämtlich aus GaX₃ und Ga₂O₃ zwischen 300 und 400 °C darzustellen sind [53].

IV. Reaktionen von Halogeniden mit Oxyden anderer Elemente

In zahlreichen Fällen, in denen die Temperaturen für die Reaktion des Halogenids MX_{2n} mit dem Oxyd MO_n zu hoch liegen, um zu dem Oxydhalogenid zu führen, kann man mit Erfolg fremde Oxyde M'O_m anbieten.

[43] H. Schäfer, F. Wartenpfehl u. E. Weise, Z. anorg. allg. Chem. 295, 268 (1958).

[44] H. Schäfer u. F. Wartenpfehl, J. less-common Metals 3, 29 (1961).

[45] H. Schäfer u. F. Wartenpfehl, Z. anorg. allg. Chem. 308, 282 (1961).

[46] P. Ehrlich u. H.-J. Seifert, Z. anorg. allg. Chem. 301, 282 (1959).

[47] A. Brukl u. K. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 916 (1932).

[48] P. Baumgarten u. W. Bruns, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1753 (1939).

[49] J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 267, 1 (1951).

[50] E. Thilo u. P. Flögel, Angew. Chem. 69, 754 (1957); Z. anorg. allg. Chem. 329, 244 (1964).

[51] H. D. Fisher, W. J. Lehmann u. I. Shapiro, J. physic. Chem. 65, 1166 (1961).

[52] P. Hagenmüller, J. Rouxel u. B. LeNeindre, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 282 (1961).

[53] H. Hahn u. H. Katscher, Z. anorg. allg. Chem. 321, 85 (1963).

Das Verfahren leidet darunter, daß es häufig schwierig ist, die daneben entstehenden fremden Halogenide $M'X_{2m}$ abzutrennen [54,55]. Als Sauerstoff-Lieferanten eignen sich demnach einerseits Oxyde, aus denen leicht flüchtige oder in inerten Lösungsmitteln leicht lösliche Halogenide $M'X_{2m}$ entstehen. Andererseits ist die Reaktion auch in den Fällen brauchbar, in denen ein leicht flüchtiges oder leicht lösliches Oxydhalogenid $MO_{n-x}X_{2x}$ entsteht. Schließlich kann man gelegentlich auch bei dieser Methode zur Darstellung von Oxydhalogeniden mittlerer Wertigkeitsstufen gleichzeitig Redox-Reaktionen ablaufen lassen. Die große Variationsmöglichkeit in den Sauerstoff-Lieferanten läßt diese Reaktionen außerordentlich ausbaufähig erscheinen, nachdem bereits 1911 das Beispiel des $VOCl$ [56,57] beschrieben wurde [Gl. (g)], jedoch erst in den letzten



Jahren wieder aktuell wurde. In neuerer Zeit wurden sowohl neue Oxydhalogenide als auch bereits bekannte Oxydhalogenide vereinfacht gewonnen.

Als Sauerstoffüberträger haben sich As_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 und SiO_2 besonders bewährt, daneben aber auch TiO_2 , CrO_3 , NO_2 und SO_3 . So erhält man durch Lösen von As_2O_3 in $TiCl_4$ sehr bequem reines $TiOCl_2$ [54,55], während man aus Bi_2O_3 oder TiO_2 und $CrCl_3$ bei etwas höherer Temperatur $CrOCl$ [45] herstellt. Die bereits beschriebene Darstellung von $TaOCl_2$ [42] läßt sich so variieren, daß der Sauerstoff bei der Umsetzung von $TaCl_5$ mit Ta aus der Quarzwandung des Reaktionsgefäßes stammt. Auch Oxydhalogenide von Elementen der Hauptgruppen wurden dargestellt: $AlOCl$ [58] aus $AlCl_3$ und Sb_2O_5 , $AlOJ$ [59] aus AlJ_3 , am besten mit As_2O_3 . Das wegen seiner vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten [60] interessante SOF_4 [61] läßt sich mit kräftigen Oxydationsmitteln wie CeO_2 oder CrO_3 aus SF_4 erhalten. Bei 200 °C kann man auch mit NO_2 oxydieren oder mit katalytischen Mengen NO_2 auskommen und Luftsauerstoff als Oxydationsmittel verwenden.

