

Über die Reaktion von Chlornitrat ClONO₂ mit PCl₃, AsCl₃, SbCl₃ und AsCl₄⁺AsF₆⁻

On the Reaction of Chlorine Nitrate ClONO₂ with PCl₃, AsCl₃, SbCl₃ and AsCl₄⁺AsF₆⁻

Rolf Minkwitz*, Thomas Hertel, Ralf Meier

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,

Anorganische Chemie, Postfach 50 05 00, D-44221 Dortmund

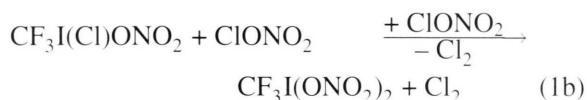
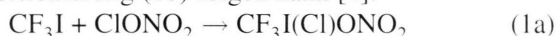
Z. Naturforsch. **51 b**, 1064–1066 (1996); eingegangen am 18. März 1996

Chlorine Nitrate

The reaction of ClONO₂ with PCl₃ yields POCl₃ and NO₂⁺NO₃⁻. With AsCl₃ chlorine nitrate forms a compound of the analytical composition "AsCl₃(NO₃)₃", in contrast to SbCl₃, which does not react with ClONO₂. The reaction of ClONO₂ with AsCl₄⁺AsF₆⁻ was reported to yield As(ONO₂)₄⁺AsF₆⁻. We found no reaction below 273 K. Reaction at 293 K yields NO₂⁺AsF₆⁻ as solid product. SbCl₅ does react, but the reaction yields no reproduceable products.

1. Einleitung

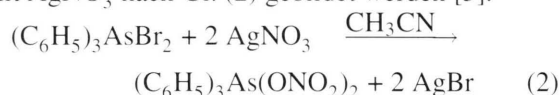
Vom Chlornitrat ClONO₂ sind verschiedene Reaktionstypen beschrieben. Neben der Addition an ungesättigte Systeme sind die Halogenkomproportionierung und oxidative Additionsreaktionen von Bedeutung. So reagiert Brom oder Bromchlorid mit Chlornitrat zum Bromnitrat BrONO₂ [1], Iod(III)-chlorid zum Iod(III)-nitrat I(ONO₂)₃ [2]. Die Strukturen von Chlor- und Bromnitrat konnten wir mittels Elektronenbeugung klären [3]. Mit Trifluormethyliodmethan findet gemäß (1a) eine oxidative Addition zur Iod(III)-verbindung statt, der eine Komproportionierung (1b) folgen kann [4]:



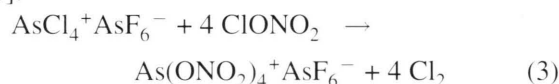
Bei den Halogeniden ECl₃ (E = P, As, Sb) besteht die Möglichkeit zur Chlorkomproportionierung, die der oxidativen Addition zu einer E(V)-Verbindung oder der Kombination beider Reaktionstypen entspricht (1a/1b).

Von den Elementen der 5. Hauptgruppe sind keine Nitrats vom Typ E(ONO₂)₃ oder E(ONO₂)₅ bekannt. Die gemischten Verbindungen vom Typ ECl_x(ONO₂)_y (x = 0, 1, 2, 3, 4; y = 5 - x oder x = 0, 1, 2; y = 3 - x) sind ebenfalls unbekannt. Daher war es für uns interessant zu überprüfen, ob einer der obigen

Synthesewege eine Möglichkeit zur Bildung dieser Verbindungen eröffnet. Ein gemischtes Arsennitrat soll durch die Reaktion von (C₆H₅)₃AsBr₂ mit AgNO₃ nach Gl. (2) gebildet werden [5].



Bereits 1964 wurde die Bildung eines Tetranitrat-arsoniumions As(NO₃)₄⁺ gemäß (3) beschrieben [6]:



Unsere Untersuchungen über das Reaktionsverhalten des Chlornitrats lassen diesen Befund jedoch zweifelhaft erscheinen. So findet eine Halogenkomproportionierung in der Regel nur bei Vorhandensein einer der folgenden Voraussetzungen statt:

- bei ionisch vorliegendem Halogenid (z.B. NaCl)
- bei kovalent gebundenem Halogen an oktaedraufgeweiteten Zentralatomen mit 3-Zentren-2-Elektronenbindungen der Liganden oder an Systemen mit freiem Elektronenpaar am Zentralatom.

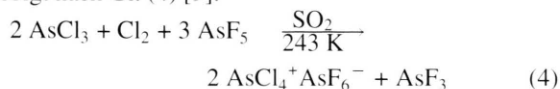
Beim Tetrachlorarsoniumkation AsCl₄⁺ liegt jedoch keine dieser Voraussetzungen vor, vielmehr ist das zentrale Arsen durch die Chlorliganden gut abgeschirmt.

