

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  $\beta$  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 Cyclopropenylum-Verbindungen ist erst acht Jahre alt. In dieser kurzen Zeit wurden jedoch die wesentlichen Fragen beantwortet, so daß nur noch einige synthetische Aufgaben harren: Das unsubsti-

[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).

tuierte Cyclopropenylum-Kation (1), das Benzo-cyclopropenylum-Kation und das Bicyclo[3.1.0]hexatrien (75).

Die Darstellung der substituierten Cyclopropenylum-Salze, Cyclopropenone und Methylen-cyclopropene hat den Kreis der „Hückel-aromatischen“ Systeme erweitert. Das Studium ihrer Eigenschaften und Reaktivität 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 Cyclopropenylum-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. Darauf 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  $P_2O_3Cl_4$  [2] aus  $POCl_3$ , oder die durch partielle Hydrolyse von  $SiCl_4$  zugänglichen Siliciumoxydhalogenide der allgemeinen Formel  $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ , 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. Reinboldt u. W. Wisfeld, Liebigs Ann. Chem. 517, 197 (1935).

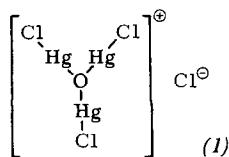
[4] W. C. Schumb u. D. F. Holloway, J. Amer. chem. Soc. 63, 2753 (1941).

[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  $\text{Hg}-\text{X}$ -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  $800^\circ\text{C}$  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 flüssauren Lösungen von Niob- und Tantalpentoxyd sind die Oxydfluoride  $\text{NbO}_2\text{F}$  und  $\text{TaO}_2\text{F}$  [12] zugänglich. Allerdings soll darauf hingewiesen werden, daß es sehr schwierig ist, die Produkte auf diesem Weg gänzlich frei von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu bekommen. So erhält man z. B. beim Trocknen einer flüssauren  $\text{Ti}^{4+}$ -Lösung ein „ $\text{TiOF}_2$ “ [13], dessen  $\text{OH}^-$ -Anteil bis zu 50 % des Fluororgehalts betragen kann und das folglich als  $\text{TiO}(\text{OH})\text{F}$  [14] formuliert werden muß. Dabei bleibt das Gitter des im  $\text{ReO}_3$ -Typ kristallisierenden  $\text{TiOF}_2$  [15] erhalten, was seinen Grund in den praktisch gleichgroßen Radien von  $\text{OH}^-$  und  $\text{F}^-$  hat.

Eine gewisse Bedeutung besitzt die partielle Hydrolyse schließlich noch für die Darstellung einiger Oxydchloride, Oxydbromide und Oxydiodide 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

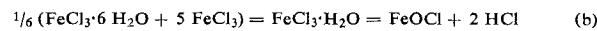
- [8] A. Weiss, G. Nagorsen u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 273, 151 (1953).
- [9] S. Fried, F. Hagemann u. W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 72, 772 (1950).
- [10] A. I. Popov u. G. E. Knudson, J. Amer. chem. Soc. 76, 3921 (1954).
- [11] A. Zalkin u. T. H. Templeton, J. Amer. chem. Soc. 75, 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. Dehncke, 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).

der Oxydiodide  $\text{MOJ}$  ( $\text{M} = \text{La, Sm, Tm, Y, Ac, Pu}$ ), 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  $\text{ZrOCl}_2$  [23–25], oder die überraschend verlaufende Hydrolyse des  $\text{TaCl}_5$  [26, 27], die – im Gegensatz zu  $\text{NbCl}_5$ , aus dem  $\text{NbOCl}_3$  entsteht – nicht zu einem Oxydchlorid führt, sondern ausschließlich zu  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; 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  $\text{FeCl}_3$  unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung  $\text{FeOCl}$  [29], gemäß Gleichung (b).



