

ECKHARD ALLENSTEIN und ARMIN SCHMIDT¹⁾**Addukte von Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff an Halogenocyane**

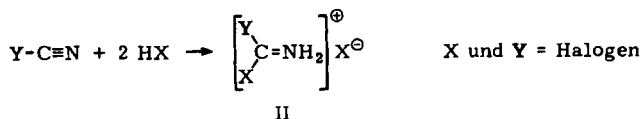
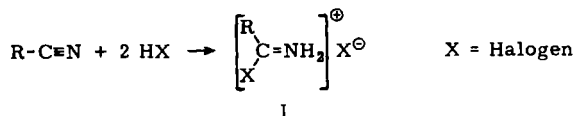
Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Dezember 1963)

Durch Umsetzung von Chlor-, Brom- und Jodcyan mit Antimon(V)-chlorid werden Addukte im Molverhältnis 1 : 1 erhalten, deren IR-Spektren die Bindung der Ansolvosäure über das freie Elektronenpaar des Cyanstickstoffs wahrscheinlich machen. Bei Umsetzung dieser Addukte mit trockenem Chlorwasserstoff werden zwei Moll. Chlorwasserstoff aufgenommen. Die IR-Spektren dieser Verbindungen ergeben, daß sich Dihalogen-formimidium-hexachloroantimonate(V) der Form II gebildet haben.

Nitrile addieren bei Abwesenheit von Wasser Halogenwasserstoff, insbesondere Brom- und Jodwasserstoff. Es bilden sich dabei meistens Addukte im Molverhältnis 1 : 2. Von F. KLAGES und W. GRILL²⁾ ist, nach einigen anderen Deutungsversuchen der Konstitution durch mehrere Autoren³⁻⁵⁾, angenommen worden, daß es sich um Carbonsäurehalogenimidium-halogenide⁶⁾ (I) handelt. Infrarotspektroskopisch haben wir die Konstitution I inzwischen an einer Reihe von Verbindungen bestätigen können⁷⁾.

Angesichts dieses Verhaltens der Nitrile schien uns die Frage interessant, ob auch Halogenocyane entsprechende Additionsverbindungen (II) bilden können. Allerdings haben in der Literatur beschriebene Umsetzungen zwischen Halogencyanen und Halogenwasserstoffen bisher nie zur Isolierung derartiger Additionsverbindungen geführt.



R. B. MOONEY und H. G. REID⁸⁾ haben bei der Umsetzung von Chlor-, Brom- und Jodcyan mit Jodwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff oder in der Gasphase stets Bildung von elementarem Jod und Cyanwasserstoff beobachtet. Bei der Umsetzung von Chlor- und Brom-

¹⁾ Teil einer der Techn. Hochschule Stuttgart einzureichenden Dissertat. von A. SCHMIDT.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

³⁾ O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 299 [1875].

⁴⁾ H. BILTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2533 [1892].

⁵⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 667 [1931].

⁶⁾ Zur Nomenklatur s. H. REMY, Angew. Chem. **68**, 612 [1956].

⁷⁾ E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, „IR-spektroskopische Untersuchung der Addukte aus Acetonitril und Halogenwasserstoff“, Spectrochim. Acta, im Druck. Weitere Untersuchungen unveröffentlicht.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 1318.

cyan entstand außerdem noch Chlor- bzw. Bromwasserstoff. Die Reaktion von Chlorcyan mit Chlor- und von Bromcyan mit Bromwasserstoff führt nach A. HANTZSCH und L. MAI⁹⁾ bzw. nach A. PERRET und R. PERROT¹⁰⁾ unter Trimerisierung des Halogencyans zum Cyanurchlorid bzw. Cyanurbromid.

Wir haben uns daher darauf beschränkt, Chlor-, Brom- und Jodcyan-Antimon(V)-chlorid-Addukte mit Chlorwasserstoff umzusetzen in der Erwartung, daß sich dabei Salze der Form II mit Hexachloroantimonat(V)-Anionen ($X^{\ominus} = SbCl_6^{\ominus}$) bilden würden, die erheblich stabiler sein dürften als Halogenide der Form II.

