

40°) nochmals untersucht. Während die Furocumarine meist schon ohne Vorbehandlung im UV-Licht sichtbar sind, erscheinen die anderen Cumarine im UV-Licht meistens erst nach Behandeln mit Alkali in der Wärme, wobei besonders die Methylcumarine längere Zeit benötigen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es uns aus Gründen der Präparations-technik bequemer schien, immer nur 3 Substanzen oder Substanzgemische nebeneinander laufen zu lassen, wodurch allerdings ein Vergleich der R_F -Werte untereinander schwieriger wird.

Für wertvolle Unterstützungen und Anregungen dieser Arbeit danken wir ergebenst Herrn Prof. Dr. F. Wessely, Vorstand des II. Chemischen Universitätslaboratoriums, Wien.

Das Fluorid der Perchlorsäure — Perchlorylfluorid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Engelbrecht und H. Atzwanger.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 13. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Bei Betrachtung der Fluoride bzw. Oxyfluoride SiF_4 , POF_3 , SO_2F_2 fällt eine zunehmende Stabilisierung des Moleküls, besonders gegen Hydrolyse auf, die im Sulfurylfluorid zur Ausbildung eines fast inerten Charakters dieses Gases führt. Das nächste Glied dieser Reihe wäre das Fluorid der Perchlorsäure: ClO_3F , das unseres Wissens bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist und dessen Eigenschaften im Hinblick auf die zunehmende Beständigkeit innerhalb dieser Verbindungs-klasse interessant erscheinen. Die einzige, uns bekannte Erwähnung dieser Verbindung stammt von H. Bode und E. Klesper¹, die durch Reaktion von Fluor mit Alkalichloraten bei tiefer Temperatur eine Substanz derselben Zusammensetzung erhielten, ihrer Verbindung aber auf Grund der chemischen Reaktionen die Struktur $\text{O}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{F}$ zuschreiben, also mit einer Sauerstoff-Fluor-Bindung, und für sie den Namen Chloryl-oxy-fluorid vorschlagen.

Von den zwei, wahrscheinlich zu der gewünschten Verbindung führenden Reaktionen, der Umsetzung von Dichlorheptoxyd mit wasserfreier Flußsäure und der Elektrolyse eines Perchlorats in wasserfreier Flußsäure, wählten wir zur Vermeidung der schwierigen Handhabung größerer Mengen des Heptoxyds den zweiten Weg.

Die Elektrolyse wurde in einer, etwa 1 l fassenden Stahlzelle mit Nickelanode durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine ungefähr 10%ige Lösung von Natriumperchlorat in wasserfreier Flußsäure, die angelegte

¹ Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 (1951).

Spannung variierte zwischen 4 und 7 Volt, die Temp. wurde durch Eiskühlung möglichst tief gehalten. Neben den zu erwartenden Gasen Wasserstoff und Sauerstoff wurden beträchtliche Mengen F_2O gebildet, sowie ein weiteres Gas, das sich anschließend als die gesuchte Verbindung erwies. Die Reinigung und Abtrennung erfolgte durch Kondensation in flüssiger Luft und wiederholtes Waschen des Gases mit alkalischer Natriumthiosulfatlösung, wobei eventuelle Verluste durch Hydrolyse oder Reduktion, zur Erzielung eines reinen Produktes in Kauf genommen wurden.

Die reine Verbindung ist ein farbloses Gas mit charakteristischem, etwas an F_2O erinnerndem Geruch, aber ohne akute Reizung der Atemorgane. Es ist damit zu rechnen, daß das Einatmen größerer Mengen dieses Gases schädigende Wirkung zur Folge hat. Bei entsprechender Kühlung kondensiert es zu einer ebenfalls farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei $-152,2^\circ C$ kristallin erstarrt. Der unter Anwendung der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung aus der Dampfdruckkurve berechnete Siedepunkt liegt bei $-48,1^\circ C$. Die Gleichung:

$$\log P = 7,7183 - 1088,67 \cdot 1/K$$

kann zur Berechnung des Dampfdruckes der Verbindung im Bereiche von -120 bis $-45^\circ C$ dienen und die daraus erhaltenen Werte stimmen mit den von uns experimentell gefundenen Werten gut überein. Die molare Verdampfungswärme beträgt demnach 4980 cal, als *Troutonsche* Konstante ergibt sich 22,13. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Gases bei Zimmertemp. nach der Methode *Regnault* ergab die Werte 102,8, 103,6, 102,0. Ber. für ClO_3F : 102,5.

