

20.	21.	22.
736 (ss)	738 (sh)	849 (w)
699 (w, sh)	730 (ss)	833 (w)
688 (s)	687 (s)	744 (ss)
668 (m)	665 (s)	686 (w, sh)
613 (sw)	615 (w)	677 (s)
515 (s)	590 (w)	660 (w)
464 (s)	564 (sw)	607 (sw)
441 (sw)	500 (w)	
	479 (s)	479 (w)
	456 (s)	467 (s)
		351 (sw)
	318 (m, br)	285 (w)
		270 (m, br)

MARTIN SCHMEISSER und LUDWIG TAGLINGER

Über Acylnitrate und Acylperchlorate, V¹⁾

Über die Bromnitrate BrNO_3 , $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ und BrO_2NO_3 ²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. Januar 1961)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Einwirkung von Distickstoffpentoxid auf Bromtrifluorid wurde Bromtrinitrat $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ erhalten. Dieses ließ sich mit Jod zu Brommononitrat BrNO_3 umsetzen. BrNO_3 konnte auch aus Bromchlorid BrCl mit Chlornitrat ClNO_3 nach $\text{BrCl} + \text{ClNO}_3 = \text{BrNO}_3 + \text{Cl}_2$ erhalten werden. Mit Ozon lieferte Brom(I)-nitrat das Bromylnitrat BrO_2NO_3 , das seinerseits mit Nitylfluorid NO_2F nach $\text{BrO}_2\text{NO}_3 + \text{NO}_2\text{F} = \text{BrO}_2\text{F} + \text{N}_2\text{O}_5$ Bromylfluorid ergab.

Nachdem wir mit dem von H. MARTIN und TH. JACOBSEN³⁾ entdeckten und dann von uns⁴⁾ aus Cl_2O und N_2O_5 dargestellten „Chlornitrat“ ClNO_3 ⁵⁾ eine Reihe von Acylnitrat, u. a. die Jodnitrate $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ und JNO_3 ¹⁾ hatten synthetisieren können, interessierte uns ganz besonders die Darstellungsmöglichkeit von Bromnitraten — dies umso mehr, als manche Verbindungen des Broms (z. B. Bromoxide, Brom-Stickstoff-Verbindungen) eine Sonderstellung zwischen den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen einnehmen.

Die zum Chlornitrat führende Reaktion $\text{Cl}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 = 2 \text{ClNO}_3$ konnte allerdings nicht auf das Bromnitrat übertragen werden, da Br_2O ⁶⁾ nicht in präparativem

¹⁾ IV. Mittel.: M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 69, 781 [1957].

²⁾ Vgl. M. SCHMEISSER und L. TAGLINGER, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

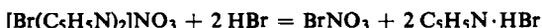
³⁾ Angew. Chem. 67, 524 [1955].

⁴⁾ M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 69, 780 [1957].

⁵⁾ K. BRÄNDLE, M. SCHMEISSER und W. LÜTTKE, Chem. Ber. 93, 2300 [1960].

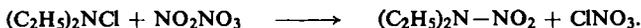
⁶⁾ R. SCHWARZ und M. SCHMEISSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1163 [1937]; R. SCHWARZ und H. WIELE, J. prakt. Chem. N. F. 152, 157 [1939].

Maßstab zugänglich ist. Das seit langem bekannte $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ ⁷⁾ konnte ebenso wenig herangezogen werden, da beim Versuch, das komplex gebundene Pyridin gemäß



mit HBr zu binden und somit BrNO_3 freizusetzen, das so freigesetzte BrNO_3 sofort mit HBr weiterreagierte: $\text{BrNO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{HNO}_3$.

Als Ausgangssubstanzen, die Brom in elektropositiver Funktion enthielten, boten sich schließlich noch die *N*-Brom-amine $\text{R}_2\text{N}-\text{Br}$ an: Ein Modellversuch, der mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ und N_2O_5 unternommen wurde⁸⁾, ergab glatt die Bildung von Chlornitrat:



Es schien daher sinnvoll, *N*-Brom-amine ebenfalls mit N_2O_5 zur Reaktion zu bringen. Der in Lösung von CFCl_3 bei -50° unternommene Versuch lieferte folgerichtig nach

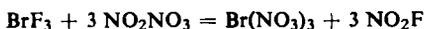


ein Brom und Nitrat enthaltendes, aber nicht in reiner Form isolierbares Reaktionsprodukt. Er wies somit auf die prinzipielle Existenzmöglichkeit von Bromnitraten hin.