Die geringe Stabilität der am Kohlenstoff-Atom der $C=NH_2$ -Gruppe halogen-substituierten Imidium-halogenide ist unserer Ansicht nach die Folge einer starken Polarisierung der N—H-Bindungen zugunsten eines positiven Wasserstoffs. Sie begünstigt die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zum Halogenid-Anion und damit die Tendenz der Salze, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu zerfallen⁷⁾. Nach Ersatz des Halogenid-Ions durch das voluminöse Hexachloroantimonat(V)-Anion ist nach V. CAGLIOTTI und C. FURLANI¹¹⁾ die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion aus räumlichen Gründen nicht mehr möglich, was zur Stabilisierung der Salze II führen muß¹²⁾.

Da über die Konstitution der als Ausgangsprodukte benutzten Antimon(V)-chlorid-Addukte des Chlor-, Brom- und Jodcyans bisher keine Klarheit herrscht, haben wir zunächst diese Verbindungen infrarotspektroskopisch untersucht.

ADDUKTE AUS HALOGENCYANEN UND ANTIMON(V)-CHLORID

Es ist bereits eine größere Zahl von Additionsverbindungen zwischen Chlor- bzw. Bromcyan und Ansolvosäuren beschrieben worden^{13–17)}. Zur Konstitution derartiger Verbindungen hat sich bisher jedoch nur A. A. WOOLF¹⁷⁾ geäußert, der z. B. für das Addukt aus Chlorcyan und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 1 die Konstitution III annimmt.

Wir haben kristalline Addukte aus Halogencyanen und Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1 : 1 durch Umsetzung von Chlor-, Brom- und Jodcyan mit $SbCl_5$ in trockenem Methylenchlorid dargestellt. Die IR-Spektren, von denen in Abbild. 1 nur die Aufnahme des Addukts aus Chlorcyan und $SbCl_5$ im NaCl-Bereich wiedergegeben ist, wurden zwischen 3800 und 1325/cm mit Hostafilon- und zwischen 1325 und 278/cm mit Paraffinöl-Pasten aufgenommen.

In Tab. 1 werden die IR-Banden der Additionsverbindungen, die den beiden Valenzschwingungen der Halogencyan-Gruppe zuzuordnen sind, mit den von W. O. FREITAG und E. R. NIXON¹⁸⁾ aufgenommenen und zugeordneten Spektren der entsprechenden freien Halogencyane verglichen. Die neben den Valenzabsorptionen

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2466 [1895].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 743 [1940].

¹¹⁾ Atti Accad. naz. Lincei VIII **24**, 633 [1958].

¹²⁾ s. auch J. GOUBEAU, E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, Chem. Ber. **97**, 884 [1964].

¹³⁾ L. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **74**, 87 [1850].

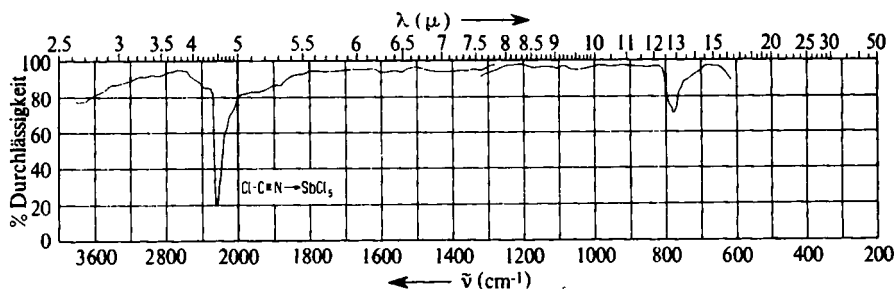
¹⁴⁾ C. A. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. **109**, 79 [1859].

