

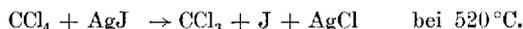
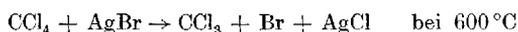
## Isolierung des Trichlormethylradikals

VON RALF STEUDEL

Mit 5 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wird eine Untersuchungstechnik beschrieben, mit deren Hilfe das Radikal  $\text{CCl}_3$  in der Gasphase (0,05 Torr) dargestellt und bei  $-190^\circ\text{C}$  isoliert und spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Zur Darstellung dienen die Reaktionen



$\text{CCl}_3$  wird identifiziert durch die IR-Absorptionen  $\nu_3(\text{CCl}_3) = 895 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3(^{13}\text{CCl}_3) = 869 \text{ cm}^{-1}$ , durch die Rekombination zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und die Reaktion mit Brom zu  $\text{CCl}_3\text{Br}$ . Die wahrscheinliche Symmetrie des  $\text{CCl}_3$  ist die der Punktgruppe  $\text{D}_{3h}$ .

### Summary

By a new technique the  $\text{CCl}_3$  radical is isolated from the gaseous state at  $-190^\circ\text{C}$ . Its preparation may be represented by the reactions mentioned above.  $\text{CCl}_3$  is identified as  $\text{CCl}_3\text{Br}$  when treated with bromine, and also as the dimer  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Its IR spectrum shows a strong band  $\nu_3(\text{CCl}_3)$  at  $895 \text{ cm}^{-1}$  (along with a satellite at  $869 \text{ cm}^{-1}$ ), indicating that very probably the molecule belongs to the symmetry group  $\text{D}_{3h}$ .

---

### Einleitung

Instabile Verbindungen, wie das Trichlormethylradikal  $\text{CCl}_3$ , spielen eine große Rolle als Reaktionszwischenprodukte. Es ist daher wünschenswert, auch über diese, aus prinzipiellen Gründen nicht rein darstellbaren Verbindungen ein Minimum an Informationen zu besitzen. Neben thermodynamischen Daten ist die Kenntnis einiger oder aller Infrarotabsorptionen der instabilen Spezies besonders vorteilhaft, da das IR-Spektrum ein empfindlicher Nachweis ist und in einfachen Fällen zusätzlich Informationen über die Bindungsverhältnisse oder gar die Struktur der betreffenden Verbindungen liefert.

## Reaktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Silber

Aufbauend auf früheren Untersuchungen über instabile Schwefeloxide<sup>1-3</sup>) wurde eine Methodik entwickelt, die es gestattet, instabile Verbindungen in homogenen oder heterogenen Gasphasenreaktionen unter Strömungsbedingungen herzustellen, unmittelbar hinter der Reaktionszone auf ein optisches Fenster für IR-Spektroskopie (KBr,  $-190^{\circ}\text{C}$ ) zu kondensieren und anschließend spektroskopisch und chemisch zu untersuchen. Auf diese Weise wurde gefunden, daß Kohlenstofftetrachlorid bei  $600^{\circ}\text{C}/0,05$  Torr mit Silber nach (1) reagiert:



Das zuvor nicht beobachtete Trichlormethylradikal wurde in der Matrix des überschüssigen  $\text{CCl}_4$  spektroskopisch und chemisch identifiziert. Es konnte daneben auch als Zwischenprodukt anderer Reaktionen nachgewiesen werden.

Nach Abschluß dieser Untersuchung<sup>4</sup>) berichtete ANDREWS<sup>5</sup>) in einer kurzen Mitteilung über die Darstellung und Isolierung des  $\text{CCl}_3$  durch Reaktion von  $\text{CCl}_4$  mit atomarem Lithium.

## Experimenteller Teil

Die verwendete Apparatur (Abb. 1 und 2) hat sich bei der Isolierung auch anderer instabiler Verbindungen bereits bewährt (s. die kurzen Mitteilungen<sup>6)7</sup>). In den ausführlichen Mitteilungen über diese Verbindungen wird auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten verzichtet werden; daher soll hier etwas näher darauf eingegangen werden.