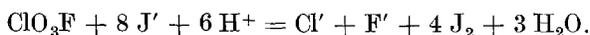
Zur Analyse wurde das Gas in einem Quarzrohr mit Natriummetall erhitzt, das gebildete Chlorid nach Neutralisieren mit Silbernitrat nach *Mohr* titriert, das Fluor nach Abtrennung der durch Reaktion des Natriums mit Quarz gebildeten Kieselsäure, teils gravimetrisch als Kalziumfluorid, teils potentiometrisch mit $FeCl_3$ bestimmt. Beispiele: Cl gef. 35,0, 33,9%, F gef. 17,9, 18,63%. Ber. für ClO_3F : Cl 34,61%, F 18,54%. Eine weitere Probe des Gases wurde mit überschüssiger Natronlauge einige Stdn. im Bombenrohr auf $270^\circ C$ erhitzt, wobei quantitativ Hydrolyse zu NaF und $NaClO_4$ eintrat. Nach Abtrennung der reichlich vorhandenen Kieselsäure wurde das Fluor als Kalziumfluorid, das Perchlorat nach Reduktion mit Aluminium bei Gegenwart von Titanylsulfat als Chlorid potentiometrisch bestimmt. Gef. 18,79% F, 96,25% ClO_4 . Für ClO_3F ber.: F 18,54%, ClO_4 97,07%.

Diese Methoden der Analyse waren notwendig, weil sich das Gas mit wäßr. Lauge nur sehr langsam umsetzt.

Die von uns erhaltene Verbindung ist in Wasser etwas löslich, ohne aber meßbar zu hydrolysieren. Eine Probe des Gases, 4 Stdn. im Bomben-

rohr mit Wasser auf 270° C erhitzt, war nur in ganz geringem Ausmaße in HF, HCl und wahrscheinlich HClO₄ gespalten worden, die Hauptmenge war noch als solches vorhanden. Mit starken Laugen findet nur Hydrolyse zu Fluorid und Perchlorat statt, ohne Bildung von Chlorid oder Chlorat.

Etwas überraschend kam uns die Tatsache, daß das Gas auf wäbr., bikarbonathaltige und saure Lösungen von Kaliumjodid oxydierend wirkt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt mit fallendem pH-Wert zu und führt in stark sauren Lösungen innerhalb einiger Stdn. zu vollständiger Reduktion des Moleküls, wobei pro ClO₃F 8 Äquivalente Jod ausgeschieden werden, entsprechend einer Gesamtreaktionsgleichung:



Beispiele der quantitativen Durchführung dieser Reaktion: Es wurden gefunden pro Mol ClO₃F 7,93 und 7,68 Äquivalente Jod.

Thermisch ist die Verbindung ziemlich stabil und kann im Glas fast bis zu dessen Erweichungstemperatur erhitzt werden, bevor Reaktion unter Anätzung der Glasoberfläche eintritt. Andererseits unterstützt sie die Verbrennung sehr lebhaft, ohne aber jemals zu explodieren.

Als Konstitution der von uns dargestellten Verbindung dürfte wohl nur die des echten Fluorids der Perchlorsäure in Frage kommen, also mit dem Fluor an das Chlor in der ClO₃-Gruppe gebunden. Dafür spricht neben dem allgemein reaktionsträgen Charakter, der es dem Sulfurylfluorid ähnlich macht, in erster Linie die alleinige Hydrolyse in alkalischer Lösung zu Fluorid und Perchlorat. Die gezeigte Oxydationswirkung in neutraler und saurer Lösung steht im Einklang mit dem potentiellen Oxydationsvermögen einer Verbindung des 7wertigen Chlors, deren Mechanismus unter Annahme der Bildung freier Radikale erklärt werden könnte.

Ein Vergleich mit der von *Bode* und *Klesper*¹ beschriebenen Verbindung derselben Zusammensetzung zeigt deutlich die Verschiedenheit der beiden Stoffe. Es handelt sich also um zwei *isomere Verbindungen*, die sich durch die Bindung des Fluors an die ClO₃-Gruppe unterscheiden.

Besonders die Hydrolyse und Reduktion, aber auch andere chemische Umsetzungen des hier beschriebenen Oxyfluorids werden noch näher untersucht.

Für die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit sowie für wertvolle Anregungen und Kritik sprechen wir dem Vorstand des Chemischen Institutes der Universität Innsbruck, Herrn Prof. Dr. *E. Hayek*, unseren herzlichsten Dank aus.

Ebenfalls gebührt unser Dank den Farbwerken *Bayer*, *Leverkusen*, für die uns zur Verfügung gestellte wasserfreie Flußsäure.