¹⁵⁾ F. OBERHAUSER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1434 [1927].

¹⁶⁾ F. OBERHAUSER und J. SCHORMÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1436 und 1482 [1929].

¹⁷⁾ A. A. WOOLF, J. chem. Soc. [London] **1954**, 252.

¹⁸⁾ J. chem. Physics **24**, 109 [1956].



Abbild. 1. IR-Spektrum des Addukts von Antimon(V)-chlorid an Chlorcyan im Molverhältnis 1 : 1 (NaCl-Bereich)

noch zu erwartende zweifach entartete $X-C\equiv N$ -Deformationsabsorption, die in den Halogencyanen zwischen 328 und 380/cm beobachtet wird, konnte in den Additionsverbindungen nicht gefunden werden, da diese Banden hier offensichtlich durch die sehr intensiven und breiten $Sb-Cl$ -Valenzabsorptionen verdeckt werden. Als wesentliches Ergebnis des Vergleichs in Tab. 1 kann festgestellt werden, daß alle IR-Spektren der Additionsverbindungen Kohlenstoff-Halogen-Valenzabsorptionen

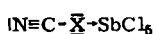
Tab. I. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden von Antimon(V)-chlorid-Halogencyan-Addukten und freien Halogencyanen¹⁸⁾ im Bereich 3800–400/cm

Zuordnung	CICN	CICN·SbCl ₅	BrCN	BrCN·SbCl ₅	JCN	JCN·SbCl ₅
$\nu_{C\equiv N}$	2219 sst	2266 sst	2200 sst	2246 sst	2176 st	2206 sst
ν_{C-X}	714 st	779 s–m	575 m	630 m	452 st	533 m–st
$\Delta_{X-C\equiv N}$	380 st	?	343 sst	?	328 st	?

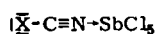
zeigen, die ebenso wie die CN-Dreifachbindungsvalenzbanden um 30 bis 81/cm gegenüber den entsprechenden Banden der Halogencyane kurzweilig verschoben sind. Auf Grund dieser Beobachtung kann die von WOOLF¹⁷⁾ angenommene Form III für unsere Additionsverbindungen ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden Konstitutionsmöglichkeiten IV und V scheint uns V die wahrscheinlichere zu sein.



III



IV



V

X = Cl, Br oder J

Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß von Nitrilen bisher eine größere Anzahl fester Additionsverbindungen mit Ansolvosäuren dargestellt werden konnten, dagegen aber Addukte zwischen Ansolvosäuren und Monohalogenalkanen, abgesehen von einigen nur unterhalb von -80° beständigen Bortrifluorid-Addukten an Monofluoralkane¹⁹⁾, noch nicht in Substanz isoliert werden konnten. Daraus kann geschlossen werden, daß der Cyanstickstoff deutlich basischer als Halogenatome in organischen Verbindungen ist.

¹⁹⁾ G. OLAH, S. KUHN und J. OLAH, J. chem. Soc. [London] 1957, 2174.

Außerdem sprechen auch die IR-Spektren für Formel V. Bei Vorliegen der Form IV kann eine Lockerung der C—Hal-Bindung und damit eine langwellige Verschiebung der zugehörigen Valenzabsorption erwartet werden. Für diese Annahme spricht, daß sich bei Addition von Ansolvosäuren an die Sauerstoffatome von Alkoholen ebenfalls eine langwellige Verschiebung der C—O-Valenzabsorption ergibt²⁰⁾. Im Gegensatz dazu führt die Addition von Ansolvosäuren an die Stickstoffatome von Cyangruppen in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen immer zur kurzwelligen Verschiebung der C≡N-Absorptionen, wie aus der Untersuchung einer Reihe von Nitril-Additionsverbindungen hervorgeht^{21–23)}. A. TERENIN, F. FILIMONOW und D. BYSTROW²⁰⁾ haben diesen Effekt zu deuten versucht. Die IR-Spektren von Acetonitril-Additionsverbindungen²⁰⁾ zeigen zudem auch eine im Vergleich zum freien Acetonitril kurzwellige Verschiebung der C—C-Einfachbindungs-Valenzabsorption, die der kurzwelligen Verschiebung der $\nu_{\text{C—Hal}}$ in den Spektren der von uns untersuchten Verbindungen völlig entspricht. Die Verschiebung dieser beiden Einfachbindungs-Valenzabsorptionen in gleicher Richtung wie die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ kann u. a. bereits durch die Kopplung beider Valenzschwingungen in den gestreckt gebauten Acetonitril- und Halogenacyan-Molekülen erklärt werden.