Ein klarer Erfolg — allerdings zunächst hinsichtlich der Bildung des Brom(III)-nitrats — stellte sich erst ein, als das Bromtrifluorid BrF_3 als Ausgangsmaterial herangezogen und mit N_2O_5 zur Umsetzung gebracht wurde.

I. DARSTELLUNG DES BROMTRINITRATS $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$

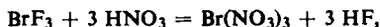
Wenn BrF_3 und N_2O_5 bei tiefen Temperaturen zusammengebracht wurden, war zunächst keine Umsetzung bemerkbar. Erst beim Schmelzpunkt des BrF_3 (8.8°) trat explosionsartige Reaktion ein. Sobald aber in CFCl_3 als Verdünnungsmittel gearbeitet wurde, traten die Reaktionspartner bei -30° in ruhiger, quantitativ verlaufender Reaktion nach



unter Bildung von Bromtrinitrat zusammen.

Das nebenher entstandene Nitylfluorid war ebenso leicht zu entfernen, wie das unverbrauchte Distickstoffpentoxid, das bei -40° im Hochvakuum abdestilliert werden konnte.

Von der Möglichkeit, Bromtrifluorid mit wasserfreier Salpetersäure — in Analogie zur Darstellung von Jodnitraten aus Jodchloriden und Salpetersäure⁹⁾ — unter HF-Abspaltung umzusetzen:



konnte kein Gebrauch gemacht werden, da bei Temperaturen, bei denen $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ praktisch keinen Dampfdruck hatte, weder HNO_3 noch der entstandene Fluorwasserstoff quantitativ entfernt werden konnten.

Bromtrinitrat stellt eine farblose bis schwach-hellgelbe Substanz dar, die in Tetra-chlorkohlenstoff und in CFCl_3 löslich ist. Bei $+48^\circ$ schmilzt sie unter Zersetzung. Nach 30 Min. langem Erhitzen auf 60° waren noch etwa 60% der Substanz unzersetzt erhal-

⁷⁾ H. CARLSOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2209 [1935].

⁸⁾ L. TAGLINGER, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1959.

⁹⁾ K. BRÄNDLE, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1958.

ten. Das Molekulargewicht in CCl_4 wurde der Formel $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ entsprechend gefunden. Die Dampfdruckwerte sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Der Zerfall des $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$, der bei $+150^\circ$ untersucht wurde, ging nach der Gleichung



vor sich.

II. CHEMISCHES VERHALTEN DES BROMTRINITRATS

Bromwasserstoff reagierte bereits bei -90° mit $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ unter Bildung von Brom und Salpetersäure; ein Brom und Stickstoff im Verhältnis 1 : 1 enthaltendes Zwischenprodukt läßt vermuten, daß die Umsetzung mit HBr nach folgenden Teilgleichungen vor sich geht:



Ebenso wie Chlornitrat mit verschiedenen Chloriden nach



zu Nitraten hatte umgesetzt werden können¹⁾, ergab $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ z. B. bei -40° mit Zinntetrabromid das bei $+40^\circ$ i. Hochvak. sublimierbare farblose Zinntetranitrat:



Die Analogie zum Chlornitrat⁴⁾ zeigte sich auch im Verhalten gegenüber NO_2 , mit dem in einer „Verdrängungsreaktion“ N_2O_5 gebildet wurde:



III. DARSTELLUNG DES BROMMONONITRATS BrNO_3

Nachdem SCHMEISSER und BRÄNDLE¹⁾ $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ in einfacher Reaktion bei 0° mit Jod in das Jodmononitrat hatten überführen können:

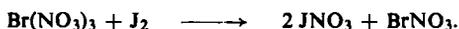


lag es nahe, diese Reaktion auf die Bromnitratre zu übertragen. Es zeigte sich jedoch überraschenderweise, daß $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ weder bei -70° noch bei -30° mit Brom reagierte.

