

Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit KURT STÄUBER und HUGO GRAF.)

Von
OTTO RUFF.

Verbindungen der Fluoride elektronegativerer Elemente untereinander sind noch nicht bekannt; es dürften die beiden von uns nachstehend beschriebenen Verbindungen des Nitrosylfluorids, das Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorid, $\text{AsF}_5\text{—NOF}$ und Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid, $\text{SbF}_5\text{.NOF}$, daher von einigem Interesse sein; dies vielleicht um so mehr, als deren weitere Untersuchung uns auch neue Bildungsweisen für das Arsenpentafluorid und Nitrosylfluorid finden liefs.

Die Bildung des

Arsenpentafluorid - Nitrosylfluorids,

$\text{AsF}_5\text{—NOF}$ ¹ beobachteten wir schon gelegentlich unserer Versuche zur Darstellung des Nitrosylfluorids aus Nitrosylchlorid und Fluorsilber.²

In der Hoffnung, die bei Zimmertemperatur sehr träge Reaktion der beiden Substanzen miteinander durch Zusatz von Arsentrifluorid, von dem wir eine, wenn auch geringfügige, lösende Wirkung auf das Fluorsilber und damit eine bessere Ausnutzung des letzteren erwarteten, beschleunigen zu können, gaben wir in einer in ihrem unteren Teil paraffinierten Schiefsröhre abgewogene Mengen von Silberfluorid, Nitrosylchlorid und Arsentrifluorid zusammen und überliefsen sie nach dem Zuschmelzen der Röhre während zwei bis drei Tagen sich selbst. Nach dem Öffnen fanden sich in den entstandenen

¹ Weiteres hierüber siehe in der Inauguraldissertation: KURT STÄUBER, Berlin 1908.

² *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 190.

Gasen nur Stickoxyde und Siliciumtetrafluorid, daneben aber aufer dem festen Rückstand, der aus Chlorsilber und Fluorsilber bestand, eine dunkelrote Flüssigkeit, die wir von den Silbersalzen abgossen und aus einer kleinen fingerförmigen Bleiretorte mit gut eingedichtetem Bleihelm von den darin gelösten Stoffen abfraktionierten. Die einzelnen Fraktionen bestanden aus Gemischen von Arsen-trifluorid, Nitrosylchlorid und gelösten Stickoxyden, deren Gehalt an Arsen-trifluorid mit dem Siedepunkte ständig stieg; der in der Retorte bleibende weiße, krystallinische Rückstand liefs Fluor, fünfwertiges Arsen und Stickstoff in Form von Stickoxyden als Bestandteile erkennen. Zu dem gleichen Resultate kamen wir, als wir den Versuch statt im zugeschmolzenen Glasrohre in einer durch einen Platinstöpsel verschlossenen Platinflasche, die über frisch geschmolzenem Chlorcalcium bei -5 bis -10° einige Tage aufbewahrt wurde, ansetzten.

Da weder reines Nitrosylchlorid, noch dessen mögliche Verunreinigungen, wie Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, mit Arsen-trifluorid eine Reaktion erkennen liefsen, konnte nur das Nitrosylfluorid mit dem Arsen-trifluorid in Reaktion getreten sein, und zwar unter gleichzeitiger Höherfluorierung des Arsen-trifluorids und Bildung eines im Überschufs des Arsen-trifluorids löslichen Körpers.

Auf Grund dieser Beobachtungen gelang uns die Reindarstellung des neuen Stoffes, des Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids nach folgendem Verfahren:

