Bericht zum Aufenthalt von Dr. H. Grothe in Wuppertal, Deutschland

02.02.2004 bis 28.02.2004

Wird farbloses $FClO_2$ in einer Vakuumapparatur aus Glas mehrfach hin- und her kondensiert, so wird das Kondensat immer dunkler und schließlich schwarz. Beim Verdampfen des $FClO_2$ verbleibt ein schwarzer schwer flüchtiger Rückstand. Nach dem fraktionierten Verdampfen des Rückstandes im Ar-Gasstrom und Kondensation der entstehenden Gasgemische bei 15 K als Matrix wurden neben $FClO_2$ in den registrierten IR-Spektren $HClO_4$, $HClO_3$, Cl_2O_6, ClO_2 und ClO_3 identifiziert. Über die freie Chlorsäure, $HClO_3$, die wir hier erstmals beobachten konnten, ist bis auf eine theoretische Arbeit (J.S. Francisco, S.P. Sander, J. Phys. Chem. 100, 573-579 (1996)) unseres Wissens nichts bekannt. Zurzeit arbeiten wir daran $HClO_3$ und $DClO_3$ in möglichst reiner Form in Matrix zu isolieren und zu spektroskopieren. Diese Ergebnisse sollen in eine Publikation eingehen.

Außerdem konnten wir feststellen, daß die Banden, die wir in den Vorarbeiten zum Antrag dem Cl_2O_5 zugeschrieben hatten, tatsächlich aber dem van-der Waals-Dimeren von $FClO_2$ zuzuordnen sind.

Die oben beschriebenen Beobachtungen lassen sich wie folgt interpretieren: $FClO_2$ ist sehr hydrolyseempfindlich, und es bildet sich aus den Si-OH Gruppen der Glasoberfläche zunächst $HOClO_2$, das mit überschüssigem $FClO_2$ weiter zu Cl_2O_5 und HF kondensiert. Cl_2O_5 ist thermisch sehr instabil und zerfällt in ClO_2 + ClO_3. Das braune ClO_3 (es zeigt Absorptionen über dem gesamten sichtbaren Bereich) und gelbe ClO_2 kondensiert gemeinsam mit $FClO_2$ und rekombiniert dort z.T. zu Cl_2O_6 und Cl_2O_5. Molekulares Cl_2O_6 im kondensierten Zustand und vermutlich auch Cl_2O_5 ist schwarz. Das schwarze schwerflüchtige Kondensat verdampft im Argongasstrom zu Cl_2O_6-, ClO_2- und ClO_3-Molekülen, die in Matrix identifiziert wurden. Die dabei mit H_2O-Spuren auftretende Hydrolyse führt zu $HClO_4$ + $HClO_3$. Beim Verdampfen des schwerflüchtigen Cl_2O_5 entsteht also ClO_2 + ClO_3. Entsprechend muß die Lebensdauer von Cl_2O_5 bei Drücken von ca. 10^{-3} mbar und Raumtemperatur

weniger als eine Millisekunde betragen (Die Zeitdauer des Molekültransports aus der U-Rohrfalle bis zum Matrixträger beträgt nur einige Millisekunden). Erst beim längeren Tempern des schwarzen Rückstands auf - 30°C und ständigen Abpumpen der leicht flüchtigen Produkte entsteht rotes ionisches $ClO_2^+ClO_4^-$ (bei -196°C gelb). Vermutlich wird hierbei Cl_2O_5 langsam in Cl_2O_6 und ClO_2 überführt.

Als nächstes wurden die Reaktionsprodukte der Umsetzung von ClO_2 und O_3 näher untersucht. Wird gasförmiges ClO_2 mit O_3 bei Partialdrücken von jeweils etwa 10 mbar und Temperaturen zwischen -20°C und 0°C innerhalb von Minuten umgesetzt, so entstehen braun-schwarze schwerflüchtige Produkte, die in einer U-Rohrfalle im dynamischen Vakuum einkondensiert werden. Beim fraktionierten Verdampfen im Ar-Strom und Ausfrieren des Gasgemisches als Matrix bei 15 K wurden folgende Produkte IR-spektroskopisch festgestellt. Zunächst viel ClO_2, dann $HClO_4$ mit wenig $HClO_3$ und schließlich neben Cl_2O_6 erneut ClO_2 + ClO_3 im konstanten molaren Verhältnis. Wird anschließend das Kondensat in der U-Rohrfalle 2 Stunden bei -30°C unter ständigem Pumpen getempert, so entsteht rotes schwerflüchtiges $ClO_2^+ClO_4^-$. Von dem Produkt wurden kleine Anteile bei -45°C im Ar-Strom matrixisoliert und vermessen. Wird nun H_2O/Ar (1 : 500) über das reine Cl_2O_6 bei -45°C geleitet, so wird sämtliches Wasser von Cl_2O_6 absorbiert, und es wird neben $HClO_4$ und Cl_2O_6 nach einiger Zeit zusätzlich ClO_2 + ClO_3 im IR-Spektrum beobachtet. Wird dagegen Cl_2O_6-Dampf bei Raumtemperatur mit dem H_2O-Dampf in der Aufdampfdüse gemischt, so wird zusätzlich $HClO_3$ beobachtet.

Offensichtlich sind die Produkte der Hydrolyse von $FClO_2$ ähnlich denen aus ClO_2 + O_3. Wasser-Moleküle haften wohl bei jedem Stoß auf der Cl_2O_6-Oberfläche und die Hydrolyse zu $HClO_4$ + $HClO_3$ erfolgt sehr schnell. $HClO_3$ reagiert jedoch mit Cl_2O_6 sofort weiter zu Cl_2O_5 und $HClO_4$. Beim Verdampfen des Cl_2O_5 bildet sich ein 1 : 1 Gemisch aus ClO_2 + ClO_3.

Fazit: Cl_2O_5 konnte nur indirekt nachgewiesen werden. Es ist zu kurzlebig, um über die Gasphase in Matrix isoliert zu werden. Erste Experimente zur Erzeugung von $HClO_3$ verliefen vielversprechend - sie sollen weiter verfolgt und publiziert werden.

Cl_2O_5 wird sich nur im festen Zustand nachweisen lassen. Anbieten würden sich die Kristallzüchtung aus den o.g. Gemischen bei tiefen Temperaturen in geeigneten Lösemitteln mit anschließender Kristallstrukturanalyse. Weiterhin kommen Tieftemperatur-Raman-Studien für den Nachweis von Cl_2O_5 infrage.