Wurde aber Jod bei -50° in CFCl_3 mit $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ zusammengegeben, wobei primär die Bildung von $\text{J}(\text{NO}_3)_3$, sekundär die von JNO_3 erwartet werden konnte:



so konnte zwar sofort ausfallendes Jod(I)-nitrat beobachtet werden, die darüberstehende Lösung zeigte aber nicht die rote Farbe des gelösten Broms, sondern war gelb gefärbt. Im abdestillierten Frigen konnte die unter den Bedingungen der Destillation mitübergegangene Substanz als eine Verbindung erkannt werden, die Brom : Nitrat im Verhältnis 1 : 1 enthielt. Offensichtlich war also die Reaktion in folgender Weise verlaufen:



Die Tatsache, daß wir das Brom(I)-nitrat hierbei nur in Lösung erhalten konnten, war für uns recht unbefriedigend. Wir suchten daher nach anderen Wegen, um die nun

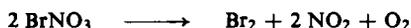
zweifelloso existente Verbindung in Substanz gewinnen zu können. Als Ausgangsmaterial kam nur das Bromchlorid BrCl in Frage, das aber bisher noch nicht in präparativ verwertbarem Maßstab hatte dargestellt werden können. Hier half uns eine Arbeit von A. J. POPOV und J. J. MANNION¹⁰) weiter: Die genannten Autoren hatten das Gleichgewicht zwischen Br_2 , Cl_2 und BrCl in CCl_4 -Lösung untersucht und festgestellt, daß zur schnellen Gleichgewichtseinstellung Belichtung mit UV-Licht nötig war.

Wir konnten danach BrCl durch Belichten mit UV-Licht bei -78° in Substanz herstellen und analysieren.

Dieses BrCl lieferte mit ClNO_3 bei -70° nach



Brom(I)-nitrat als gelbe Festsubstanz, die bei -42° zu einer gelben Flüssigkeit schmolz und sich ab etwa 0° nach



zersetzte.

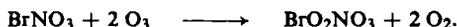
Als Kriterium für das Vorliegen einer Substanz der Formel BrNO_3 wurden die Analyse, der Verlauf der thermischen Zersetzung, zusätzlich aber noch die Umsetzung mit verschiedenen Basen angesehen: Eine Verbindung $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ hatte, wie bereits oben erwähnt, CARLSOHN⁷⁾ schon im Jahre 1935 darstellen können. Wurde eine Lösung des von uns in Substanz gewonnenen BrNO_3 mit Pyridin versetzt, so ergab sie das gleiche $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$. Mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ entstand das weiße, bis ca. 0° beständige $\text{BrNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

$[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ war auch von M. J. USCHAKOW und O. TSCHISTOW¹¹⁾ auf dem gleichen Wege wie von CARLSOHN (AgNO_3 , Br_2 , Pyridin in Methanol — anstelle von Äthanol) dargestellt worden. Die russischen Autoren hatten die Beständigkeit einer methanolischen Lösung von BrNO_3 angenommen, was aber nach unserer Erfahrung sicher nicht zutrifft, da BrNO_3 bei Raumtemperatur auf keinen Fall beständig ist.

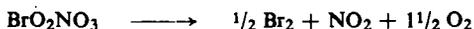
IV. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DES BROMYLNITRATS BrO_2NO_3

Ein letzter eindeutiger Beweis für die Existenz eines BrNO_3 , der zugleich zu einer weiteren, bisher unbekanntem Verbindung führte, konnte durch Umsetzung des in CFCl_3 gelösten BrNO_3 mit Ozon geliefert werden.

Mit der von M. SCHMEISSER und K. JÖRGER¹²⁾ beschriebenen Methode der „Tiefemperatur-Ozonisierung“ in Lösung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen konnte bei -78° Brom(I)-nitrat in das Bromylnitrat BrO_2NO_3 übergeführt werden:



Nach Beseitigung des Lösungsmittels bei -78° wurde das Bromylnitrat als orange-farbene, unbeständige Festsubstanz rein erhalten. Die Identifizierung des BrO_2NO_3 gelang neben der Analyse und dem Studium der Zersetzungsgleichung, die nach



verlief, durch Umsetzung mit Nitrylfluorid: Wurden NO_2F und BrO_2NO_3 bei -78° zur Reaktion gebracht, so entstand neben N_2O_5 das bereits von M. SCHMEISSER und

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 222 [1952].

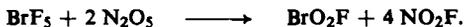
¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 824 [1935].

¹²⁾ Angew. Chem. 71, 523 [1959].