V. Oxydhalogenide durch thermischen Abbau

Die Darstellung von Oxydhalogeniden durch thermischen Abbau setzt zwei wesentliche Bedingungen voraus: Einerseits muß die Zersetzung bei Temperaturen vonstatten gehen, unter denen die gebildeten Oxydhalogenide stabil sind. Andererseits müssen die entstehenden Stoffe leicht zu trennen sein, z. B. durch größere Unterschiede in den Flüchtigkeiten oder den Löslichkeiten.

Einige Oxydhalogenide sind durch thermischen Abbau anderer Oxydhalogenide zugänglich. So erreicht der J_2 -Dampfdruck über $NbOJ_3$ bei 270 °C 1 atm, wobei

- [54] P. Ehrlich u. W. Engel, *Naturwissenschaften* 48, 716 (1961).
- [55] P. Ehrlich u. W. Engel, *Z. anorg. allg. Chem.* 317, 21 (1962).
- [56] O. Ruff u. H. Lickfett, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44, 506 (1911).
- [57] F. Wedekind u. C. Horst, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 45, 262 (1912).
- [58] H. Schäfer, F. E. Wittig u. W. Wilborn, *Z. anorg. allg. Chem.* 297, 48 (1958).
- [59] P. Hagenmüller, J. Rouxel, J. David u. A. Colin, *Z. anorg. allg. Chem.* 323, 1 (1963).
- [60] F. Seel u. G. Simon, *Angew. Chem.* 72, 709 (1960).
- [61] W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3838 (1960).

$NbOJ_2$ [62] entsteht; $TiOJ_2$ spaltet bereits bei 120 °C im Vakuum Jod ab unter Bildung von $TiOJ$ [63]. Durch Erhitzen im geschlossenen Rohr entsteht aus $NbOCl_3$ neben NbO_2Cl auch Nb_3O_7Cl [64]. Die Wismutoxydhalogenide liefern bei der thermischen Behandlung ebenfalls komplizierter zusammengesetzte Verbindungen; aus $BiOCl$ entsteht z. B. beim Erhitzen auf 700 °C $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ [65,66], dessen ungewöhnliches Atomverhältnis aus der Schichtenfolge des Gitters erklärt werden kann [66], welche gleichzeitig die hohe thermische Beständigkeit verständlich macht. Zur Darstellung von Oxydhalogeniden durch thermischen Abbau kommen z. B. auch Strontium- und Bariumfluorosulfonat in Frage, die bei 500 °C in guter Ausbeute nach Gl. (h) Sulfurylfluorid liefern [67].



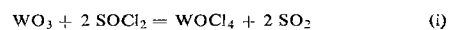
VI. Oxydhalogenide durch partielle Halogenierung von Oxyden

Ebenso wie man an Halogeniden mit einem Sauerstoffdonator das Halogen teilweise durch Sauerstoff ersetzen kann, so kann man auch Oxyde mit Halogen-Donatoren umsetzen. Die speziellen Probleme dieses Verfahrens ähneln sehr den in Abschnitt III und IV beschriebenen. Als besonders gut verwendbar haben sich dabei Halogenide erwiesen, deren bei der Reaktion auftretende Nebenprodukte leicht flüchtig sind: z. B. BF_3 , $COCl_2$, CCl_4 , HF , HCl , HBr , F_2 , Cl_2 , einige Interhalogen-Verbindungen sowie in neuester Zeit SeF_4 .

Andererseits kann man auch Halogenierungsmittel verwenden, deren Reaktionsprodukte nicht flüchtig sind, wenn das entstehende Oxydhalogenid selbst flüchtig oder unzersetzt löslich ist. Hier sind besonders $HOSO_2F$, SbF_3 , AgF , KF und CaF_2 zu nennen.

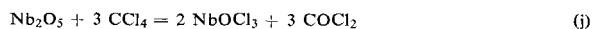
1. Chlorierungen mit $SOCl_2$

Seit einigen Jahren hat sich Thionylchlorid als sehr bequem zu handhabendes Reagens zur Darstellung von Oxydchloriden erwiesen. So kann man einfach durch Kochen unter Rückfluß aus V_2O_5 mit der stöchiometrischen Menge Thionylchlorid $VOCl_3$ [68] darstellen. Zur Präparation von $NbOCl_3$ [69,70] und $WOCl_4$ [69] muß man allerdings unter Druck arbeiten. Die Oxydchloride entstehen aber in hoher Reinheit und praktisch quantitativ, wenn man das nach Gleichung (i) entstehende Schwefeldioxyd abbläst.