Darstellung: Ein Glaskolben, der Nitrosylchlorid enthielt, wurde vermittels eines gläsernen, rechtwinkligen, mit Hahn versehenen Rohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Platinrohr verbunden; er befand sich in einem WEINHOLDSchen Gefäfs, umspült von einem Alkoholbad von -5° . Das Platinrohr war mit sorgfältig getrocknetem Fluorsilber beschickt und wurde in einem 45 cm langen Asbestkasten auf $250-280^{\circ}$ erhitzt; an das andere Ende des Platinrohres schlofs sich, durch ein innen und außen paraffiniertes, nach unten sich erweiterndes Glasrohr verbunden, ein zur Aufnahme des Arsen-trifluorids bestimmter Fingertiegel aus Platin an, der mit einem doppelt durchbohrten, sorgfältig paraffinierten Korkstopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung dieses Verschlusses führte das schon erwähnte Glasrohr, welches tief in den Tiegel hineinragte und zum Einleiten der aus dem Platinrohr austretenden Gase in das Arsen-trifluorid diente. In der anderen Bohrung des Fingertiegels befand sich ein paraffi-

niertes Abzugsrohr, an welches sich ein kleines, mit pulverisiertem Silicium gefülltes Glasrohr zum Erkennen entweichenden Nitrosylfluorids und ein Chlorcalciumrohr zum Schutze gegen die Luftfeuchtigkeit anschlöß.

Bei langsamer Steigerung der Temperatur von -5 bis $+5^{\circ}$ destillierte das Nitrosylchlorid aus dem Vorratsgefäß mit genügend geringer Geschwindigkeit durch das Platinrohr über das Fluorsilber weg, um dabei zum größten Teile in Nitrosylfluorid überzugehen, welches dann zusammen mit dem unveränderten Nitrosylchlorid von dem vorgelegten, eisgekühlten Arsentrifluorid vollständig absorbiert wurde. Die bei Beginn des Versuches im Chlorcalciumrohr auftretenden rotbraunen Dämpfe verschwanden sehr bald und machten einem leicht gelb gefärbten Gase Platz, das beim Austritt in die Luft sich braun färbte und infolge eines geringen Arsentrifluorid- und Nitrosylchloridgehaltes stechend roch. Die Reaktion fand also unter Entwicklung von Stickoxyd statt. Sobald das angewandte Arsentrifluorid mit Nitrosylfluorid sich vollkommen umgesetzt hatte (was bei frisch beschicktem Platinrohr und 4 g Arsentrifluorid ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden dauerte), gab sich das nunmehr aus dem Tiegel entweichende Nitrosylfluorid durch seine energische Reaktion mit dem vorgelegten Silicium (starkes Erwärmen, Aufflammen) zu erkennen. Der Versuch wurde nun abgebrochen und die feste, von noch anhaftendem Nitrosylchlorid braun bis gelb gefärbte Masse, die sich dann im Tiegel fand, nach dem Zerdrücken mit einem blanken Kupferdraht in ein Vakuum über frisch geschmolzenes Ätznatron gebracht, worauf das noch anhaftende Nitrosylchlorid rasch verdampfte.

Eigenschaften: Das so dargestellte Nitrosylfluorid-Arsenpentafluorid ist eine weiße, feinpulverige, krystallinische Masse, die sich an feuchter Luft schnell zersetzt, wobei sie, zerfließend, stark nach Stickoxyden riecht; in trockener Luft oder im trockenen Stickstoffstrom kann es bis zur Sublimation erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; im Vakuum ist es bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig und sublimiert lebhaft erst etwas unterhalb 300° .

Was den chemischen Charakter des neuen Stoffes anlangt, so gibt er mit Wasser oder Natronlauge unter vorübergehender Blaufärbung und stürmischer Entwicklung von Stickoxyd eine klare Lösung; auch rauchende Salzsäure löst ihn unter stürmischer Gasentwicklung, konzentrierte Salpetersäure und heiße konzentrierte Schwefelsäure dagegen ohne Gasentwicklung.

Gegen Siliciumtetrachlorid, Titan-tetrachlorid, Zinn-tetrachlorid, Phosphor-trichlorid, Sulfurylchlorid ist er in der Kälte wie in der Wärme vollkommen indifferent. Schwefelchlorür wirkt kalt auf ihn nicht ein; beim Kochen damit färbt er sich dunkelbraun, ohne dafs sonst eine Reaktion zu beobachten ist; das dunkelbraune Produkt reagiert mit Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden.

Siedendes Nitrosylchlorid löst den Körper leicht auf und scheidet ihn beim Verdampfen unverändert wieder aus. Noch leichter löst er sich in Arsen-trifluorid, das schon in der Kälte bedeutende Mengen aufnimmt, dieselben beim Abdampfen aber ebenfalls wieder unverändert zurückläfst.