VERBINDUNGEN ZWISCHEN HALOGENCYANEN, ANTIMON(V)-CHLORID UND CHLORWASSERSTOFF IM MOLVERHÄLTNIS 1:1:2

Beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in die Lösungen der zuvor beschriebenen Antimon(V)-chlorid-Addukte in Methylenchlorid kam es zur Ausfällung kristalliner Niederschläge. Die Analyse der neuen Verbindungen zeigte eine Aufnahme von zwei Moll. Chlorwasserstoff. Die Umsetzung des Chlor- und Bromcyan-Addukts mit Chlorwasserstoff konnte bei Raumtemperatur erfolgen, wobei sich farblose, perlmutterglänzende Kristallplättchen abschieden, die auch nach mehreren Wochen unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur keine Zersetzung zeigten. Um eindeutige infrarotspektroskopische Aussagen machen zu können, haben wir außerdem durch Umsetzung des Chlorcyan-Addukts mit Deuteriumchlorid eine deuterierte Verbindung dargestellt. Die Umsetzung des Jodcyan-Addukts mit Chlorwasserstoff mußte bei -10° erfolgen, da es bei höheren Temperaturen zur Abscheidung elementaren Jods kam. Das bei -10° isolierte, farblose Reaktionsprodukt begann sich jedoch bei Raumtemperatur nach 30–40 Minuten langsam ebenfalls unter Jodabscheidung zu zersetzen. Zur Untersuchung dieser Verbindung wurden daher stets frisch dargestellte Präparate verwendet.

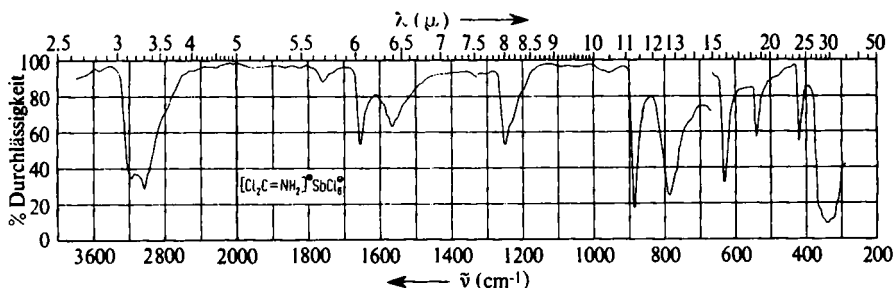
Die IR-Spektren der Verbindungen, von denen in Abbild. 2 und 3 lediglich die Umsetzungsprodukte des Chlorcyan-Addukts mit Chlorwasserstoff und Deuteriumchlorid im NaCl- und CsBr-Bereich wiedergegeben sind, wurden im Intervall 3800 bis 1325/cm mit Hostaffon- und im Intervall 1325–278/cm mit Paraffinöl-Pasten aufgenommen.

²⁰⁾ A. TERENIN, F. FILIMONOW und D. BYSTROW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 180 [1958].