In besonderen Fällen kann man eine Hydrolyse mit einer Oxydation oder Reduktion kombinieren. So entstehen die Oxydhalogenide  $\text{EuOJ}$  [30] und  $\text{PuOF}$  [31] aus  $\text{EuJ}_2$  durch oxydierende Hydrolyse in einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bzw. durch reduzierende Hydrolyse von  $\text{PuF}_4$  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  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbBr}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  bereits bei  $90^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Äthylhalogenid, wobei die solvatfreien Oxydhalogenide  $\text{NbOCl}_3$  [siehe Gl. (c)],  $\text{NbOBr}_3$  und  $\text{TaOCl}_3$  [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. hebd. 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).

### 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)].



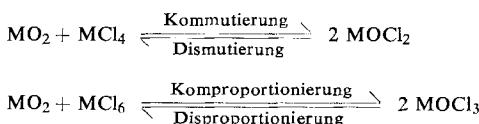
Das Verfahren hat in neuerer Zeit durch die umfassenden Arbeiten von Schäfer [33] über chemische Transportreaktionen praktisch und theoretisch noch erheblich an Bedeutung und Vielfalt gewonnen. Die Grenzen dieses Verfahrens: Die Reaktion des Halogenids mit dem Oxyd muß bei niedrigerer Temperatur vorstatten gehen 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 hervorging.

Welche Bedeutung das genaue Studium der thermodynamischen Verhältnisse solcher Oxyd-Halogenid-Systeme besitzt, geht anschaulich aus thermischen Gleichgewichtsmessungen am System  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaCl}_5$  hervor, das oberhalb 500 °C mit gasförmigem  $\text{TaOCl}_3$  im Gleichgewicht steht [39]. Beim Abkühlen zerfällt  $\text{TaOCl}_3$  wieder, in Umkehr der Bildungsgleichung; jedoch konnte die Zusammensetzung  $\text{TaOCl}_3$  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  $\text{NbOCl}_3$  [41] und  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$  [42] gelangen.

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

[\*] Im folgenden wird der Ausdruck „Kommutterung“ 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).

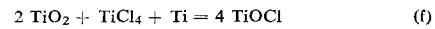
[41] H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 305, 327 (1960).

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

tigkeitsstufen zu erhalten. So stellt man  $\text{TiOCl}$  [43] durch Komproportionierung entweder aus  $\text{TiO}_2$  und



$\text{TiCl}_3$  nach der Gleichung (e) dar, oder unter Zusatz von metallischem Titan zu einem  $\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ -Gemisch [Gl. (f)].



Auf ganz ähnliche Weise lassen sich  $\text{VOCl}$  [44] und  $\text{CrOCl}$  [45] darstellen, die sämtlich mit dem thermisch etwas empfindlicheren und deshalb nach dieser Methode nicht darstellbaren  $\text{FeOCl}$  im gleichen Gitter kristallisieren [44–46]. Die Komproportionierung lässt sich auch auf die Darstellung von  $\text{NbOCl}_2$  [42] und  $\text{TaOCl}_2$  [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  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{ReCl}_5$   $\text{ReOCl}_4$  [47], während ein  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Überschuß zu  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  [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  $\text{B}_2\text{O}_3$  in  $\text{BCl}_3$  zu ringförmigem Trichlorboroxol ( $\text{BOCl}_3$ ) [48, 49] und  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu kettenförmigem, polymerem ( $\text{AsOCl}_m$ ) [50]. Auch  $\text{BF}_3$  und  $\text{BBr}_3$  kann man mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  oberhalb 250 °C unter Druck zu Trimeren, zu den Trihalogen-boroxolen, 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 ( $\text{BOF}_3$ ) erhalten [51]. Zur Darstellung von  $\text{AlOBr}$  [52] benötigt man wegen der geringeren Reaktionsfreudigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits 440 °C, während die entsprechenden Galliumoxydhalogenide,  $\text{GaOX}$ , mit Ausnahme des  $\text{GaOF}$  sämtlich aus  $\text{GaX}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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  $\text{MX}_{2n}$  mit dem Oxyd  $\text{MO}_n$  zu hoch liegen, um zu dem Oxydhalogenid zu führen, kann man mit Erfolg fremde Oxyde  $\text{M}'\text{O}_m$  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. Bruckl u. K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 916 (1932).