Tetrachlorkohlenstoff und trockener Schwefelkohlenstoff sind kalt und heifs ohne Einwirkung. Beim Behandeln mit trockenem Benzol färbt sich der Stoff anfangs gelb, um schnell nachzudunkeln. Trockener Äther und trockener Alkohol zersetzen ihn unter Gasentwicklung, wobei sich unter dem Äther ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Öl bildet. Beim Erhitzen mit Silicium, Kupfer, Blei auf einem Platinblech im einseitig geschlossenen Rohr konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dagegen verflüchtigte sich Antimon schon bei schwachem Erwärmen damit; Natrium reagierte erst in der Wärme.

Um das Verhalten des Stoffes gegen Schwefel und Jod zu prüfen, wurde jedes der beiden Elemente im Platinschiffchen mit ihm gemischt und in einem evakuierten, gläsernen Knierohr, dessen einer Schenkel in flüssige Luft tauchte, bis zur vollständigen Sublimation erhitzt. Der gekühlte Schenkel wurde dann abgeschmolzen und unter Natronlauge geöffnet. Eine Reaktion, z. B. die Bildung eines Schwefelfluorids oder von Jodpentafluorid, liefs sich aber nicht nachweisen.

Bildung von Arsenpentafluorid: Besonders interessant ist das Verhalten des neuen Stoffes gegen Antimonpentafluorid. Dasselbe zeigt kalt keine Einwirkung, entwickelt bei schwachem Erwärmen jedoch ein unter -55° flüssiges Gas, das allein fünfwertiges Arsen und Fluor enthält, also Arsenpentafluorid ist. Gleichzeitig entsteht eine neue feste Verbindung von Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid, die unten näher beschrieben werden wird. Es ist dies eine neue interessante Bildungsweise des nicht eben leicht zugänglichen Arsenpentafluorids.

Analyse: Die quantitative Bestimmung des Stickoxyds geschah wie folgt:

In einem evakuierten WOHLschen Gaskolben¹ wurde eine abgewogene Substanzmenge mit ausgekochter, reinsten Natronlauge zersetzt. Das entstandene Stickoxyd wurde nach den Angaben von WOHL¹ bestimmt und die klare Lösung, welche Fluor, Arsen, salpetrige Säure und Salpetersäure enthielt, quantitativ herausgespült, ohne daß Luft mit dem Stickoxyd im Kolben in Berührung treten und es so in lösliches Stickstofftrioxyd verwandeln konnte. In der Lösung wurde die salpetrige Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat titrimetrisch bestimmt. Der Gesamtgehalt an Stickoxyd ergab sich dann aus dem Stickoxyd, gemessen als salpetrige Säure, plus dem Stickoxyd, gemessen als Gas, plus dem Stickoxyd, das in der Lösung als Salpetersäure vorhanden war und sich nach der Gleichung $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ aus der Menge des gasförmig aufgetretenen Stickoxyds errechnen liefs.

Daß wirklich aller Stickstoff nur in dreiwertiger Form vorlag und der Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd unserer Annahme entsprechend erfolgte, bestätigte noch eine Kontrollbestimmung des Stickoxydgehaltes der Lösung nach der SCHLÖSINGschen Methode durch Auskochen mit einer salzsauren Ferrochloridlösung. Der für diese Bestimmung nötige luftfreie Raum wurde nicht durch vorheriges Auskochen, sondern durch Evakuieren der Gefäße an der Quecksilberluftpumpe hergestellt.