E. PAMMER¹³⁾ auf verschiedenen anderen Wegen ($\text{BrO}_2 + \text{F}$, $\text{BrO}_2 + \text{BrF}_5$, $\text{KBrO}_3 + \text{BrF}_5$, $\text{Br}_2 + \text{BrF}_5 + \text{O}_3$) dargestellte Bromylfluorid BrO_2F :



Bromylfluorid konnte seinerseits obendrein bei der Einwirkung von N_2O_5 auf BrF_5 erhalten werden:



Die angegebene Reaktionsfolge $\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{BrO}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{BrO}_2\text{F}$ bestätigt einerseits in klarer Weise das Vorliegen der neuen Verbindungen BrNO_3 und BrO_2NO_3 , zum anderen bestätigt der einsinnige quantitative Verlauf der Umsetzung von BrO_2NO_3 mit NO_2F die von uns früher festgestellte Unmöglichkeit, durch Reaktion von BrO_2F mit N_2O_5 zum Bromylnitrat zu gelangen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Die Bromfluoride BrF_3 und BrF_5 wurden aus den Elementen bei Raumtemperatur bzw. bei $+200^\circ$ hergestellt und vor der Verwendung durch Sublimation bzw. Destillation i. Hochvak. gereinigt.

N_2O_5 und NO_2F wurden nach G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, hergestellt.

Darstellung von $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$: BrF_3 (etwa 3 g) wurde i. Vak. so in eine Quarzfalle einsublimiert, daß es sich als breiter Ring am oberen Teil der Falle abschied. Nach schneller Wägung des BrF_3 wurden bei -186° 30 ccm CFCl_3 eindestilliert, der Falleninhalte auf -20° erwärmt und durch Schütteln der Falle das BrF_3 mit dem CFCl_3 zusammengebracht. Zum Teil löste es sich mit gelber Farbe, zum Teil lag es als feine kristalline Suspension vor. Fein gepulvertes N_2O_5 wurde in einer Menge, die etwas mehr als dem Verhältnis $\text{BrF}_3:\text{N}_2\text{O}_5$ wie 1:3 entsprach, durch einen Tubus am Fallenoberteil zugegeben. (Ein Einsublimieren war unzumutbar, da sich das N_2O_5 in dieser Form kaum umsetzte.) Nach beendeter Reaktion, die bei -30° während mehrerer Stunden abließ, wurden i. Hochvak. bei -78° CFCl_3 und NO_2F , und dann bei -40° das überschüssige N_2O_5 abdestilliert. Das $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ blieb als schwach gelbe Festsubstanz zurück. Es war sehr hygroskopisch und rauchte an feuchter Luft. Beim Erwärmen über 0° zersetzte es sich zusehends unter stärker werdender Gelbfärbung und schmolz bei $+48^\circ$ zu einer rötlichen Flüssigkeit. Es löste sich in CFCl_3 und CCl_4 ; mit organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 oder Benzol reagierte es sehr heftig unter Bromierung und Nitrierung.

Analyse: Damit die Hydrolyse nicht zu stürmisch verlief, wurde Natronlauge auf mit flüssiger Luft gekühltes $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ gegeben und dann aufgetaut. Auf diese Weise gingen keine Stickoxide verloren. Brom wurde als Bromid, Nitrat als Ammoniak bestimmt.

$\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ (265.9) Ber. Br 30.0 NO_3 70.0 Gef. Br 29.20 NO_3 70.03 Mol.-Gew. 271 (in CCl_4)

Verhältnis Brom:Nitrat = 1:3.16

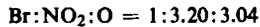
Dampfdrucke des Brom(III)-nitrats

t [$^\circ\text{C}$]	-20.3	-15.0	-12.2	-8.8	-6.1	-2.4	0
p [Torr]	3.0	7.5	12.5	20.0	28.5	46.0	67.5
t [$^\circ\text{C}$]	+2.0	+4.0	+5.8	+7.8	+9.8	+12.8	+15.4
p [Torr]	84.5	117.0	138.0	168.0	213.5	270.0	344.0

¹³⁾ Angew. Chem. 69, 781 [1957].

Thermische Zersetzung von $Br(NO_3)_3$: In CO_2 -Atmosphäre wurde die Substanz durch ein auf 150° geheiztes Zersetzungsrohr geleitet. Brom und NO_2 wurden in zwei auf -78° gehaltenen Fallen auskondensiert und der Sauerstoff in einer Gasbürette bestimmt.