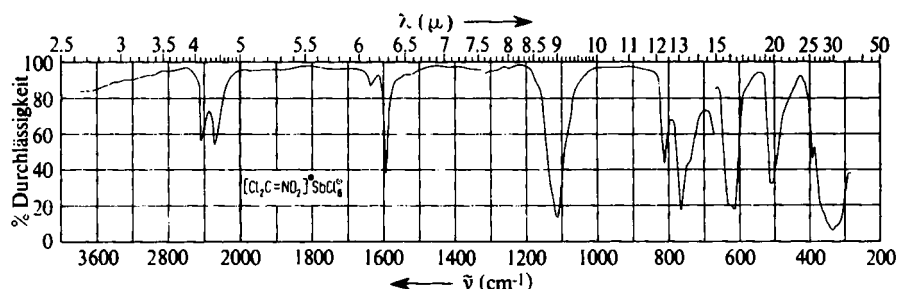
²¹⁾ H. J. COERVER und C. CURRAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3522 [1958].

²²⁾ L. BROWN und M. KUBOTA, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4175 [1961].

²³⁾ H. A. BRUNE und W. ZEIL, Z. Naturforsch. **16a**, 1251 [1961].



Abbild. 2. IR-Spektrum des Dichlorformimidium-hexachloroantimonats(V) im NaCl- und CsBr-Bereich

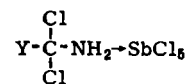


Abbild. 3. IR-Spektrum des *N*-deutერიerten Dichlorformimidium-hexachloroantimonats(V) im NaCl- und CsBr-Bereich

Wenn es sich bei den Reaktionsprodukten der zuvor beschriebenen Umsetzungen um Dihalogenformimidium-hexachloroantimonate(V) der Form II ($X^{\ominus} = SbCl_6^{\ominus}$) handelt, dann sollten die IR-Spektren der Wasserstoff-Verbindungen im Intervall 1500–1700/cm jeweils zwei Banden, nämlich die Absorptionen der C=N-Valenz- und der NH_2 -Deformationsschwingungen zeigen. Diese Forderung ist jedoch insofern nicht in allen Spektren erfüllt, als in einer der dargestellten Verbindungen in diesem Bereich drei Banden auftreten (Tab. 2). Da jedoch im Spektrum der aus Chlorcyan, Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff erhaltenen Verbindung die sehr schwache Bande bei 1766/cm als erste Oberschwingung einer sehr intensiven Absorption bei 882/cm zugeordnet werden muß, ist es sicher zutreffend, im IR-Spektrum des entsprechenden Umsetzungsprodukts zwischen $BrCN \cdot SbCl_5$ und HCl die Bande bei 1695/cm ebenfalls als erste Oberschwingung der sehr intensiven Absorption bei 842/cm anzusehen. Unter dieser Voraussetzung zeigen alle mit Chlorwasserstoff dargestellten Verbindungen im genannten Bereich, abgesehen von Oberschwingungen, jeweils zwei Banden, die zudem nahezu lagekonstant zwischen 1650 und 1660/cm und zwischen 1550 und 1570/cm auftreten.

Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen von Dihalogenformimidium-hexachloroantimonaten(V) ergibt ein Vergleich der IR-Spektren der Umsetzungsprodukte von Chlorwasserstoff und Deuteriumchlorid mit dem Chlorcyan-Antimon(V)-chlorid-

Addukt (Abbild. 2 und 3). Wenn auch bei der deuterierten Verbindung die sehr schwache Bande bei 1632/cm als erste Oberschwingung der Absorption bei 812/cm zugeordnet wird, ergibt sich, daß von den beiden im Spektrum der Wasserstoff-Verbindung bei 1659 und 1566/cm beobachteten Banden bei Deuterierung eine aus dem Bereich 1500 bis 1700/cm unter langwelliger Verschiebung auf 1113/cm verschwindet. Hierdurch ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Konstitution II nachgewiesen, daß eine der beiden Banden im Intervall 1500 bis 1700/cm in den Spektren der Wasserstoff-Verbindungen die Absorption einer NH_2 -Deformationsschwingung ist.