Auffallend war das Verhalten des Arsens und des Fluors. Während es bei der Analyse des reinen Arsenpentafluorids keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hatte, Arsen und Fluor nach bekannten Methoden zu bestimmen, wollte dies bei der neuen Substanz durchaus nicht gelingen. So lange Stickoxyde in der Lösung waren, liefsen sich weder das Arsen noch das Fluor quantitativ ermitteln. Die bekannten Methoden zur Bestimmung des Arsens: Fällung als Arsenpentasulfid, Destillation nach PILOTY und STOCK,² Destillation nach ROHMER³ versagten. Ebenso wenig gelang es, das Arsen durch gleichzeitige Wirkung von Jodwasserstoff und schweflige Säure, naszierenden Wasserstoff, Hydrazinsulfat oder Hydroxylamin vollständig zu reduzieren. Wir fanden bei Verwendung dieser Reduktionsmittel stets nur etwa den dritten Teil des in Wirklichkeit vorhandenen Arsens und sahen uns deshalb gezwungen, zu einem

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3493.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1649.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 33.

besonders energischen Reduktionsmittel zu greifen, als welches sich metallisches Natrium erwies.

Der Verlauf der Analyse gestaltete sich dann folgendermaßen: Ein abgemessener Teil der wie oben angegeben bereiteten Lösung wurde in einer Platinschale eingedampft; der trockene Rückstand wurde quantitativ aus der Schale entfernt und in einem 15 cm langen, schwer schmelzbaren Reagensglase mit kleinen Stücken Natrium gemengt. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde das Natrium zum Schmelzen gebracht, worauf eine Reaktion eintrat, die sich unter Erglühen durch die ganze Masse zog. Das noch heiße Rohr wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser zersprengt. Es entstand so eine alkalische Lösung, die nach kurzem Stehen in der Wärme zur Lösung des ausgeschiedenen Arsens mit Chlor behandelt wurde. Sobald alles Arsen gelöst war, was sehr schnell ging, wurde die Lösung salzsauer gemacht und am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlensäure zur Entfernung des Chlors gekocht. Die dann von den Glassplittern abfiltrierte Lösung wurde zur Fällung des Arsens als Arsenpentasulfid in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Sulfidfiltrat wurde der Schwefelwasserstoff am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlensäure ausgekocht, worauf die durch Einwirkung von Flußsäure auf das Glas entstandene Kieselflußsäure nach bekannter Vorschrift zersetzt und die dabei gefällte Kieselsäure abfiltriert wurde. In diesem Filtrate konnte dann das Fluor nach den Angaben von TREADWELL und KOCH als Calciumfluorid bestimmt werden.

Die Zahlen, welche durch die Analyse ermittelt wurden, stimmen hinreichend gut auf das Verhältnis $\text{NO} : 6\text{F} : \text{As}$ oder $\text{NOF} = \text{AsF}_5$. Bei der Bewertung der Analysenzahlen ist in Betracht zu ziehen, daß es sich um einen an der Luft leicht zersetzlichen Stoff handelt, dessen einzelne Bestandteile viele, sonst nach Möglichkeit gemiedene Manipulationen zu ihrer Bestimmung erforderten.

Substanz = 0.5715 g	
Gas im Kolben	= 0.02292 g NO
Berechnet HNO_3	= 0.01146 g NO
29.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4	= 0.04397 g NO
Summe	= 0.07835 g NO

d. h. gefunden 13.7% NO

Substanz = 0.5715 g

Gas im Kolben = 0.02292 g NO

Nach SCHLÖSING bestimmt HNO₂

 und HNO₃ = 0.05507 g NO

Summe = 0.07799 g NO

d. h. gefunden 13.65% NO

Substanz = 0.7377 g

Gas im Kolben = 0.02375 g NO

Berechnet HNO₃ = 0.01188 g NO

42.25 ccm ¹/₁₀-n. KMnO₄ = 0.06346 g NO

Summe = 0.09909 g NO

d. h. gefunden 13.43% NO

Substanz = 0.5811 g

Gas im Kolben = 0.02057 g NO

Berechnet HNO₃ = 0.01029 g NO

30.51 ccm ¹/₁₀-n. KMnO₄ = 0.04582 g NO

Summe = 0.07668 g NO

d. h. gefunden 13.1% NO

Berechnet = 13.7% NO

Subst. 0.2307 g	Substanz 0.2307 g	Subst. 0.1475 g
<u>As₂S₅ = 0.1578 g</u>	<u>As₂S₃ = 0.1016 g; As₂S₅ = 0.0319 g</u>	<u>As₂S₃ = 0.1019 g</u>
Gef. 33.07%	Gef. 33.51%	Gef. 33.4%
Berechnet = 34.19% As		