- [62] H. Schäfer u. R. Gerken, *Z. anorg. allg. Chem.* 317, 105 (1962).
- [63] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* 76, 578 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 646 (1964).
- [64] K. Huber u. J. Baunok, *Chimia* 15, 365 (1961).
- [65] A. E. Arppe, *Poggendorfs Ann. Physik Chem.* 64, 246 (1845).
- [66] L. G. Sillen u. M. Edstrand, *Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. Abt.* 104, 178 (1942).
- [67] E. L. Muetterties u. D. D. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5914 (1958).
- [68] H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 254, 255 (1947).
- [69] H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 254, 260 (1947).
- [70] H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 267, 213 (1952).

Einige Oxyde können mit gutem Erfolg mit Halogeniden des Kohlenstoffs partiell halogeniert werden, meist bei etwa 200 °C und deshalb unter Druck. Um eine vollständige Halogenierung des Oxyds zu verhindern, setzt man stöchiometrische Mengen ein. Die Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen müssen frei von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen sein, da sonst Reduktionen eintreten können. Die Reaktion verläuft unter Bildung des leicht flüchtigen Phosgens, z. B. nach Gleichung (j),



und eignet sich vorzüglich zur Darstellung von NbOCl₃ [71], NbOBr₃ [72] und WOCl₄ [73]. Durch Variation der CBr₄-Mengen lassen sich beim Wolfram die Oxydbromide WObBr₄ und WO₂Br₂ [74] herstellen.

3. Halogenierungen mit Halogenen und Interhalogenverbindungen

Der Elektronegativitätsverhältnisse wegen sind unter den Halogenen nur Fluor und fluorhaltige Interhalogen-Verbindungen in der Lage, Sauerstoff in Oxyden zu substituieren. Der Ersatz von Brom und Jod in Oxydbromiden und Oxydjodiden durch Chlor bzw. Brom ist ohne großen Belang, da es in den meisten Fällen leichter ist, Oxydchloride direkt herzustellen. Dagegen ist der Chlor-Austausch in Chloriden durch elementares Fluor in einigen Fällen zweckmäßig. Als Fluorierungsmittel können verwendet werden: F₂, ClF₃, BrF₃, JF₃ und JF₅.

Die polaren Interhalogenverbindungen erleichtern gegenüber Fluor die Reaktion, was niedrigere Umsetzungstemperaturen erlaubt. So benötigt man zur Darstellung von VOF₃ [75] aus V₂O₅ und F₂ immerhin 475 °C, und auch zur Fluorierung von MoO₃ mit F₂ bedarf es höherer Temperatur. Dagegen verlaufen Umsetzungen mit Interhalogenverbindungen durchwegs bei tieferen Temperaturen; mit BrF₃ kann man sehr einfach aus OsO₄ OsO₃F₂ [76] darstellen. JF₃ und JF₅ sind ebenfalls gelegentlich zur teilweisen Fluorierung von Oxyden herangezogen worden. CrO₃ und JF₃ setzen sich glatt zu CrO₂F₂ [77] um, während JF₅ zur Darstellung von MnO₃F aus KMnO₄ geeignet ist; entsprechend erhält man ReO₃F aus KReO₄ mit JF₅ [78]. Auf sehr bequeme Weise entsteht VOF₃ [79] durch Fluorieren von VOCl₃ mit ClF₃ bereits bei Zimmertemperatur.

[71] D. E. Sands, A. Zalkin u. R. F. Elson, Acta crystallogr. 12, 21 (1959).

[72] M. Chaigneau, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248, 3173 (1959).

[73] A. Michael u. A. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 44, 382 (1910).

[74] M. Pouraud u. M. Chaigneau, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 249, 2568 (1959).

[75] La Verne E. Trevor, J. phys. Chem. 62, 362 (1958).

[76] M. A. Hepworth u. P. L. Robinson, J. inorg. nuclear Chem. 4, 274 (1957).

[77] G. D. Flesch u. H. J. Svec, J. Amer. chem. Soc. 80, 3189 (1958).

[78] E. E. Aynsley u. M. L. Hair, J. chem. Soc. (London) 1958, 3747.

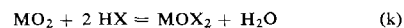
[79] K. Dehnicke u. M. Afify, unveröffentlicht.

In jüngster Zeit haben sich SF₄ und SeF₄ in einigen Fällen als besonders günstige Fluorierungsmittel erwiesen. Ihre Reaktionsprodukte, SOF₂ und SeOF₂, sind leicht flüchtig und können so bequem abgetrennt werden.