Die aus Glas gefertigte Apparatur wird mit einer Quecksilberdiffusionspumpe auf einen Restgasdruck  $< 10^{-5}$  Torr evakuiert. Die im vorliegenden Fall flüssige Ausgangsverbindung

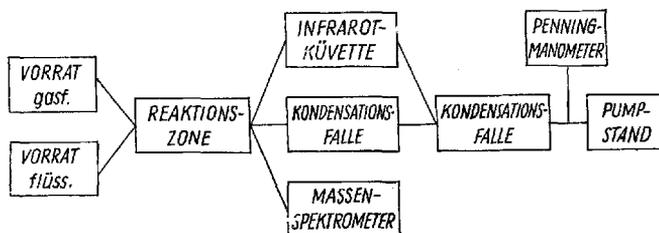


Abb. 1. Apparatur, schematisch

<sup>1</sup>) R. STEUDEL, P. W. SCHENK u. J. BILAL, Z. anorg. allg. Chem. **353**, 250 (1967).

<sup>2</sup>) R. STEUDEL, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 255 (1966).

<sup>3</sup>) P. W. SCHENK u. R. STEUDEL, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 253 (1966).

<sup>4</sup>) Vorläufige Mitteilungen: R. STEUDEL, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1845; R. STEUDEL, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4699; die in dieser Arbeit angegebenen Zeitwerte sind um den Faktor 5 zu groß.

<sup>5</sup>) L. ANDREWS, J. physic. Chem. **71**, 2761 (1967).

<sup>6</sup>) R. STEUDEL, Z. Naturforsch. **21b**, 1106 (1966).

<sup>7</sup>) R. STEUDEL, Angew. Chem. **79**, 649 (1967).

$\text{CCl}_4$  („zur Analyse“) befindet sich im Vorratsgefäß (Abb. 1) über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  („zur Analyse“) und strömt gasförmig und luftfrei in den Ofen („Reaktionszone“), der aus Supremaxglas besteht und elektrisch bis auf  $700^\circ\text{C}$  ( $\pm 5\%$ ) geheizt werden kann (lichte Weite 3 mm, Länge 30 mm). Die Reaktionstemperatur bezieht sich auf die Mitte des Ofens.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wird an den Ofen nach dem Baukastenprinzip entweder eine Kondensationsfalle oder ein Massenspektrometer oder eine Tieftemperaturküvette für Infrarotspektroskopie (Abb. 2) angeschlossen. Die vom Gas bis zur Kondensation bzw. zur Ionenquelle zurückzulegenden Wege betragen 10 bzw. 30 bzw. 4 cm, so daß vor allem IR-spektroskopisch instabile Spezies entdeckt werden können.

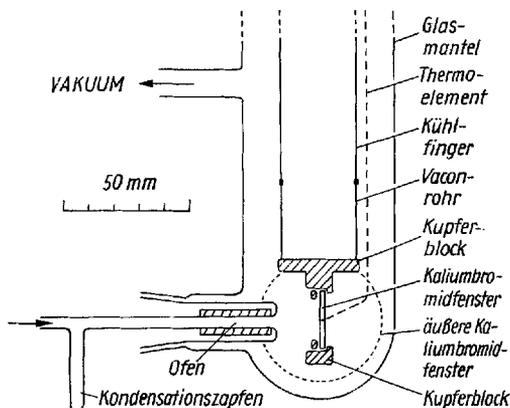


Abb. 2. Teil der Tieftemperaturküvette mit Ofen

Die IR-Tieftemperaturküvette<sup>8)</sup> (Abb. 2) besteht aus Glas und enthält, drehbar in einem Schliff NS 60/46, einen Kühlfinger. An dessen unterem Ende hängt über eine Glas-Metall-Verschmelzung ein massiver Kupferblock mit einer horizontalen Bohrung von max. 25 mm Weite. In diese Bohrung wird ein 2 mm starkes Kaliumbromidfenster (Preßling aus  $\text{KBr}$  „Uvasol“) mit Silikonfett eingedichtet und mit einem Kupferferring an ein Widerlager angepreßt. In einer zentralen, kegelförmigen Vertiefung des glasklaren Fensters sitzt (in Silikonfett) die Meßstelle eines Eisen-Konstantan-Thermoelements. Bei gutem Vakuum und mit flüssigem Stickstoff im Kühlfinger beträgt die Fenstertemperatur  $-190 \pm 3^\circ\text{C}$ ; sie erhöht sich höchstens um  $3^\circ$ , wenn der Ofen geheizt, Substanz kondensiert oder infrarotes Licht eingestrahlt wird. Wenn der Restgasdruck in der Küvette auf  $10^{-2}$  Torr ansteigt, sinkt die gemessene Temperatur noch um  $1-2^\circ$  ab.