Substanz 0.2307 g	Substanz 0.1475 g
<u>CaF₂ = 0.2389 g</u>	<u>CaF₂ = 0.1541 g</u>
Gef. 50.44%	Gef. 50.9%
Berechnet = 52.11% F	

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid SbF₅.NOF entsteht, wie schon bemerkt, bei der Umsetzung der vorher beschriebenen Verbindung mit Antimonpentafluorid; dessen Reindarstellung machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang schliesslich nach den beiden folgenden Verfahren, deren zweites nicht einmal den Besitz von reinem Antimonpentafluorid und kostspieligen Platinapparaten voraussetzt.

Erstes Verfahren: In der schon oben beschriebenen Apparatur wird in ca. 7 Stunden aus 17 g Nitrosylchlorid und 30 g Fluor-

silber Nitrosylfluorid erzeugt und dieses über 4.5 g reinem Antimonpentafluorid in dem Platinfingertiegel kondensiert, der vermittels zweier Kupferrohre und eines Bleistopfens an die übrige Apparatur angeschlossen ist und sich in einer Kohlensäurekältemischung befindet. Ohne die Apparatur zu öffnen, entfernt man dann die Kältemischung und beobachtet nun bald eine stürmische Reaktion, bei der ein Teil des unveränderten Nitrosylchlorids verdampft. Um letzteres völlig zu verjagen, erwärmt man schliesslich noch auf 100° unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Kohlensäure, bis letztere nicht mehr stechend riecht.

Im Tiegel hinterbleibt dann das reinweisse, feinkristallinische, lockere Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid in einer Ausbeute von ca. 5.2 g.

Zweites Verfahren: An Stelle des reinen kostbaren Antimonpentafluorids kann man auch Verbindungen dieses Stoffes mit Antimonpentachlorid verwenden, welche sich aus Antimontrifluorid und flüssigem Chlor in Glasapparaten leicht bereiten lassen. Sie haben vor dem reinen Antimonpentafluorid noch den Vorzug, bei Zimmertemperatur fest und leicht dosierbar zu sein. Man erhält eine solche Verbindung etwa der Zusammensetzung $(\text{SbF}_3)_2\text{SbCl}_5$ am einfachsten wie folgt:¹

Über 50 g frisch destilliertem Antimontrifluorid verdichtet man in einer durch feste Kohlensäure gekühlten Filtrierschiefsröhre etwa 30 ccm Chlor, d. h. die etwa dreifache Menge der Theorie, bringt in deren Mitte trockenen Asbest und schmilzt dann zu. Das Rohr wird nun in ein verschraubbares Eisenrohr verpackt, bei 40–60° in einem Schüttelschiefsöfen etwa 24 Stunden lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit verwandelt hat, welche, in dem überschüssigen Chlor nur wenig löslich, ihres hohen spezifischen Gewichtes wegen unter diesem eine besondere Schicht bildet. Diese bringt man durch Abkühlen des Rohres auf 10–15° zum Erstarren und filtriert dann die Mutterlauge von den Krystallen durch den Asbest hindurch ab,² indem man die Röhre wendet. Zur Reinigung destilliert man 2–3 mal etwas flüssiges Chlor aus der Mutterlauge durch Einstellen des unteren Rohrteiles

¹ Wir werden auf die Natur dieser Verbindungen erst später zurückkommen, da unsere diesbezügliche Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

² Sollte sich der Asbest hierbei verstopfen, so erwärmt man die Röhre an der den Asbest enthaltenden Verdickung durch Umlegen von heissen Filtrierpapierstreifen.

in ca. 30° heisses Wasser in den die Krystalle enthaltenden, am besten durch eine Kältemischung zu kühlenden, oberen Teil der Röhre und läßt danach die Waschflüssigkeit durch Kühlen des unteren und Erwärmen des oberen Teiles (höchstens Zimmertemperatur) wieder zurücklaufen. Schliesslich wird der untere Teil des Rohres in fester Kohlensäure, noch besser in flüssiger Luft, abgekühlt und durch Absprengen unter dem Asbestfilter entfernt; das Chlorofluorid in dem oberen Teil kommt an die Luftpumpe und wird durch Evakuieren des Rohres von jeder Spur noch anhaftenden Chlors befreit.