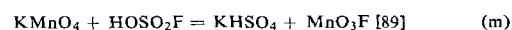
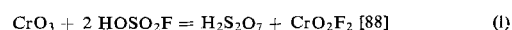
Die ausgezeichneten Fluorierungseigenschaften beruhen im wesentlichen auf der Struktur des SF₄ und SeF₄: trigonale Bipyramiden, bei denen zwei Fluoratom und das einsame Elektronenpaar äquatorial angeordnet sind, während die beiden restlichen Fluoratom die Spitzen besetzen [80, 81]. Die Verbindungen sind damit strukturell analog zu den als guten Fluorierungsmitteln bekannten Interhalogenverbindungen und zu einigen Fluoridchloriden der V. Hauptgruppe, z. B. SbF₃Cl₂, das ebenfalls eine trigonale Bipyramide bildet [82]. Solche Strukturanalogien spiegeln sich im Chemismus dieser Verbindungen. So kann man bereits bei 5 °C CrO₃ mit SF₄ zu CrO₂F₂ [83] fluorieren. Auch SeF₄ reagiert sehr gut mit CrO₃ oder einfacher mit K₂Cr₂O₇ zu CrO₂F₂ [84, 85].

5. Halogenierungen mit Halogenwasserstoffen und Halogensulfonsäuren

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Oxyde wird das Reagens in großem Überschuß verwendet, wobei man im strömenden Gas arbeitet, um das nach Gleichung (k) entstehende Wasser zu transportieren. So lassen sich z. B. die Oxydchloride der Seltenen



Erden, MOCl, durch Überleiten eines feuchten HCl-Stromes über die Sesquioxyde M₂O₃ bei höherer Temperatur darstellen [86]; diese Reaktion läßt sich auch auf AmOCl [87] ausdehnen. Verwendet man Halogensulfonsäuren als Halogenierungsmittel, so entstehen als Nebenprodukte Dischwefelsäure bzw. Alkalihydrogensulfat [siehe Reaktion (l) und (m)]:



Die Trennung der Reaktionsprodukte setzt voraus, daß bei der Halogenierung ein leicht flüchtiges Oxydhalogen-

[80] F. A. Cotton, J. W. George u. J. S. Waugh, J. chem. Physics 28, 994 (1958).

[81] J. A. Rolfe, L. A. Woodward u. D. A. Long, Trans. Faraday Soc. 49, 1388 (1953).

[82] K. Dehnicke u. J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 323, 267 (1963).

[83] H. L. Krauss u. F. Schwarzbach, Chem. Ber. 94, 1205 (1961).

[84] N. V. Sidgwick: The Chemical Elements and their Compounds. Clarendon Press, Oxford 1950, S. 817, 1044.

[85] P. L. Robinson u. N. Bartlett, J. chem. Soc. (London) 1961, 3549.

[86] C. W. Koch u. R. J. Borg, zitiert bei D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. chem. Soc. 75, 6069 (1953).

[87] C. W. Koch, zitiert bei D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. chem. Soc. 75, 4560 (1953).

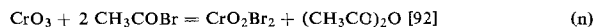
[88] H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 247, 135 (1941).

[89] A. Engelbrecht u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 76, 2042 (1954).

nid entsteht. So kann man sehr schonend aus Chlorsulfonsäure und HNO_3 bei -60°C NO_2Cl [90,91] herstellen.

6. Spezielle Halogenierungsmittel

In diesem Kapitel sollen weniger wichtige Halogenierungsmittel erwähnt werden, die jedoch die gezielte Darstellung einiger Oxydhalogenide erlauben. Hierzu zählen Acetylchlorid, das mit CrO_3 nach Gleichung (n) reagiert, und S_2Cl_2 , das als wirksames Reagens bei der



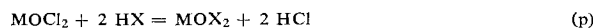
Chlorierung von MoO_3 /Schwefel-Gemischen zu MoOCl_4 [93], führt [Gl. (o)]



Schließlich werden auch BF_3 [94,95], VF_5 [96] und CoF_3 [77] gelegentlich als Fluorierungsmittel für Oxyde vorgeschlagen.

VII. Umhalogenierungen von Oxydhalogeniden

Als Halogenierungsmittel kommen vorzugsweise HBr und HF in Frage, die mit Oxydchloriden umgesetzt werden [Gl. (p)].