Als Mittel mehrerer Bestimmungen ergab sich ein Verhältnis



Umsetzung von $Br(NO_3)_3$ mit HBr : Wenn Bromwasserstoff bei -186° ohne Verdünnungsmittel auf $Br(NO_3)_3$ kondensiert wurde, erfolgte beim Austausch des Kühlbades gegen ein solches von -70° stürmische Reaktion unter Bildung von Brom und Stickoxiden. Nach Abdestillieren dieser Produkte i. Vak. bei -60° blieb HNO_3 zurück. Die Reaktion lief aber bei -90° ruhig ab, wenn entweder HBr auf eine eingefrorene Lösung von $Br(NO_3)_3$ in $CFCl_3$ aufkondensiert und dann erwärmt wurde, oder wenn ein mit Stickstoff verdünnter HBr -Strom, der auf -85° vorgekühlt war, durch die Lösung geleitet wurde. Dabei wurde Brom frei, das bei -60° zusammen mit $CFCl_3$ abdestilliert wurde. Zurück blieb HNO_3 , die aber noch mit geringen Mengen einer schwach rötlichen Substanz verunreinigt war. Diese konnte i. Vak. herausfraktioniert werden und zeigte ein Br/N -Verhältnis von annähernd 1:1. Möglicherweise handelte es sich dabei um das Brommononitrat.

Umsetzung von $Br(NO_3)_3$ mit $SnBr_4$: 1 g $Br(NO_3)_3$ wurde bei -40° in $CFCl_3$ gelöst und unter Rühren die $CFCl_3$ -Lösung einer unterschüssigen Menge $SnBr_4$ tropfenweise zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion, die bei dieser Temperatur ruhig unter Bromausscheidung abließ, wurden $CFCl_3$, Br_2 und unverbrauchtes $Br(NO_3)_3$ entfernt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 0° gesteigert wurde. Aus dem weißen Destillationsrückstand konnte bei $+40^\circ$ i. Hochvak. das $Sn(NO_3)_4$ absublimiert werden.

Umsetzung von $Br(NO_3)_3$ mit NO_2 : Auf 1 g $Br(NO_3)_3$ wurde überschüss. NO_2 kondensiert. Die Reaktion verlief beim Erwärmen des Gemisches auf -10° bis -5° während einiger Stunden. Danach wurden i. Vak. bei -60° unverbrauchtes NO_2 sowie gebildetes Brom abdestilliert, während N_2O_5 zurückblieb.

Darstellung des Brom(I)-nitrats

Umsetzung von $Br(NO_3)_3$ mit Jod: Zu 600 mg $Br(NO_3)_3$, die in $CFCl_3$ gelöst waren, ließ man unter magnet. Rühren bei -50° eine Lösung von Jod in $CFCl_3$ zutropfen; das Jod wurde sofort verbraucht. Nachdem etwa 350 mg Jod zugefügt waren, wurde der gelbe, flockige Niederschlag absitzen gelassen; die überstehende Lösung war gelb. Bei der Destillation i. Hochvak. bei -78° ging das $BrNO_3$ zusammen mit dem $CFCl_3$ als Lösung über. Das als gelbes Pulver zurückgebliebene Gemisch von JNO_3 und unverbrauchtem $Br(NO_3)_3$ konnte durch Herauslösen des $Br(NO_3)_3$ mit $CFCl_3$ unter Kühlung getrennt werden.

Nach mehrmaliger Destillation der $CFCl_3$ -Lösung bei -78° wurde diese mit Natronlauge ausgeschüttelt und in der $NaOH$ -Lösung das Br/NO_3 -Verhältnis zu 1:1.05 im Mittelwert bestimmt.

Die Umsetzung $BrCl + ClNO_3$: Zur Reindarstellung von $BrCl$ wurde 1 g Brom in CF_2Cl_2 gelöst. Unter magnet. Rühren und Bestrahlung mit UV-Licht wurde durch die Lösung bei -78° die $1\frac{1}{2}$ -fache äquivalente Menge Chlor (etwa 0.7 g) geleitet. Nach Abdestillieren des CF_2Cl_2 und des überschüss. Chlors bei -120° bis -100° i. Hochvak. blieb $BrCl$ als orangegefärbte Festsubstanz zurück.

Auf das so gewonnene $BrCl$ wurde unter Kühlung mit flüssiger Luft $ClNO_3$ in überschüss. Menge aufkondensiert und das Gemisch 24 Stdn. bei -70° belassen. Danach wurden bei -110° Chlor und bei -90° $BrCl$ und $ClNO_3$ abdestilliert. Das zurückbleibende Bromnitrat war mit geringen Mengen Brom verunreinigt, das aber bei Temperaturen unterhalb von -42° i. Hochvak. vollständig entfernt werden konnte.