So erhält man ca. 50 g völlig weisses und trockenes Chlorofluorid mit etwa 20—27% Chlorgehalt, entsprechend 75 bis 60 Molprozenten Antimonpentafluorid; in der Mutterlauge verbleiben ca. 20 g eines bei Zimmertemperatur nur teilweise erstarrenden Produktes mit etwa 37% Chlor oder etwa 20 Molprozenten Antimonpentafluorid. Der Antimonpentafluoridgehalt des festen Chlorofluorids ist um so höher, je mehr flüssiges Chlor bei der Darstellung zur Verwendung kam und je öfter ausgewaschen wurde.¹ Das neue Chlorofluorid schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei 50—60° und ist äusserst hygroskopisch, wird daher am besten bis zum Gebrauch in zugeschmolzenen trockenen Präparatengläsern aufbewahrt.

Um von dieser Verbindung ausgehend die Nitrosylfluoridverbindung zu erhalten, bringt man etwa 10 g des Chlorofluorids in ein Filtrierschiefsrohr, das in einer Kältemischung aus Kohlensäure-Alkohol gekühlt wird und gießt dazu ca. 15 g reines, vor allem völlig salpetersäurefreies, ebenfalls gekühltes Nitrosylchlorid. Es tritt dann beim Auftauen eine lebhafte Reaktion ein, bei der leicht ein Teil des Nitrosylchlorids verdampft. Nach Einbringen des zuvor ausgeglühten Asbestes in die Rohrmitte wird das Rohr zugeschmolzen, auf Zimmertemperatur gebracht, während 1—2 Stunden öfters umgeschüttelt und dann umgedreht, so daß das gebildete, im überschüssigen Nitrosylchlorid und Antimonpentachlorid nur sehr wenig lösliche Doppelfluorid auf dem Asbestfilter bleibt.

Durch abwechselndes Erwärmen des unteren Teiles des Schiefsrohres auf ca. 35° und Abkühlen des oberen auf ca. — 15° resp. umgekehrt, wird das Fluorid mit dem überschüssigen Nitrosylchlorid etwa 10mal ausgewaschen und ist dann rein.

¹ Wir verzichten mit Rücksicht auf den beschränkten Raum hier auf die Wiedergabe der vielen an diesen Substanzen ausgeführten Analysen.

Das Antimonpentachlorid bleibt in der Mutterlauge und ist darin mit dem Nitrosylchlorid gleichfalls zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Wenn es sich um die Gewinnung eines weniger reinen Produktes handelt, so läßt sich die Verwendung eines Filtrierschießrohres umgehen, indem man die Reaktionsprodukte aus Nitrosylchlorid und Antimonchlorofluorid, ohne sie aus dem Schießrohr herauszunehmen durch Sublimation voneinander trennt.

Zu dem Zweck wird das Reaktionsgemisch, natürlich unter Ausschluss jeglicher Luftfeuchtigkeit, zunächst auf ca. 100° erhitzt, um das überschüssige Nitrosylchlorid zu entfernen; dann wird, während gleichzeitig auf 1—3 mm evakuiert wird, die Temperatur allmählich auf 180—200° gesteigert und ca. 6 Stunden aufrecht erhalten. Hierbei sublimieren aus 15 g Chlorofluorid ca. 8 g gelber Antimonpentachloridverbindungen¹ ab, während im Rückstand etwa 7.5 g rein weiße Nitrosylfluoridverbindung hinterbleiben; sie besteht daraus zu etwa 90% und enthält daneben noch 1—1½% Cl und etwas Sauerstoff, entsprechend etwa 10% Antimonpentoxyd + Antimonpentachlorid bzw. Oxychlorid. Erhitzt man stärker, so läßt sich zwar alles Chlor aus dem Rückstand entfernen, es findet aber gleichzeitig eine nicht unbeträchtliche, niemals völlig zu vermeidende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit dem Glas statt, die sich im erhöhten Sauerstoffgehalt des Endproduktes bemerkbar macht.