Die Reaktionen gehen meistens zügig vonstatten, da das entstehende HCl leichter flüchtig ist als HF und HBr . Auf diese Weise sind die Oxydhalogenide VOF_2 [97] aus VOBr_2 , ReO_3F [89] aus ReO_3Cl , oder SeOBr_2 [98] aus SeOCl_2 zugänglich.

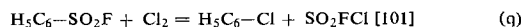
Auch bei anderen Verfahren zur Umhalogenierung von Oxydhalogeniden nutzt man die Schwerlöslichkeit oder die Flüchtigkeit eines der Reaktionspartner aus. So läßt sich SOCl_2 in flüssigem SO_2 mit darin gelöstem KBr sehr leicht zu SOBr_2 [99] umsetzen, das als weißer Niederschlag ausfällt. Die Flüchtigkeit des SeOF_2 nutzt man aus, um SeOCl_2 durch Erwärmen mit KF zu fluorieren [100]. In einigen Fällen hat sich auch SbF_3 als gutes Fluorierungsmittel für Oxydchloride erwiesen, wenn man etwas SbCl_5 als Katalysator zu-

gibt. Vermutlich entstehen intermediär Fluoridchloride des Sb^{5+} , auf deren besondere Fluorierungseigenschaften bereits hingewiesen wurde. So kann man z. B. in guten Ausbeuten COF_2 [101] aus COCl_2 im Autoklaven herstellen.

VIII. Oxydhalogenide mit zwei Halogen-Komponenten

Einige Oxydfluoridchloride lassen sich aus Oxydchloriden mit der berechneten Menge eines Fluorierungsmittels herstellen. So eignet sich wiederum SbF_3 als partielles Fluorierungsmittel zur Herstellung von COFCl [101] aus COCl_2 , oder von SOFCI [101] aus SOCl_2 . Um CrO_2FCI [102] zu gewinnen, kombiniert man das Oxydfluorid mit dem Oxydchlorid im Molverhältnis 1:1.

Eine originelle Darstellung des Sulfurylfluoridchlorids, SO_2FCI , bedient sich der gezielten Chlorierung eines organisch substituierten Oxydfluorids, des Benzolsulfonylfluorids [siehe Gl. (q)].



IX. Oxydhalogenide aus Halogeniden und Sauerstoff

Ähnlich wie man in Oxyden mit Fluor einen Teil des Sauerstoffs gegen Fluor austauschen kann, gelingt auch die partielle Substitution von Chlor und Brom in Chloriden und Bromiden durch Sauerstoff, etwa nach Reaktion (r).



Die im Vergleich zu Fluor geringere Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs wird durch die gegenüber den Oxyden größere Reaktionsfreudigkeit der Chloride und Bromide etwa kompensiert. So kann man VOCl [46] durch Erhitzen von VCl_3 im Sauerstoffstrom erhalten, und UO_2Cl_2 [103] entsteht aus UCl_4 und Sauerstoff bei 300°C . In anderen Fällen weist das Verfahren Schwächen auf, deren augenfälligste die schwierige Dosierung des Sauerstoffs und die heterogene Phase (fest/gasförmig) sind.

X. Oxydhalogenide durch Oxydation niederer Oxyde oder Oxydhalogenide mit Halogenen

Die im Prinzip am NO und SO_2 schon länger bekannte Reaktion konnte vor einiger Zeit auf die Herstellung von ReO_3Cl [104] (aus ReO_3 und Chlor bei 160°C) und von ReO_2Br_2 [105] (aus ReO_2 und Br_2) ausgedehnt werden.

[101] H. J. Emeléus u. J. F. Wood, J. chem. Soc. (London) 1948, 2183.

[102] A. Engelbrecht u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 74, 5262 (1952).

[103] H. A. Leary u. J. F. Suttle in: Inorganic Syntheses. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1957, Bd. V, S. 148.

[104] C. J. Wolf, A. F. Clifford u. W. H. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 79, 4257 (1957).

[105] R. Colton, J. chem. Soc. (London) 1962, 2078.

[90] M. Schmeisser, Z. anorg. allg. Chem. 255, 33 (1948).

[91] F. Seel u. I. Nogrady, Z. anorg. allg. Chem. 269, 188 (1952).

[92] H. L. Krauss u. K. Stark, Z. Naturforsch. 17b, 1 (1962).

[93] I. A. Glukhov u. L. A. Tikhomirow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 3, No. 2, 19 (1960); Chem. Abstr. 56, 9690 (1962).