Zur Aufnahme eines Spektrums wird die evakuierte Küvette durch Hähne verschlossen und von der Apparatur getrennt. Der Kühlfinger wird um  $90^\circ$  gedreht; der IR-Meßstrahl durchsetzt die Küvette durch zwei entsprechende äußere Kaliumbromidfenster (Spektralphotometer: Beckman IR 9 und IR 12; Referenz: trockene Luft).

Für die Reaktion von gasförmigem Kohlenstofftetrachlorid mit Silber, die bei  $25^\circ\text{C}/1$  atm. mit 14,8 kcal pro Formelumsatz endotherm ist, wurde der Ofen mit 60–80 mg Silberwolle („zur Elementaranalyse“) gefüllt, auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt und mit 10–25 mg  $\text{CCl}_4$  pro min beschickt. Die Versuchsdauer betrug 3–10 min. Die Kondensate auf dem  $\text{KBr}$ -Fenster waren farblos und glasig-transparent.

<sup>8)</sup> Konstruiert von B. LEUTNER (Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1967).

Die IR-Spektren der Kondensate ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) konnten in allen Fällen mit den Absorptionen der drei Komponenten  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  gedeutet werden: die Absorption des  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  lag bei  $682\text{ cm}^{-1}$ , die zwei Absorptionen bei  $869$  (vw) und  $895\text{ cm}^{-1}$  (vs) werden dem  $\text{CCl}_3$  zugeordnet (Abb. 3). Die Hauptbande war meistens aufgespalten in ein Dublett ( $893,5$  und  $896,5\text{ cm}^{-1}$ ). Abgesehen vom  $\text{CCl}_4$  waren keine weiteren Absorptionen vorhanden.

Nach Entfernen des flüssigen Stickstoffs aus dem Kühlfinger der Tieftemperaturküvette erwärmt sich das KBr-Fenster um etwa  $4\text{--}5$  grad/min. Das  $\text{CCl}_3$  rekombiniert bei Eintritt der Diffusion zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . In der Abb. 4 ist der temperaturabhängige Verlauf der  $\text{CCl}_3$ - ( $895\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ - ( $682\text{ cm}^{-1}$ ) Absorptionsintensität dargestellt. Dabei wurden die jeweiligen Anfangsintensitäten zu  $100\%$  festgesetzt und dann die relative Ab- bzw. Zunahme als Temperaturfunktion aufgetragen.

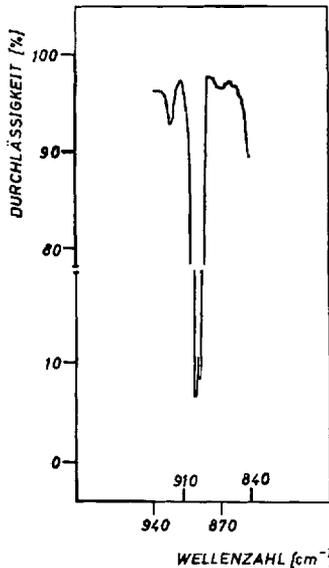


Abb. 3. IR-Spektrum des  $\text{CCl}_3$ -Radikals

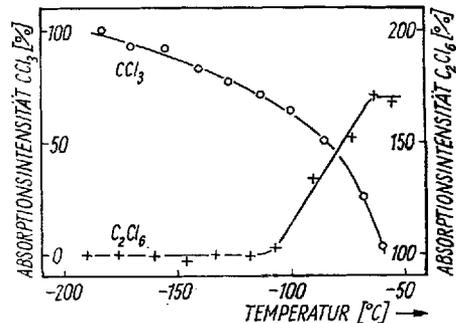


Abb. 4. Rekombination von  $\text{CCl}_3$  zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  in der Matrix

Bei etwa  $-100^\circ\text{C}$  tritt eine rasche Rekombination ein, d. h. die Matrix „erweicht“ bei etwa  $70\%$  ihrer absoluten Schmelztemperatur. Bei  $-190^\circ$  war dagegen keine Zersetzung des  $\text{CCl}_3$  meßbar.