Das hydrolyse-empfindliche, an feuchter Luft rauchende gelbe BrNO_3 schmolz bei -42° zu einer klaren gelben Flüssigkeit. Die Analyse erbrachte ein Verhältnis $\text{Br} : \text{NO}_3 = 1 : 1.06$.

Die thermische Zersetzung wurde wie beim $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ beschrieben durchgeführt und ergab die Werte $\text{Br} : \text{NO}_2 : \text{O} = 1 : 1.11 : 0.99$.

Umsetzungen des BrNO_3 : Die bis 0° noch beständige Komplexverbindung $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ fiel als gelbes Pulver an, wenn man Pyridin in CFCl_3 -Lösung bei -40° unter Rühren der Lösung von BrNO_3 in CFCl_3 zutropfen ließ. Pyridin wurde dabei nur in solcher Menge zugegeben, daß die überstehende Lösung durch unumgesetztes BrNO_3 noch gelb gefärbt war, da überschüssiges Pyridin nur sehr schwer entfernt werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei -50° i. Hochvak. abdestilliert.

Zur Brombestimmung wurde Pyridin in alkalischer Lösung verkocht und das Brom mit SO_2 zum Bromid reduziert:



Trimethylamin wurde bei -186° in überschüss. Menge direkt auf eine BrNO_3 - CFCl_3 -Lösung aufkondensiert. Beim Erwärmen auf -78° entfärbte sich die Lösung sofort, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Bei -50° wurde CFCl_3 und unumgesetztes $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ abdestilliert. Das weiße feste $\text{BrNO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ war bis etwa 0° beständig, es zersetzte sich bei Raumtemperatur langsam.



Darstellung von Bromylnitrat: In die bei -78° gehaltene CFCl_3 -Lösung von BrNO_3 wurde ein auf die gleiche Temperatur vorgekühlter O_3/O_2 -Strom geleitet. Nach einer Induktionszeit, die bei verschiedenen Versuchen zwischen 30 Min. und 1 Stde. schwankte, fiel das orangefarbene BrO_2NO_3 aus und setzte sich ab. Nach quantitativer Umsetzung, erkenntlich an der blauen Farbe des gelösten Ozons in der überstehenden Lösung, wurde das CFCl_3 bei -78° i. Vak. abdestilliert. Zur Analyse wurde BrO_2NO_3 in Natronlauge hydrolysiert; das Verhältnis $\text{Br} : \text{NO}_3$ war $1 : 0.99$.

Die thermische Zersetzung erfolgte i. Hochvak. in einer Falle, an die sich ein auf 150° geheiztes, mit kleinen Glasspiralen gefülltes Rohr und zwei auf -78° gekühlte Fallen zur Kondensierung von Br_2 und NO_2 anschlossen. Der entstehende Sauerstoff wurde mit Hilfe einer Töpler-Pumpe in eine Gasbürette übergeführt.

Das Ergebnis der Zersetzung war ein Verhältnis von $\text{Br} : \text{NO}_2 : \text{O} = 1 : 1.08 : 2.73$.

Umsetzung von BrO_2NO_3 mit NO_2F : Eine Lösung von etwa 800 mg NO_2F in CFCl_3 wurde auf eine unterschüssige Menge BrO_2NO_3 (< 2 g) destilliert und das Gemisch auf -78° erwärmt. Nach kurzer Zeit reagierte die Mischung durch und die orangefarbene Farbe des BrO_2NO_3 schwand. CFCl_3 und unverbrauchtes NO_2F wurden bei -78° i. Vak. abdestilliert; aus dem verbleibenden Gemisch von BrO_2F und N_2O_5 wurde letzteres bei -40° i. Hochvak. entfernt. BrO_2F wurde durch seinen Schmelzpunkt (-9°) identifiziert.

Umsetzung von BrF_5 mit N_2O_5 : Auf 5 g fein gepulvertes N_2O_5 wurde BrF_5 im Verhältnis $\text{BrF}_5 : \text{N}_2\text{O}_5 \sim 1 : 7$ bei -186° aufkondensiert. Beim Auftauen trat bei etwa -60° (Schmp. des BrF_5 -61°) ruhige Reaktion ein. Bei der fraktionierten Kondensation der Reaktionsprodukte wurde das unverbrauchte BrF_5 bei -130° aufgefangen, bei -186° fror NO_2F aus. In der Reaktionsfalle blieb bei -60° das Bromylfluorid zurück, das durch Analyse und Schmelzpunkt (-9°) identifiziert wurde.