Diese Befunde schließen die zweite noch mögliche Konstitution VI aus, da die Spektren derartiger Verbindungen zwischen 1500 und 1700/cm nur eine bei Deuterierung verschwindende Bande (δ_{NH_2}) zeigen sollten.

VI

Da die $\text{C}=\text{N}$ -Valenz- und die NH_2 -Deformationsschwingungen gleichrassig und von annähernd gleicher Energie sind, koppeln sie stark miteinander. Daher ist es nicht möglich, eine der beiden Banden zwischen 1500 und 1700/cm der $\text{C}=\text{N}$ -Valenz- und die andere der NH_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen⁷⁾. Dagegen dürfte

Tab. 2. Zuordnung der Eigenschwingungen des Phosgens²⁴⁾ und verschiedener Dihalogenformimidium-Kationen von Hexachloroantimonaten(V) II ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J)

Zuordnung	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{ND}_2^+ \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{J} \end{array}$
νNH asymm.	—	3241 st	2445 sst	3236 st	3267 st
νNH symm.	—	3095 sst	2298 sst	3090 sst	3105 st
$\nu\text{C}=\text{O}$	1827	—	—	—	—
$2\nu\text{CXCl}$ asymm.	—	1766 ss	1632 ss	1695 s—m	—
$\nu\text{C}=\text{N}/\delta_{\text{NH}_2}$	—	1659 m—st 1566 m	1594 sst	1650 m 1568 m	1657 m 1551 m
δ_{ND_2}	—	—	1113 sst	—	—
$\rho\text{NH}_2/\text{ND}_2$	—	1247 m—st	765 sst	1228 st	1206 sst
νCXCl asymm.	849	882 sst	812 m—st	842 sst	810 st
$\gamma\text{NH}_2/\text{ND}_2$	—	784 st	639 st	784 st	785 st
νCXCl symm.	570	634 st	617 sst	554 st	514 m
γCXCl	585	541 m—st	509 st	506 st	464 m
ρCXCl	440	419 —st	393 m	375 m—st	?
δCXCl	285	?	?	?	?
τ	ia	ia	ia	ia	ia

im *N*-deutierten Dichlorformimidium-hexachloroantimonat(V) wegen der größeren Energiedifferenz und der sich daraus ergebenden geringeren Kopplung die Absorption bei 1594/cm der $\text{C}=\text{N}$ -Valenz- und die bei 1113/cm der ND_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen sein.

In Tab. 2 sind von allen aufgenommenen IR-Spektren die oberhalb von 370/cm auftretenden Absorptionsbanden unter der Voraussetzung zugeordnet, daß in allen

²⁴⁾ E. CATALANO und K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1054 [1957].

Fällen Dihalogenformimidium-hexachloroantimonate(V) vorliegen. Im genannten Bereich sind unter dieser Voraussetzung nur Eigenschwingungen der Dihalogenformimidium-Kationen zu erwarten. Nur einige langwellige Gerüst-Deformationsabsorptionen der Kationen dürften durch die sehr intensiven und breiten Valenzabsorptionen der Hexachloroantimonat(V)-Anionen, die unmittelbar unter 370/cm auftreten, verdeckt sein.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, für die Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Hilfe zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Addukte zwischen Halogencyanen und Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1 : 1 wurden durch Zugabe von unverdünntem überschüss. Antimon(V)-chlorid zu wasserfreien Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodcyan in Dichlormethan bei Raumtemperatur dargestellt. Die Chlorcyan-Lösung erhielten wir durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Suspension von 38 g trockenem Kaliumcyanid in Dichlormethan in Gegenwart von 2.5 ccm Eisessig bei -10° . Anschließend wurde das gebildete Chlorcyan gemeinsam mit dem Lösungsmittel in eine gekühlte Vorlage destilliert. Die Lösung enthielt noch etwas Cl_2 , das jedoch bei den folgenden Umsetzungen nicht störte. Die Brom- und Jodcyan-Lösungen enthielten 5 Gew.-% Halogencyan. Beim Zusatz von Antimon(V)-chlorid erwärmten sich die Lösungen z. T. bis zum Sieden. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fielen die Additionsverbindungen nur unvollständig in farblosen Kristallen aus. Durch Kühlung auf -78° konnte die Fällung der bei Raumtemperatur etwa zu 5 g pro 100 ccm löslichen Addukte vervollständigt werden. Die Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nur das Jodcyan-Addukt färbte sich bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden leicht gelb.