Die Rekombination des  $\text{CCl}_3$  in der Matrix läßt sich teilweise verhindern, wenn man einen überschüssigen Reaktionspartner anbietet, der das  $\text{CCl}_3$  abfängt. Ein geeigneter Partner ist Brom, das beim Erweichen der  $\text{CCl}_4$ -Matrix bereits eine ausreichende Mobilität besitzt, um in die Matrix hinein zu

diffundieren. Bei entsprechenden Versuchen wurden je 10–50 mg  $\text{Br}_2$  („zur Analyse“, trocken) sowohl vor wie nach der Kondensation des  $\text{CCl}_4$ – $\text{CCl}_3$ – $\text{C}_2\text{Cl}_6$ -Gemisches auf dem KBr-Fenster bzw. dem Kondensat deponiert. In diesem Kondensat ließ sich das  $\text{CCl}_3$  unverändert nachweisen. Anschließend wurde langsam (4 grad/min) aufgewärmt, alles in den Kondensationszapfen (Abb. 2) destilliert und von dort wieder auf das abgekühlte Fenster sublimiert. Das  $\text{CCl}_3$  war danach verschwunden, und die neu auftretende Bande bei  $725\text{ cm}^{-1}$  beweist  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ;  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  konnte in keinem Falle gefunden werden. Da  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , wie Versuche ergaben, unter diesen Bedingungen nicht mit Brom reagieren, kann das  $\text{CCl}_3\text{Br}$  nur aus dem  $\text{CCl}_3$  entstanden sein.

Die Rekombination des  $\text{CCl}_3$  zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  wurde in der Gasphase auf ihre Kinetik untersucht, um  $\text{CCl}_2$  auszuschließen, das mit  $\text{CCl}_4$  zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  reagieren könnte. Die Messungen nach der stopped flow-Methode ergaben für die Reaktion nach (2)



das erwartete Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich der  $\text{CCl}_3$ -Konzentration (Linearität im  $1/c$ - $t$ -Diagramm; Abb. 5).

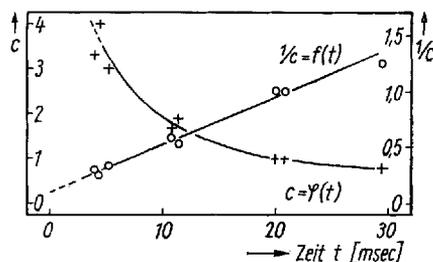


Abb. 5. Zeitgesetz der  $\text{CCl}_3$ -Rekombination in der Gasphase ( $300^\circ\text{K}$ )

Dazu wurde der Abstand Reaktionszone–Kondensationszone durch Einfügen entsprechender Abstandsrohre zwischen Ofen und Küvette schrittweise von 4 auf 30 cm erhöht. Gemessen wurden außer diesem Abstand die Versuchsdauer, das Kondensatgewicht, der  $\text{CCl}_4$ -Druck in der Mitte der Strömungsstrecke und die relative  $\text{CCl}_3$ -Konzentration  $c$  im Kondensat durch das Verhältnis der optischen Dichten bei  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_3$ ) und bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ). Aus Versuchsdauer (3–10 min), Kondensatmenge (30–100 mg) und  $\text{CCl}_4$ -Druck (0,03–0,05 Torr) ergab sich die Strömungsgeschwindigkeit (9–15 m/sec), die zusammen mit dem erwähnten Abstand die bis zur Kondensation verstrichene Zeit liefert (Silbermenge je 80 mg; das  $\text{AgCl}$  sublimiert aus dem Ofen, so daß das Silber reaktionsfähig bleibt).

Um die Strömung nicht durch die Druckmessung zu beeinflussen (Querdiffusion in das Pirani-Manometer), wurde vor den Versuchen mit  $\text{CCl}_3$  die (lineare) Abhängigkeit des Druckes vom Durchsatz bestimmt. Bei den kinetischen Messungen konnte dann auf das Manometer verzichtet und der Druck berechnet werden.