Experimentelles

Die Darstellung von ClONO₂ erfolgt nach Literaturvorschrift [7] aus Pb(NO₃)₂ (Fa. Fluka) und ClF (Darstellung nach [8]) bei 215 K. SbCl₃ (Fa. Fluka) wird ohne

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

zusätzliche Reinigung eingesetzt. PCl₃ (Fa. Merck) und AsCl₃ (Darstellung aus den Elementen) werden durch Destillation gereinigt. Die Darstellung von AsCl₄⁺AsF₆[−] erfolgt nach Gl. (4) [9].



Reaktion von PCl₃ mit ClONO₂

In ein Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2-3 mmol PCl₃ und 10 - 30 mmol ClONO₂ bei 77 K kondensiert. Zusätzlich werden bei einigen Reaktionen ca. 3 ml CCl₃F als Lösungsmittel zugesetzt. Die Reaktion erfolgt nach langsamem Auftauen bei 203 K über 2 d. Anschließend werden die gasförmigen Komponenten bei T < 203 K abkondensiert.

Reaktion von AsCl₃ mit ClONO₂

In ein Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2-3 mmol AsCl₃, 10 - 30 mmol ClONO₂ und ca. 3 ml CCl₃F bei 77 K kondensiert. Die Reaktion erfolgt nach langsamem Auftauen bei 203 K über 2 d. Anschließend werden die gasförmigen Komponenten bei T < 203 K abkondensiert.

Reaktion von SbCl₃ mit ClONO₂

In einem Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2-3 mmol SbCl₃ vorgelegt. Dazu werden 10 - 30 mmol ClONO₂ bei 77 K kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam von 203 K auf 273 K erwärmt. Anschließend werden die gasförmigen Komponenten bei T < 203 K abkondensiert.

Reaktion von SbCl₅ mit ClONO₂

In einem Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2-3 mmol SbCl₅ vorgelegt. Dazu werden 10 - 50 mmol ClONO₂ bei 77 K kondensiert. Die Reaktion findet nach Erwärmung auf 203 K statt. Anschließend werden die gasförmigen Komponenten bei T < 203 K abkondensiert.

Reaktion von AsCl₄⁺AsF₆[−] mit ClONO₂

In einem Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2-3 mmol AsCl₄⁺AsF₆[−] vorgelegt, dazu werden bei 77 K 30 mmol ClONO₂ kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam von 203 K auf 273 K erwärmt. Anschließend werden die gasförmigen Komponenten im dynamischen Vakuum entfernt. Die Reaktion von AsCl₄⁺AsF₆[−] mit ClONO₂ bei 293 K wird in einer abgeschmolzenen Glasampulle durchgeführt.

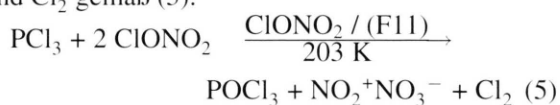
Analyse der Produkte der Reaktion von AsCl₃ mit ClONO₂

Nach essigsaurer Hydrolyse im Vakuum erfolgt die Bestimmung von As, Cl[−] und NO₃[−]. Die Bestimmung von Chlorid und Nitrat erfolgt titrimetrisch, die Arsenbestimmung mittels ICP-FAAS.

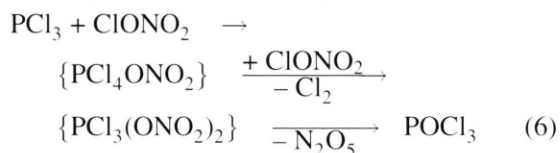
Ergebnisse

Reaktion von ClONO₂ mit PCl₃

Die Reaktion von PCl₃ mit Chlornitrat bei 203 K führt nicht zum gewünschten Phosphornitrat, stattdessen bilden sich Phosphorylchlorid POCl₃, N₂O₅ und Cl₂ gemäß (5):



Ein möglicher Reaktionsweg ist in (6) aufgezeigt:



Im ersten Schritt findet eine oxidative Addition von ClONO₂ an PCl₃ statt, das hierbei vermutete Zwischenprodukt {PCl₄ONO₂} ließ sich jedoch nicht nachweisen. Das über eine 3-Zentren-2-Elektronenbindung gebundene axiale Chloratom reagiert mit weiterem ClONO₂ unter Komproportionierung zu dem ebenfalls nicht isolierbaren Chlornitratophosphoran {PCl₃(ONO₂)₂}, welches seinerseits in die stabilen Produkte POCl₃ und N₂O₅ (= NO₂⁺NO₃[−]) zerfällt.

Die Reaktionsführung im Verhältnis ClONO₂ : PCl₃ von 1 : 1 bzw. 2 : 1 führt ebenfalls nicht zu den Phosphornitraten, vielmehr findet nur eine unvollständige Umsetzung in Bezug auf PCl₃ statt.