[48] P. Baumgarten u. W. Bruns, Ber. dtsch. 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 vieleitigen Reaktionsmöglichkeiten [60] interessante  $SOF_4$  [61] lässt sich mit kräftigen Oxydationsmitteln wie  $CeO_2$  oder  $CrO_3$  aus  $SF_4$  erhalten. Bei  $200^\circ C$  kann man auch mit  $NO_2$  oxydieren oder mit katalytischen Mengen  $NO_2$  auskommen und Luftsauerstoff als Oxydationsmittel verwenden.

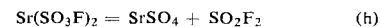
## V. Oxydhalogenide durch thermischen Abbau

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  $270^\circ C$  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. Hagenmuller, 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  $120^\circ C$  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  $700^\circ C$   $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$  [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  $500^\circ C$  in guter Ausbeute nach Gl. (h) Sulfurylfluorid liefern [67].

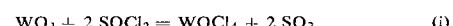


## VI. Oxydhalogenide durch partielle Halogenierung von Oxyden

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.

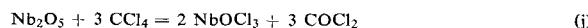
### 1. Chlorierungen mit $SOCl_2$

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 abblässt.



- [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. Arpp, 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. Muettterties 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  $\text{NbOCl}_3$  [71],  $\text{NbOBr}_3$  [72] und  $\text{WOCl}_4$  [73]. Durch Variation der  $\text{CBr}_4$ -Mengen lassen sich beim Wolfram die Oxyd-bromide  $\text{WOBr}_4$  und  $\text{WO}_2\text{Br}_2$  [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 Oxyd-bromiden und Oxydiodiden 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:  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{JF}_3$  und  $\text{JF}_5$ .

Die polaren Interhalogenverbindungen erleichtern gegenüber Fluor die Reaktion, was niedrigere Umsetzungstemperaturen erlaubt. So benötigt man zur Darstellung von  $\text{VOF}_3$  [75] aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{F}_2$  immerhin 475 °C, und auch zur Fluorierung von  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{F}_2$  bedarf es höherer Temperatur. Dagegen verlaufen Umsetzungen mit Interhalogenverbindungen durchwegs bei tieferen Temperaturen; mit  $\text{BrF}_3$  kann man sehr einfach aus  $\text{OsO}_4$   $\text{OsO}_3\text{F}_2$  [76] darstellen.  $\text{JF}_3$  und  $\text{JF}_5$  sind ebenfalls gelegentlich zur teilweisen Fluorierung von Oxyden herangezogen worden.  $\text{CrO}_3$  und  $\text{JF}_3$  setzen sich glatt zu  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  [77] um, während  $\text{JF}_5$  zur Darstellung von  $\text{MnO}_3\text{F}$  aus  $\text{KMnO}_4$  geeignet ist; entsprechend erhält man  $\text{ReO}_3\text{F}$  aus  $\text{KReO}_4$  mit  $\text{JF}_5$  [78]. Auf sehr bequeme Weise entsteht  $\text{VOF}_3$  [79] durch Fluorieren von  $\text{VOCl}_3$  mit  $\text{ClF}_3$  bereits bei Zimmertemperatur.

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

[72] M. Chaigneau, C. R. hebd. 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. hebd. Séances Acad. Sci. 249, 2568 (1959).

[75] La Verne E. Trevor, *J. physic. 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.

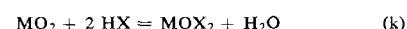
[79] K. Dehnicke u. M. Afify, unveröffentlicht.

In jüngster Zeit haben sich  $\text{SF}_4$  und  $\text{SeF}_4$  in einigen Fällen als besonders günstige Fluorierungsmittel erwiesen. Ihre Reaktionsprodukte,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{SeOF}_2$ , sind leicht flüchtig und können so bequem abgetrennt werden.