Aus Abb. 5 ergibt sich die Halbwertszeit des  $\text{CCl}_3$ . Sie steigt mit fallender Konzentration an von anfangs 2 msec auf rund 20 msec nach 26 msec. In

Unkenntnis der absoluten  $\text{CCl}_3$ -Konzentration läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der  $\text{CCl}_3$ -Rekombination nicht ermitteln. Ihr Wert ist aber bekannt<sup>9)</sup> ( $4 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) und liefert mit der Halbwertszeit für  $t = 0$  den  $\text{CCl}_3$ -Partialdruck  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr. Die Nachweisbarkeitsgrenze für  $\text{CCl}_3$  (IR-spektroskopisch) dürfte bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol-%  $\text{CCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  liegen.

### Reaktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Silberbromid und -jodid

Mit Silberbromid (600 °C) bzw. Silberjodid (520 °C) reagierte  $\text{CCl}_4$  (0,05 Torr) nach (3) bzw. (4):



$\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$  wurden gefällt und unter Lichtausschluß gewaschen und getrocknet. Jeweils eine Spatelspitze wurde vor der Reaktion im Ofen ausgeheizt. Der Umsatz mit  $\text{CCl}_4$  war gering (0,1%), da die Halogenide schmelzen, so daß sich ihre Oberfläche sehr verkleinert.

$\text{CCl}_3\text{Br}$  und  $\text{CCl}_3\text{J}$  wurden durch ihre Absorptionen bei 725 bzw. 697,5  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen. Bei beiden Reaktionen wurden außerdem  $\text{CCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  isoliert, wobei das erstere nach (5) und (6) durch thermische Dissoziation des Bromids bzw. Jodids entsteht:



Die Dissoziation des  $\text{CCl}_3\text{Br}$  erfordert rund 55 kcal/Mol<sup>10)</sup>), die bei 600 °C einem großen Teil der  $\text{CCl}_3\text{Br}$ -Molekeln offenbar zur Verfügung stehen; dagegen tritt unter diesen Bedingungen noch nicht die Dissoziation des  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (in 2  $\text{CCl}_3$ ) ein, die mit 72 kcal/Mol<sup>11)</sup> endotherm ist. Bei 900 °C dissoziiert jedoch auch  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ <sup>4)</sup>. Die C—J-Bindung des  $\text{CCl}_3\text{J}$  ist um etwa 10 kcal/Mol schwächer als die C—Br-Bindung des  $\text{CCl}_3\text{Br}$  und daher schon bei 520° zu spalten.

### Struktur des Trichlormethylradikals

WALSH<sup>12)</sup> hat aus einem Korrelationsdiagramm für Molekeln des Typs  $\text{AB}_3$  mit 25 Valenzelektronen eine pyramidale Struktur vorausgesagt. Im Falle des  $\text{CF}_3$ -Radikals<sup>13)</sup>14) hat sich diese Prognose bestätigt; der Kohlenstoff ist dabei wahrscheinlich  $\text{sp}^3$ -hybridisiert.

<sup>9)</sup> G. R. DE MARÉ u. G. H. HUYBRECHTS, Chem. Physics Letters **1**, 64 (1967).

<sup>10)</sup> M. SZWARC u. A. H. SEHON, J. chem. Physics **19**, 656 (1951).

<sup>11)</sup> S. W. BENSON, J. chem. Physics **43**, 2044 (1965).

<sup>12)</sup> A. D. WALSH, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2301.

<sup>13)</sup> D. E. MILLIGAN, M. E. JACOX u. J. J. COMEFORD, J. chem. Physics **44**, 4058 (1966).

<sup>14)</sup> M. T. ROGERS u. L. D. KISPERT, J. chem. Physics **46**, 3193 (1967).

Die kürzestwelligen Valenzschwingungen gebundener  $\text{CCl}_3$ -Gruppen, in denen der Kohlenstoff ebenfalls  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist, findet man im Bereich  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CCl}_3\text{HgCl}$ ). Die für das freie  $\text{CCl}_3$  gefundenen Wellenzahlen liegen jedoch wesentlich höher; sie können unter vernünftigen Voraussetzungen mit einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am C-Atom gedeutet werden.

Auf Grund des Intensitätsverhältnisses der beiden  $\text{CCl}_3$ -Banden wird folgende Zuordnung getroffen:  $\nu_3$  ( $^{12}\text{CCl}_3$ ) =  $895\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3$  ( $^{13}\text{CCl}_3$ ) =  $869\text{ cm}^{-1}$ . Die Versuche von ANDREWS<sup>5)</sup> mit  $^{13}\text{C}$ -angereichertem  $\text{CCl}_4$  stimmen damit überein.