Die Analyse erfolgte durch argentometrisch-potentiometrische Halogenid-Bestimmung und durch jodometrische Titration des Antimons nach Reduktion mit schwefliger Säure.

$\text{ClCN} \cdot \text{SbCl}_5$ (360.5)	Ber. Cl 59.01	Sb 33.77
	Gef. Cl 59.07	Sb 33.57
$\text{BrCN} \cdot \text{SbCl}_5$ (405.0)	Ber. Cl 43.78 Br 19.73 Sb 30.07	
	Gef. Cl 43.42 Br 19.57 Sb 29.91	
$\text{JCN} \cdot \text{SbCl}_5$ (452.0)	Ber. Cl 39.22 J 28.08 Sb 26.94	
	Gef. Cl 39.18 J 28.06 Sb 26.88	

Für die weiteren Umsetzungen wurden die bei vorstehender Darstellung erhaltenen Mutterlaugen der Addukte benutzt, nachdem die bei Raumtemperatur ($\text{ClCN} \cdot \text{SbCl}_5$ und $\text{BrCN} \cdot \text{SbCl}_5$) oder bei -18° ($\text{JCN} \cdot \text{SbCl}_5$) abgeschiedenen Kristalle abfiltriert worden waren. Die gesätt. Lösungen enthielten noch überschüss. SbCl_5 , das jedoch bei den folgenden Umsetzungen nicht störte. Wenn in die Lösungen des Chlor- und Bromcyan-Addukts bei Raumtemperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, schieden sich unter leichter Erwärmung farblose Kristallplättchen ab, die unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert und mehrmals mit trockenem Dichlormethan gewaschen wurden. Analog konnte aus $\text{ClCN} \cdot \text{SbCl}_5$ mit Deuteriumchlorid eine deuterierte Verbindung dargestellt werden. Die Reaktionsprodukte konnten nach Trocknung i. Vak. (Enddruck 10^{-3} Torr) bei Raumtemperatur unzersetzt aufbewahrt werden. Die Umsetzung von $\text{JCN} \cdot \text{SbCl}_5$ mit Chlorwasserstoff in Dichlormethan mußte bei -10° erfolgen, weil sich bei Raumtemperatur neben einem tiefbraun gefärbten Niederschlag

elementares Jod abschied. Bei -10° fiel dagegen ein nahezu farbloser, kristalliner Niederschlag, der sich allerdings nach 30–45 Min. beim Aufbewahren in trockenem Zustande langsam unter Jodabscheidung zu zersetzen begann.

$\text{ClCN} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ (433.5)	Ber. Cl 65.44	Sb 28.09
	Gef. Cl 65.39	Sb 28.05
$\text{ClCN} \cdot 2\text{DCl} \cdot \text{SbCl}_5$ (435.5)	Ber. Cl 65.14	Sb 27.96
	Gef. Cl 65.02	Sb 27.89
$\text{BrCN} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ (477.9)	Ber. Cl 51.93 Br 16.72 Sb 25.48	
	Gef. Cl 51.93 Br 16.72 Sb 25.40	
$\text{JCN} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ (524.9)	Ber. Cl 47.28 J 24.18 Sb 23.20	
	Gef. Cl 46.95 J 24.00 Sb 23.28	

Für die IR-Aufnahmen stand uns ein Perkin-Elmer Spektrograph, Modell 21, zur Verfügung, der im NaCl-Bereich linear in Wellenzahlen und im CsBr-Bereich linear in Wellenlängen registrierte.