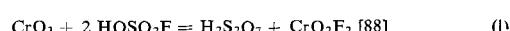
Die ausgezeichneten Fluorierungseigenschaften beruhen im wesentlichen auf der Struktur des  $\text{SF}_4$  und  $\text{SeF}_4$ : trigonale Bipyramiden, bei denen zwei Fluoratome und das einsame Elektronenpaar äquatorial angeordnet sind, während die beiden restlichen Fluoratome die Spitzen besetzen [80, 81]. Die Verbindungen sind damit strukturell analog zu den als guten Fluorierungsmitteln bekannten Interhalogenverbindungen und zu einigen Fluoridchloriden der V. Hauptgruppe, z. B.  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ , das ebenfalls eine trigonale Bipyramide bildet [82]. Solche Strukturanalogen spiegeln sich im Chemismus dieser Verbindungen. So kann man bereits bei 5 °C  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{SF}_4$  zu  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  [83] fluorieren. Auch  $\text{SeF}_4$  reagiert sehr gut mit  $\text{CrO}_3$  oder einfacher mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  [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,  $\text{MOCl}$ , durch Überleiten eines feuchten  $\text{HCl}$ -Stromes über die Sesquioxyde  $\text{M}_2\text{O}_3$  bei höherer Temperatur darstellen [86]; diese Reaktion lässt sich auch auf  $\text{AmOCl}$  [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).

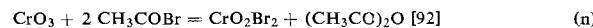
[88] H. v. Wartenberg, *Z. anorg. allg. Chem.* 247, 135 (1941).

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

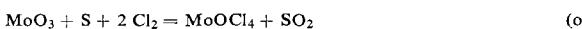
nid entsteht. So kann man sehr schonend aus Chlor-sulfonsäure und  $\text{HNO}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$   $\text{NO}_2\text{Cl}$  [90, 91] herstellen.

## 6. Spezielle Halogenierungsmittel

In diesem Kapitel sollen weniger wichtige Halogenierungsmittel erwähnt werden, die jedoch die gezielte Darstellung einiger Oxydhalogenide erlaubten. Hierzu zählen Acetyl-bromid, das mit  $\text{CrO}_3$  nach Gleichung (n) reagiert, und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , das als wirksames Reagens bei der



Chlorierung von  $\text{MoO}_3$ /Schwefel-Gemischen zu  $\text{MoOCl}_4$  [93], führt [Gl. (n)].



Schließlich werden auch  $\text{BF}_3$  [94, 95],  $\text{VF}_5$  [96] und  $\text{CoF}_3$  [77] gelegentlich als Fluorierungsmittel für Oxyde vorgeschlagen.

## VII. Umhalogenierungen von Oxydhalogeniden

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



Die Reaktionen gehen meistens zügig vonstatten, da das entstehende  $\text{HCl}$  leichter flüchtig ist als  $\text{HF}$  und  $\text{HBr}$ . Auf diese Weise sind die Oxydhalogenide  $\text{VOF}_2$  [97] aus  $\text{VOBr}_2$ ,  $\text{ReO}_3\text{F}$  [89] aus  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , oder  $\text{SeOBr}_2$  [98] aus  $\text{SeOCl}_2$  zugänglich.

Auch bei anderen Verfahren zur Umhalogenierung von Oxydhalogeniden nutzt man die Schwerlöslichkeit oder die Flüchtigkeit eines der Reaktionspartner aus. So lässt sich  $\text{SOCl}_2$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  mit darin gelöstem  $\text{KBr}$  sehr leicht zu  $\text{SOBr}_2$  [99] umsetzen, das als weißer Niederschlag ausfällt. Die Flüchtigkeit des  $\text{SeOF}_2$  nutzt man aus, um  $\text{SeOCl}_2$  durch Erwärmen mit  $\text{KF}$  zu fluorieren [100]. In einigen Fällen hat sich auch  $\text{SbF}_3$  als gutes Fluorierungsmittel für Oxydchloride erwiesen, wenn man etwas  $\text{SbCl}_5$  als Katalysator zu-