Eigenschaften: Die Verbindung besteht aus einer lockeren Masse weißer feiner Nadelchen, die erst unterhalb Rotglut schmelzen und sublimieren, jedoch ohne sich zu zersetzen, und beim Abkühlen wieder zu einer farblosen, durchscheinenden, kristallinen Masse erstarren.

(Der Versuch wurde in einem einseitig geschlossenen, evakuierten und in einer Porzellanröhre allmählich auf Rotglut erhitzten Platinrohr ausgeführt; es entwichen trotz 1½ stündiger Dauer des Versuchs nur sehr geringe Mengen Nitrosylfluorid und Stickoxyde, auch war die Menge des dabei auftretenden Sublimats im Vergleich zur angewandten Substanzmenge sehr gering, der Rückstand wurde

¹ Unseren Analysen zufolge handelt es sich hier um die gelbgefärbten Verbindungen $(\text{SbCl}_5)_2 \cdot 5\text{NOCl}$ und $(\text{SbCl}_5)_2 \cdot \text{NO}$, deren zweite aus der ersten bei der Sublimation im Vakuum, offenbar unter Verlust von Chlor, hervorgeht; denn schon nach 4—5maliger Sublimation liefs sich in den Sublimaten ein Gehalt an der ersten Verbindung durch unsere analytischen Daten mit Sicherheit nicht mehr nachweisen.

analysiert und ergab wieder die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz.)

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid ist wie die entsprechende Verbindung des Arsenpentafluorids außerordentlich hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Bildung von salpetriger Säure bzw. Salpetersäure und Stickoxyd mit blauer, resp. grüner Farbe auf, die auf Zusatz von mehr Wasser oder beim Stehen wieder verschwindet.

In Nitrosylchlorid ist die Doppelverbindung nur wenig löslich, desgleichen auch in Siliciumtetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsen-trichlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid; dagegen reagiert sie mit Arsen-trifluorid schon bei geringem Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung von Arsenpentafluorid, welches letzteres aber im überschüssigen Arsen-trifluorid gelöst bleibt. Es ist nicht unmöglich, daß sich auf diese Reaktion ein neues Verfahren zur Darstellung von Arsenpentafluorid gründen läßt.

In flüssigem Ammoniak löst sich die Substanz unter lebhafter Reaktion und Ausscheidung von Ammoniumchlorid.

Mit Alkohol tritt unter lebhafter Reaktion und Bildung u. a. von Salpetrigsäureester Lösung ein, mit Äther bildet sich u. a. eine leicht flüchtige Verbindung. Benzol reagiert erst beim Erwärmen, sich und die Substanz dabei dunkel färbend.

Bildung von Nitrosylfluorid: Erhitzt man die Nitrosylfluoridverbindung in einem evakuierten, einerseits mit einer in flüssiger Luft gekühlten Glasvorlage verbundenen, andererseits geschlossenen und durch ein Porzellanrohr vor direkter Berührung mit der Flamme geschützten Platinrohr mit $1\frac{1}{2}$ Mol. frisch geglühtem und gepulvertem Kaliumfluorid langsam innerhalb 4—5 Stunden auf ca. 320° , so entsteht neben einer Verbindung von Antimonpentafluorid mit Kaliumfluorid fast ausschließlich Nitrosylfluorid, das sich in der Vorlage als weißes, durch etwas Stickstofftrioxyd teilweise etwas blaugefärbtes Kondensat niederschlägt. Dasselbe wurde fraktioniert und durch seinen Schmelzpunkt (-134°) und Siedepunkt (-57°) und eine Analyse charakterisiert. Letztere¹ ergab das Atomverhältnis $\text{NO} : \text{F} = 1 : 1.006$.