Zur Berechnung von  $\nu_3$  ( $^{12}\text{CCl}_3$ ) und  $\nu_3$  ( $^{13}\text{CCl}_3$ ) werden die für ebene  $\text{AB}_3$ -Molekeln gültigen Schwingungsgleichungen<sup>15)</sup> herangezogen.

Die Konstanten  $f, f', d-d'$  und  $g'-g''$  für planares  $\text{CCl}_3$  sind unbekannt; es wird daher angenommen, daß  $f', d-d'$  und  $g'-g''$  die gleiche Größe wie beim analogen  $\text{BCl}_3$ <sup>16)</sup> haben. Die verbleibende C-Cl-Valenzkraftkonstante  $f$  ist von der Hybridisierung am C-Atom abhängig. Sie hat (je nach Rechenverfahren<sup>15)</sup>) beim  $\text{CCl}_4$  ( $\text{sp}^3$ ) Werte zwischen  $3,12$  und  $3,59\text{ mdyn/\AA}$ . Da diese Konstante mit dem s-Anteil der Hybridisierung ansteigt, wird für  $\text{CCl}_3$  ( $\text{sp}^2$ )  $f = 3,642\text{ mdyn/\AA}$  angenommen ( $\text{BCl}_3:f = 3,808$ ). Mit diesem Satz von Konstanten erhält man aus den Schwingungsgleichungen  $\nu_3$  ( $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3$ ) =  $896\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3$  ( $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_3$ ) =  $866\text{ cm}^{-1}$ , d. h. recht gut die experimentellen Werte. Von den weiteren Grundschiwingungen ist  $\nu_1$  bei  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie IR-inaktiv, und  $\nu_2$  und  $\nu_4$ , die bei etwa  $450$  bzw.  $250\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind, haben offenbar noch geringere Intensität als  $\nu_3$  ( $^{13}\text{CCl}_3$ ), da sie bisher nicht entdeckt werden konnten.

Die für  $\nu_3$  ( $^{12}\text{CCl}_3$ ) zu erwartende Aufspaltung infolge der Chlorisotopenverteilung beträgt unter Berücksichtigung der Symmetrierniedrigung<sup>17)</sup>  $2,5\text{--}3,0\text{ cm}^{-1}$ . Damit stimmt die beobachtete Aufspaltung von  $3,0 \pm 0,5\text{ cm}^{-1}$  gut überein; die geringe Trennung der Banden (Abb. 3) läßt jedoch keine Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zu, das etwa  $3:1$  betragen müßte<sup>17)</sup>. Andererseits könnte auch eine Rotation des  $\text{CCl}_3$  in der Matrix Ursache der Aufspaltung sein.

## Diskussion

Bei der beschriebenen neuen Verbindung kann es sich nur um das Trichlormethylradikal handeln, das wahrscheinlich planar gebaut ist. Daß man  $\text{CCl}_3$  aus der Gasphase isolieren kann, setzt voraus, daß kein Partner für eine schnelle Zweierstoßreaktion vorhanden ist. Da  $\text{CCl}_3$  mit  $\text{CCl}_4$  nicht reagiert, kann es im vorliegenden Falle nur über Dreierstöße nach (2), die aber unter den Versuchsbedingungen relativ selten sind, rekombinieren.

<sup>15)</sup> H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Berlin 1966, S. 54.

<sup>16)</sup> W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta [London] **21**, 995 (1965).

<sup>17)</sup> Vgl. J. J. COMEFORD, S. ABRAMOWITZ u. J. W. LEVIN, J. chem. Physics **43**, 4536 (1965).

Günstig ist auch der geringe Umsatz (0,5%) nach (1), wodurch verhindert wird, daß  $\text{CCl}_3$  seinerseits vom Silber weiter abgebaut wird.

$\text{CCl}_3$  konnte als Zwischenprodukt auch bei der thermischen und elektrischen Zersetzung von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{CSCl}_2$  nachgewiesen werden<sup>4)</sup>; darüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden<sup>18)</sup>.

Diese Arbeit wurde von Herrn Professor Dr. P. W. SCHENK großzügig gefördert. Dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

---

<sup>18)</sup> R. STEUDEL, Z. Naturforsch., im Druck.

Berlin-Charlottenburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1967.