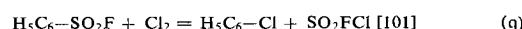
- [90] M. Schmeisser, Z. anorg. allg. Chem. 255, 33 (1948).
- [91] F. Seel u. I. Nogrady, Z. anorg. allg. Chem. 269, 188 (1952).
- [92] H. L. Krauss u. K. Stark, Z. Naturforsch. 17b, 1 (1962).
- [93] I. A. Glukhov u. L. A. Tikhomirov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 3, No. 2, 19 (1960); Chem. Abstr. 56, 9690 (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).

gibt. Vermutlich entstehen intermediär Fluoridchloride des  $\text{Sb}^{5+}$ , auf deren besondere Fluorierungseigenschaften bereits hingewiesen wurde. So kann man z. B. in guten Ausbeuten  $\text{COF}_2$  [101] aus  $\text{COCl}_2$  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  $\text{SbF}_3$  als partielle Fluorierungsmittel zur Herstellung von  $\text{COFCl}$  [101] aus  $\text{COCl}_2$ , oder von  $\text{SOFCl}$  [101] aus  $\text{SOCl}_2$ . Um  $\text{CrO}_2\text{FCl}$  [102] zu gewinnen, kombiniert man das Oxydfluorid mit dem Oxydchlorid im Molverhältnis 1:1.

Eine originelle Darstellung des Sulfurylfluoridchlorids,  $\text{SO}_2\text{FCl}$ , 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  $\text{VOCl}$  [46] durch Erhitzen von  $\text{VCl}_3$  im Sauerstoffstrom erhalten, und  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [103] entsteht aus  $\text{UCl}_4$  und Sauerstoff bei  $300^\circ\text{C}$ . 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

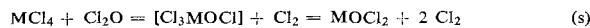
Die im Prinzip am NO und  $\text{SO}_2$  schon länger bekannte Reaktion konnte vor einiger Zeit auf die Herstellung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  [104] (aus  $\text{ReO}_3$  und Chlor bei  $160^\circ\text{C}$ ) und von  $\text{ReO}_2\text{Br}_2$  [105] (aus  $\text{ReO}_2$  und  $\text{Br}_2$ ) ausgedehnt 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.

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<sub>3</sub>F<sub>2</sub> [76] aus Osmium im O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>-Strom herstellen oder Rhenium zu ReOF<sub>5</sub> [106] umsetzen. Mitunter kann der notwendige Sauerstoff auch durch die Fluorierung des Glasmaterials entstehen, wie bei der Fluorierung von Ruthenium im BrF<sub>3</sub>/Br<sub>2</sub>-Strom, wobei man RuOF<sub>4</sub> [107] erhält, oder bei der Darstellung von CrOF<sub>4</sub> [108] durch direkte Fluorierung von Chrom. Das Verfahren ist noch verhältnismäßig wenig ausgearbeitet und verspricht interessante Variationsmöglichkeiten.

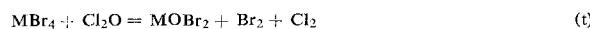
## XI. Oxydhalogenide aus Halogeniden und Dichlormonoxyd

Zur Herstellung von Oxydhalogeniden kann man die Elektropositivität des Chlors im Dichlormonoxyd ausnutzen. Cl<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O bei der Umsetzung mit PCl<sub>5</sub> entdeckt, die zu POCl<sub>3</sub> [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 freiwerdendes Chlor nebenher Oxydchlorid. Die Umsetzung verläuft nach Gleichung (t).



Wegen der oxydierenden Wirkung von Cl<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O erhält man sehr einfach durch Überleiten von Chlor über Quecksilberoxyd. Mitgeföhrtes 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<sub>2</sub> [40], das aus PbCl<sub>4</sub> und Cl<sub>2</sub>O bei –10 °C hergestellt wird.