[94] H. A. Lehmann u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 272, 73 (1953).

[95] A. Simon u. R. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 311, 224 (1961).

[96] H. C. Clark u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1958, 192.

[97] O. Ruff u. H. Lickfett, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2539 (1911).

[98] F. Govaert u. M. Hansens, Natuurwetensch. Tijdschr. 20, 77 (1938).

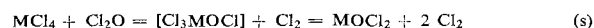
[99] M. J. Frazer u. W. Geraard, Chem. and Ind. 1954, 280.

[100] R. Paetzold u. K. Aurich, Z. anorg. allg. Chem. 315, 72 (1962).

Die geringe Reaktionsfähigkeit mancher Oxyde kann man umgehen, indem man sie gewissermaßen *in statu nascendi* mit Halogenen umsetzt. Dabei wird das Element in sauerstoffhaltigem gasförmigem Halogen verbrannt. So kann man z. B. OsO_3F_2 [76] aus Osmium im O_2/F_2 -Strom herstellen oder Rhenium zu ReOF_5 [106] umsetzen. Mitunter kann der notwendige Sauerstoff auch durch die Fluorierung des Glasmaterials entstehen, wie bei der Fluorierung von Ruthenium im BrF_3/Br_2 -Strom, wobei man RuOF_4 [107] erhält, oder bei der Darstellung von CrOF_4 [108] durch direkte Fluorierung von Chrom. Das Verfahren ist noch verhältnismäßig wenig ausgearbeitet und verspricht interessante Variationsmöglichkeiten.

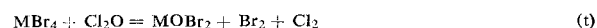
XI. Oxydhalogenide aus Halogeniden und Dichlormonoxyd

Zur Herstellung von Oxydhalogeniden kann man die Elektropositivität des Chlors im Dichlormonoxyd ausnutzen. Cl_2O reagiert mit zahlreichen Chloriden und Bromiden unter teilweisem Austausch des Chlors oder Broms gegen Sauerstoff, wobei als nicht isolierbare Zwischenprodukte Hypochlorite auftreten, die spontan weiteres Halogen abspalten und Oxydchloride liefern [siehe Gl. (s)].



Die Reaktion wurde bereits 1875 beim Studium der Eigenschaften des Cl_2O bei der Umsetzung mit PCl_5 entdeckt, die zu POCl_3 [109] führte, jedoch bis vor kurzem nicht weiter verfolgt wurde.

Auch Oxydbromide kann man so herstellen; doch bildet sich beim Versuch, hohe Ausbeuten zu erreichen, durch freierwerdendes Chlor nebenher Oxydchlorid. Die Umsetzung verläuft nach Gleichung (t).



Wegen der oxydierenden Wirkung von Cl_2O und Cl_2 lassen sich nur Oxydchloride in den höchsten Wertigkeitsstufen darstellen. Die Umsetzungen verlaufen sehr schonend bei Zimmertemperatur (und darunter) und – von den Oxydbromiden abgesehen – völlig ohne Nebenreaktionen. Als Nebenprodukt tritt lediglich Chlor auf, das leicht entfernt werden kann. Das Cl_2O erhält man sehr einfach durch Überleiten von Chlor über Quecksilberoxyd. Mitgeführtes Chlor braucht man allgemein nicht abzutrennen, da es ohnehin als Nebenprodukt entsteht; bei den Oxydbromiden empfiehlt sich die Abtrennung allerdings. Wie schonend man arbeiten kann, zeigt sich besonders deutlich an dem thermisch sehr empfindlichen PbOCl_2 [40], das aus PbCl_4 und Cl_2O bei -10°C hergestellt wird.

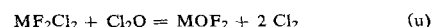
Mit der „Dichlormonoxyd-Methode“ können also einerseits thermisch empfindliche Oxydhalogenide, die

nicht durch Komproportionierungen zugänglich sind, wie auch andererseits Oxydhalogenide, bei deren Präparation Nebenprodukte stören (z. B. HCl bei der partiellen Hydrolyse eines Halogenids), gewonnen werden. So gelingen auch die Darstellungen von SbOCl_3 [110] und SbO_2Cl [111] aus SbCl_5 und Cl_2O bei Zimmertemperatur, weiterhin von VO_2Cl [112] aus VOCl_3 , SnOCl_2 [113] aus SnCl_4 , TiOCl_2 aus TiCl_4 [113a] und AsO_2Cl [114] aus AsCl_3 .