Analytisches: Zur Bestimmung von Antimon und Fluor wurde die Substanz in einem verschlossenen Meßkolben in Wasser gelöst, ein abgemessener Teil davon in reichlich überschüssige Schwefelammoniumlösung eingegossen und mit dieser bis zum Kochen erhitzt; durch Zusatz von kochender Calciumchlorid- und Ammoniumcarbonat-

¹ Nach *Z. anorg. Chem.* **47**, 198 ausgeführt.

lösung, Stehenlassen für 12 Stunden, wiederholtes Dekantieren des Niederschlages und Weiterverarbeiten des letzteren in üblicher Weise wurde darin zunächst das Fluor als Calciumfluorid bestimmt, dann in dem Filtrat davon das Antimon durch Fällen desselben mit Salzsäure als Pentasulfid und Überführen in Trisulfid. Zur Kontrolle wurde das Antimon in einer zweiten Probe meist auch noch elektrolytisch niedergeschlagen.

Den Stickoxydgehalt ermittelten wir nach der SCHLÖSINGSchen Methode mit der Abänderung, daß die absolut trockene Apparatur nach Einbringen der Substanz erst vollkommen evakuiert wurde, ehe die Ferrochloridsalzsäurelösung zugelassen wurde.

Präparate aus Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid. 0.3125 g Substanz: 0.2696 g CaF_2 ; 0.2163 g Substanz: 0.1855 g CaF_2 ; 0.2702 g Substanz: 0.1263 g Sb; 0.4490 g Substanz: 41 ccm NO , 17°C , 760.2 mm B.; 0.9898 g Substanz: 88.2 ccm NO , 17.5°C , 753.2 mm B.

Ber. für $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$: 43.14 % F 45.48 % Sb 11.37 % NO
 Gef. für $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$: 42.03 41.79 % F 46.74 % Sb 10.93 11.07 % NO

Präparate aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid. 0.5586 g Substanz: 0.4826 g CaF_2 ; 0.1588 g Substanz: 0.0740 g Sb; 0.2960 g Substanz: 0.2574 g CaF_2 und 0.1371 g Sb und 0.0010 g AgCl ; 0.9836 g Substanz: 87.9 ccm, 20°C , 763.6 mm B.

Ber. für $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$: 43.14 % F 45.48 % Sb 11.37 % NO
 Gef. für $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$: 42.10 42.37 % F 46.6 46.32 % Sb 10.96 % NO
 und außerdem 0.17 % Cl.

Die Abweichung der gefundenen Werte von den für die reine Substanz theoretisch berechneten ist auf einen geringen, nicht leicht gänzlich zu vermeidenden Gehalt der Substanz an Antimonpentoxyd zurückzuführen.

Zusammenfassung.

In den beiden Verbindungen $\text{AsF}_5 \cdot \text{NOF}$ und $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$ sind zum ersten Male Verbindungen von Fluoriden elektronegativerer Elemente untereinander beobachtet worden.

Deren Darstellung setzt weder den Besitz reinen Arsenpentafluorids noch denjenigen reinen Antimonpentafluorids voraus, läßt sich vielmehr einerseits aus Arsentrifluorid und Nitrosylfluorid, andererseits aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid erreichen.

Die neuen Verbindungen zeigen gegenüber ähnlich zusammengesetzten komplexen Chloriden oder Bromiden eine bemerkenswert groÙe Beständigkeit beim Erhitzen, und gegenüber den reinen sie bildenden Komponenten eine auffallende Reaktionsträgheit.

Die Umsetzung der Arsenverbindung mit Antimonpentafluorid und diejenige der Antimonverbindung mit Arsentrifluorid führt zur Bildung von Arsenpentafluorid, das im ersten Fall leicht rein gewonnen werden kann.

Beim Erhitzen der Antimonverbindung mit Kaliumfluorid entsteht neben einem Komplexsalz aus Antimonpentafluorid und Kaliumfluorid Nitrosylfluorid.

Zur Analyse der neuen Verbindungen werden besondere Methoden mitgeteilt.

Für die Darstellung des noch unbekanntes Antimonchlorofluorids, etwa der Zusammensetzung $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$, aus Antimontrifluorid und Chlor wird eine Vorschrift gegeben.

Danzig, Anorganisches u. elektrochem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1908.