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

[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.

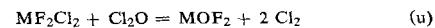
[109] P. Spring, Bull. Acad. Sci. Belgique 2, 39, 895 (1875).

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<sub>3</sub> [110] und SbO<sub>2</sub>Cl [111] aus SbCl<sub>5</sub> und Cl<sub>2</sub>O bei Zimmertemperatur, weiterhin von VO<sub>2</sub>Cl [112] aus VOCl<sub>3</sub>, SnOCl<sub>2</sub> [113] aus SnCl<sub>4</sub>, TiOCl<sub>2</sub> aus TiCl<sub>4</sub> [113a] und AsO<sub>2</sub>Cl [114] aus AsCl<sub>3</sub>.

Etwas schwieriger erhält man Oxydchloride, wenn man von festen Chloriden ausgehen muß, z. B. MoCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub> und ZrCl<sub>4</sub>. Hier kann man sich helfen, indem man zu einer auf –30 °C gekühlten Aufschlammung der Chloride in CCl<sub>4</sub> die berechnete Menge Cl<sub>2</sub>O gibt und unter Röhren langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. So entstehen aus den Chloriden in guten Ausbeuten TaOCl<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> [40], ZrOCl<sub>2</sub> [115] und MoOCl<sub>4</sub> [116]. Die Leistungsfähigkeit der „Dichlormonoxyd-Methode“ wird besonders am Beispiel des ZrOCl<sub>2</sub> deutlich, einem Oxydchlorid, zu dessen Darstellung bisher alle übrigen Methoden versagt haben.

Die Darstellung von Oxydbromiden aus Metallbromiden und Cl<sub>2</sub>O gelingt in der Schmelze oder in CCl<sub>4</sub> mit TiBr<sub>4</sub>, das zu TiOBr<sub>2</sub> [117] führt; aus SnBr<sub>4</sub> erhält man entsprechend SnOBr<sub>2</sub> [117].

Auch Oxydfluoride lassen sich in einigen Fällen mit Hilfe von Cl<sub>2</sub>O herstellen. Als Ausgangsprodukte benötigt man definierte Fluoridchloride, deren Chlor durch Cl<sub>2</sub>O quantitativ gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, gemäß Gleichung (u). So erhält man aus TiF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



in glatter Reaktion TiOF<sub>2</sub> [118], aus SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> entsteht SbOF<sub>3</sub> [119] und aus SbFCl<sub>4</sub> das SbO<sub>2</sub>F [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<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> findet sich eine Ähnlichkeit: bei Ozon beträgt der Bindungswinkel 116 °, bei Cl<sub>2</sub>O 109 °. Das Ozon ist etwas weniger reaktionsfreudig als das Dichlormonox-

[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.

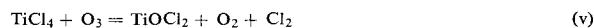
[116] L. Dorn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963.

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

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

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

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 Titanetetrabromid  $TiOBr_2$  herstellen, aus  $SnBr_4$  erhält man  $SnOBr_2$ , und  $VOBr_3$  setzt sich mit Ozon zu dem thermisch empfindlichen  $V_4O_9Br_2$  [120] um.

Schließlich ist es in neuester Zeit gelungen, auch Oxydiodide 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 Oxydiodide  $TiOJ_2$ ,  $SnOJ_2$  [63] und  $Ge_2O_3J_2$  [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 Primärabschritt 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 Fluoridnitrate [127] [\*\*].

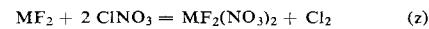


Das Chlornitrat gewinnt man einfach aus  $N_2O_5$  und  $Cl_2O$  [125], die hier nacheinander auf das Fluoridchlorid aufkondensiert werden. In einer zweiten Reaktionsstufe (y) zerlegt



man das Fluoridnitrat thermisch, wobei das entsprechende Oxydfluorid entsteht. Die Methode diente zur Darstellung von  $AsF_3$  [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 niedrige 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).