Reaktion von ClONO₂ mit AsCl₃

Die Reaktion von AsCl₃ mit ClONO₂ führt nicht zu einem monomeren Produkt. Eine vollständige Substitution der Chloratome am zentralen Arsenatom gelingt wie auch beim PCl₃ nicht. Es bildet sich jedoch nicht das dem POCl₃ entsprechende Homologe AsOCl₃, sondern ein vermutlich polymeres Produkt mit der analytischen Zusammensetzung AsCl₂(NO₃)₃. Ein Hinweis auf den polymeren

Aufbau ist die Unlöslichkeit in gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln wie CH₃CN, CH₂Cl₂, SO₂, SO₂ClF, CCl₃F, CCl₄, ClONO₂. Weiterhin findet man in der abkondensierten Gasphase Cl₂ neben nicht umgesetztem ClONO₂ und dem als Lösungsmittel verwendeten CCl₃F.



Im Massenspektrum des Produktes werden nur Bruchstücke und Rekombinationsprodukte registriert, ein Molpeak der monomeren Komponente wird nicht gefunden.

MS (70 eV): $m/z = 46$ (NO₂⁺), 70 / 72 / 74 (³⁵Cl₂⁺ / ³⁵Cl³⁷Cl⁺ / ³⁷Cl₂⁺), 75 (As⁺), 91 (AsO⁺), 110 / 112 (As³⁵Cl⁺ / As³⁷Cl⁺), 126 / 128 (AsO³⁵Cl⁺ / AsO³⁷Cl⁺), 145 / 147 / 149 (As³⁵Cl₂⁺ / As³⁵Cl³⁷Cl⁺ / As³⁷Cl₂⁺), 161 / 163 / 165 (AsO³⁵Cl₂⁺ / AsO³⁵Cl³⁷Cl / AsO³⁷Cl₂⁺), 180 / 182 / 184 (As³⁵Cl₃⁺ / As³⁵Cl₂³⁷Cl⁺ / As³⁵Cl³⁷Cl₂⁺), 196 / 198 / 200 / 202 (AsO³⁵Cl₃⁺ / AsO³⁵Cl₂³⁷Cl⁺ / AsO³⁵Cl³⁷Cl₂⁺ / AsO³⁷Cl₃⁺)

Eine schwingungsspektroskopische Identifizierung des Reaktionsproduktes ist aufgrund der Bandenzahl des vermuteten polymeren Aufbaus nicht möglich, das Produkt zeigt jedoch viele Schwingungen in den typischen Bereichen.

Raman-Spektrum: ν [cm^{−1}] (Zuordnungsvorschlag)

1396 / 1350 / 1285 (ν_{as} NO₃), 1079 / 1065 / 1047 (ν_{s} NO₃), 818 / 725 (ν_{as} As-(O-)₃ / δ NO₃), 536 (ν_{s}

As-(O-)₃, 468 / 445 (ν_{as} AsCl₂ / ν_{s} AsCl₂), 428 / 389 (δ As-(O-)₃, 305 (δ OAsCl), 251 (δ AsCl₂)

Bei der Thermolyse des Reaktionsproduktes bei 253 K entsteht N₂O₅ als gasförmige Komponente.

Reaktion von ClONO₂ mit SbCl₃

Im Gegensatz zu PCl₃ und AsCl₃ findet zwischen SbCl₃ und ClONO₂ keine Reaktion unterhalb 273 K statt. Auf eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wird wegen beginnender Zersetzung des ClONO₂ verzichtet.

Reaktion von ClONO₂ mit SbCl₅

Die Reaktion von SbCl₅ mit ClONO₂ bei 203 K führt zu keinem einheitlichen reproduzierbaren Produkt. Das entstandene Chlor wird raman-spektroskopisch nachgewiesen. Die gebildeten Produktgemische zersetzen sich über mehrere Tage bei Raumtemperatur unter Bildung von NO₂.

Reaktion von ClONO₂ mit AsCl₄⁺AsF₆[−]

Unterhalb von 273 K findet innerhalb von 48 h keine Reaktion von Chlornitrat mit Tetrachlorarsoniumhexafluoroarsenat statt. Erst bei 293 K reagieren beide miteinander und als feste Produkte verbleiben Nitroniumhexafluoroarsenat NO₂⁺AsF₆[−] und Arsenoxide, als gasförmige O₂, Cl₂ und N₂O₅.

Dank

Wir danken den Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] P. Lambotte, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1992).
- [2] M. Schmeißer, W. Fink, K. Brändle, *Angew. Chem.* **69**, 780 (1957).
- [3] B. Casper, P. Lambotte, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **97**, 9992 (1993).
- [4] R. Minkwitz, T. Hertel, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1552 (1995).
- [5] G. C. Tranter, C. C. Addison, D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.* **12**, 369 (1968).
- [6] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **76**, 385 (1964).
- [7] M. Schmeißer, W. Eckermann, K.P. Gundlach, D. Naumann, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1143 (1980).
- [8] A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Synth.* **24**, 2 (1986).
- [9] R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596**, 93 (1991).