Etwas schwieriger erhält man Oxydchloride, wenn man von festen Chloriden ausgehen muß, z. B. MoCl_5 , TaCl_5 und ZrCl_4 . Hier kann man sich helfen, indem man zu einer auf -30°C gekühlten Aufschlämmung der Chloride in CCl_4 die berechnete Menge Cl_2O gibt und unter Rühren langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. So entstehen aus den Chloriden in guten Ausbeuten TaOCl_3 , $\text{Ta}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ [40], ZrOCl_2 [115] und MoOCl_4 [116]. Die Leistungsfähigkeit der „Dichlormonoxyd-Methode“ wird besonders am Beispiel des ZrOCl_2 deutlich, einem Oxydchlorid, zu dessen Darstellung bisher alle übrigen Methoden versagt haben.

Die Darstellung von Oxydbromiden aus Metallbromiden und Cl_2O gelingt in der Schmelze oder in CCl_4 mit TiBr_4 , das zu TiOBr_2 [117] führt; aus SnBr_4 erhält man entsprechend SnOBr_2 [117].

Auch Oxydfluoride lassen sich in einigen Fällen mit Hilfe von Cl_2O herstellen. Als Ausgangsprodukte benötigt man definierte Fluoridchloride, deren Chlor durch Cl_2O quantitativ gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, gemäß Gleichung (u). So erhält man aus TiF_2Cl_2



in glatter Reaktion TiOF_2 [118], aus SbF_3Cl_2 entsteht SbOF_3 [119] und aus SbFCl_4 das SbO_2F [111].

XII. Oxydhalogenide aus Halogeniden und Ozon

Die Reaktion zwischen einigen Halogeniden und Ozon zeigt Analogien zur Reaktion von Oxydhalogeniden mit Chlormonoxyd. Auch in der Struktur von Cl_2O und O_3 findet sich eine Ähnlichkeit: bei Ozon beträgt der Bindungswinkel 116° , bei Cl_2O 109° . Das Ozon ist etwas weniger reaktionsfreudig als das Dichlormon-

[110] K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 312, 237 (1961).

[111] K. Dehnicke u. J. Weidlein, unveröffentlicht.

[112] K. Dehnicke in G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. 2, S. 1107.

[113] K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 308, 72 (1961).

[113a] K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 309, 266 (1961).

[114] K. Dehnicke, Vortrag auf dem XXVII. IUPAC-Kongreß, München 1959, Nr. A 1042.

[115] K. Dehnicke u. K.-U. Meyer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[116] L. Dorn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963.

[117] K. Dehnicke, Angew. Chem. 73, 763 (1961).

[118] K. Dehnicke, Angew. Chem. 74, 495 (1962).

[119] J. Weidlein, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1962.

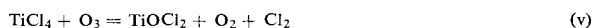
[106] E. E. Aynsley, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1950, 1622.

[107] J. H. Holloway u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1963, 527.

[108] A. J. Edwards, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 205.

[109] P. Spring, Bull. Acad. Sci. Belgique 2, 39, 895 (1875).

oxyd [*]. So reagieren TiCl_4 , SnCl_4 und VOCl_3 erst bei ihrem Siedepunkt zu allerdings außerordentlich reinen Oxydchloriden TiOCl_2 , SnOCl_2 und VO_2Cl [120]. Die Reaktionen verlaufen nach der Bruttogleichung (v).



Den eigentlichen Fortschritt gegenüber der Cl_2O -Methode bieten – neben der ungewöhnlichen Reinheit aller Präparate – die Umsetzungen des Ozons mit Bromiden bei niedrigen Temperaturen zu Oxydbromiden. So kann man bequem und mit sehr geringen Kosten durch Einleiten eines mit Sauerstoff verdünnten Ozonstromes in Titan-tetrabromid TiOBr_2 herstellen, aus SnBr_4 erhält man SnOBr_2 , und VOBr_3 setzt sich mit Ozon zu dem thermisch empfindlichen $\text{V}_4\text{O}_9\text{Br}_2$ [120] um.

Schließlich ist es in neuester Zeit gelungen, auch Oxydjodide nach der „Ozon-Methode“ herzustellen. Da die Metalljodide allgemein relativ hohe Schmelzpunkte haben, so daß Reaktionen in der Schmelze nicht in Frage kommen, ist man bei den Umsetzungen mit Ozon (die möglichst in homogener Phase durchgeführt werden müssen) auf Lösungsmittel angewiesen; dabei hat sich Cyclohexan als besonders brauchbar erwiesen. Jodide mit geringer Löslichkeit werden aufgewirbelt; in dem Maße wie das gelöste Jodid mit Ozon reagiert, wird aus dem Bodenkörper Jodid nachgeliefert. Auf diese Weise konnte man die Oxydjodide TiOJ_2 , SnOJ_2 [63] und $\text{Ge}_2\text{O}_3\text{J}_2$ [14] erhalten. Bemerkenswert an dieser Umsetzung (w) ist, daß ausgeschiedenes Jod erst dann mit



Ozon zu Jodoxyden reagiert, wenn sämtliches Metalljodid verbraucht ist.

XIII. Synthese von Oxydfluoriden mit Hilfe von Chlornitrat

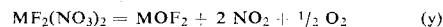
Eine Reihe von Oxydfluoriden läßt sich infolge geringer Polarität der M–Cl-Bindungen in den einzusetzenden Fluoridchloriden, z. B. SnF_2Cl_2 , nicht mit Hilfe von Cl_2O darstellen. Mit dem stärker polaren Chlornitrat,

[*] Die gegenüber MX_n im Vergleich zu Cl_2O verringerte Reaktionsfähigkeit des O_3 kann folgende Gründe haben: Der größere Bindungswinkel des O_3 bewirkt eine Abnahme der Donatoreigenschaft des mittleren O-Atoms im Vergleich zu Cl_2O . Dadurch wird der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt einer Adduktbildung mit den als Lewis-Säuren wirkenden Metallhalogeniden erschwert [113a]. Hinzu kommt die Abnahme der Polarität der O–O-Bindung des O_3 im Vergleich mit der in der O–Cl-Bindung des Cl_2O [vgl. auch K. Dehnicke, Chem. Ber., im Druck].

ClONO_2 [121,122], kann man jedoch über einen Umweg schließlich zu definierten Oxydfluoriden kommen. Als primäre Reaktionsprodukte entstehen nach Gl. (x) die meist isolierbaren Fluoridnitratre [127] [**].

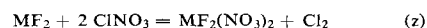


Das Chlornitrat gewinnt man einfach aus N_2O_5 und Cl_2O [125], die hier nacheinander auf das Fluoridchlorid aufkonzentriert werden. In einer zweiten Reaktionsstufe (y) zersetzt



man das Fluoridnitrat thermisch, wobei das entsprechende Oxydfluorid entsteht. Die Methode diente zur Darstellung von AsOF_3 [126] aus AsF_3Cl_2 , von SbOF_3 [119] aus SbF_3Cl_2 , von SbO_2F [127] aus SbCl_4F , von SnOF_2 [118] aus SnF_2Cl_2 und von Sn_2OF_6 [127] aus SnFCl .

Allerdings stehen die erforderlichen definierten Fluoridchloride nur in begrenzter Zahl und Reinheit zur Verfügung. Es ist daher bemerkenswert, daß auch niedere Fluoride mit Chlornitrat zu den gewünschten Fluoridnitraten führen [siehe Reaktion (z)], deren thermische Zersetzung nach Gleichung (y) zu Oxydfluoriden führt.



So lassen sich die Oxydfluoride SbOF_3 , SbO_2F [111] und TlOF [121] aus SbF_3 , SbOF bzw. TlF darstellen.

Herrn Prof. Dr. J. Goubeau danke ich sehr herzlich für wertvolle Hinweise und für seine stete Förderung. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 15. Juni 1964 [A 409]

[120] K. Dehnicke, Angew. Chem. 75, 419 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 325 (1963).

[121] H. Martin u. T. Jacobsen, Angew. Chem. 67, 524 (1955); Z. physik. Chem. NF 17, 375 (1958).

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

[**] Die Reaktion ist wegen der ausgeprägten Elektropositivität des mit Sicherheit über Sauerstoff gebundenen Chlors [123,124] im Chlornitrat möglich.

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

[124] A. J. Arvia, L. F. R. Cafferata u. H. J. Schumacher, Chem. Ber. 96, 1187 (1963).

[125] M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, zitiert in G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. 1, S. 298.

[126] K. Dehnicke, Angew. Chem. 76, 385 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 448 (1964).

[127] K. Dehnicke, J. Weidlein u. K. Krogmann, Angew. Chem. 75, 1110 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 142 (1964).