

### 70. Otto Ruff: Über einige neue Fluoride.

(Gemeinschaftlich mit den HHrn. Dr. Zedner, Emil Schiller und Alfred Heinzemann.)

[Aus d. Anorg.- u. Elektrochem. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule z. Danzig.]  
(Eingegangen am 15. Januar 1909.)

In Fortsetzung unserer Bemühungen, die Chemie des Fluors und der Fluoride weiter auszubauen, haben wir die Darstellung einer Reihe von einfachen Fluoriden seltener Elemente in Angriff genommen, zunächst vor allem derjenigen des Niobs, Tantals, Urans und Vanadins. Wir geben im Nachstehenden das wichtigste Ergebnis unserer Versuche über die Fluoride der erstgenannten Elemente wieder; über ein neues Vanadinfluorid werden wir später berichten. Wir erhielten unsere neuen Fluoride durch Fluorieren der Metalle selbst bzw. des Uranpentachlorids mit elementarem Fluor. Das Niob und Tantal, welches wir für unsere Versuche benutzten, stellte uns die Firma Siemens & Halske bzw. Herr Dr. Werner von Bolton zur Verfügung, denen wir hierfür auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

#### Das Niobpentafluorid, NbF<sub>5</sub>.

(Bearbeitet mit Julian Zedner.)

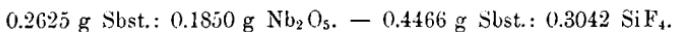
Das verwendete Niob war nach dem Goldschmidtschen Verfahren aus Niobpentoxyd erschmolzen und enthielt ca. 3% Aluminium. Die Fluorierung geschah ebenso wie bei dem im Nachfolgenden beschriebenen Tantalpentafluorid mit elementarem Fluor in einem einseitig zu einer Röhre von 0.5 cm Durchmesser verengten Platinrohr von 25 cm Länge und 1.2 cm Weite. Der mittlere Teil des Platinrohres, welcher das grob zerstoßene Niob in einem Schiffchen enthielt, befand sich in einem Asbestkasten; der herausragende Teil mit dem verjüngten Ende war durch eine Bleischlange gekühlt und mit Siegel-lack an eine gläserne Vorlage angedichtet, die dazu diente, etwa mechanisch mitgerissenes Niobfluorid aufzunehmen; an die Vorlage schloß sich ein mit Natriumfluorid zur Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit beschicktes Trockenrohr.

Zur Einleitung der Reaktion genügt es, das Platinrohr mit der direkten Flamme an der Stelle, wo sich das Niob befindet, leicht zu erwärmen. Die Reaktion setzt sofort ein und kommt erst dann zum Stillstand, wenn nahezu alles Niob verbraucht ist, was man daran erkennt, daß das Platinrohr freiwillig erkaltet. Läßt sich durch erneutes Erwärmen die Reaktion nicht wieder dauernd in Gang bringen, so wird das Asbestkästchen auf 250° erhitzt; unter diesen Bedingungen destilliert dann das in dem Schiffchen etwa enthaltene Niobpenta-

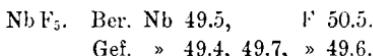
fluorid, welches die vollständige Fluorierung des noch vorhandenen Niobs verbindert, in den vorderen gekühlten Teil des Platinrohres. Im Schiffchen bleibt etwas Aluminiumfluorid zurück. Das durch etwas Platintetrafluorid gelb gefärbte Niobpentafluorid wird nach Beendigung der Reaktion mit einem eisernen Spatel unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in ein völlig trocknes, ca. 1 cm weites Glasrohr von etwa 25 cm Länge, welches in seinem unteren Teil bei etwa 5 cm etwas eingezogen wurde, herausgestoßen und möglichst vollständig in den unteren Teil gebracht. 2—3 cm über der Verengung wird das Rohr mit einer Bleischlange umwunden und gekühlt, dann eben bis über die Verengung in ein Schwefelsäurebad getaucht und an der Quecksilberpumpe evakuiert. Bei einer Temperatur des Schwefelsäurebades von ca. 100—110° destilliert das Niobpentafluorid nach der gekühlten Stelle des Glasrohres, erstarrt sofort und setzt sich in Form farbloser, stark lichtbrechender Krystalle fest. Ausbeute ca. 75% reines Niobpentafluorid.

Zur Analyse wurde ein Teil des Niobfluorids in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und nach dem Verglühen mit Ammoniumcarbonat als Niobpentoxyd zur Wägung gebracht; ein anderer Teil wurde in einer Platschale unter einem mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenen Platintrichterchen (um das Entweichen von Fluorwasserstoffdämpfen zu verhindern) in frisch bereitete Kalkmilch eingeschüttet, mit dieser auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, dann geeglüht und mit Essigsäure ausgezogen; das ungelöst bleibende Calciumfluorid-Calciumniobat-Gemisch diente nach erneutem Glühen in der von uns schon früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Fluors.

In einer dritten Probe wurde zur Bestimmung des Niobs die Lösung des Pentafluorids mit Natronlauge gefällt; der Niederschlag erwies sich als Fluoxyniobat; er wurde in Flußsäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser ausgelaugt und verglüht. Die Operation wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.



0.6146 g Sbst. schieden mit Natronlauge aus 0.7345 g Fluoxyniobat, enthaltend 0.3555 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 0.1135 g F, während in Lösung blieben 0.0800 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



Das Niobpentafluorid bildet farblose, stark lichtbrechende, anscheinend monokline Krystalle, meist Prismen, die in polarisiertem Licht Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen. Es schmilzt bei 72—73° (korrig.) und siedet bei 760 mm Druck in Glasgefäßen bei ca. 236° (korrig.). Der im Glas bleibende Rückstand ist teilweise hell-

<sup>1)</sup> Ruff und Eisner, diese Berichte **38**, 745 [1905].

blau gefärbt. Das Niobpentafluorid ist sehr hygroskopisch, zerfließt in wenigen Augenblicken an der Luft und löst sich in Wasser klar ohne Ausscheidung von Niobsäure auf; beim Eintragen des Fluorids in Natronlauge wird ein Fluoxyniobat gefällt. Aus der Lösung des Fluorids in Wasser fällen Natronlauge und Ammoniak Niobsäure; solche scheidet sich auch aus der Lösung beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure aus.

### Das Tantalpentafluorid, $TaF_5$ .

(Bearbeitet mit Emil Schiller.)

Das uns zur Verfügung stehende Tantal enthielt noch Wasserstoff, der bei der Fluorierung Fluorwasserstoff gebildet und damit in den Glasvorlagen Wasser erzeugt hätte; es mußte deshalb erst im Lichtbogen eingeschmolzen werden. Das Metall nahm dabei etwas Kohlenstoff auf und gab so einen gelb gefärbten Regulus, der sich leicht grob zerstoßen ließ. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie im vorhergehenden Fall und ebenso das Verfahren der Fluorierung.

Zur Reinigung wurde das Tantalpentafluorid im Vakuum der Quecksilberluftpumpe aus einem 90—100° heißen Schwefelsäurebad langsam destilliert, so wie wir dies beim Niobpentafluorid beschrieben haben. Ausbeute: 80—85% reines Fluorid.

Die Analyse wurde gleichfalls in der beim Niobfluorid beschriebenen Weise durchgeführt.

0.3738 g Sbst.: 0.2963 g  $Ta_2O_5$ . — 0.2347 g Sbst.: 0.1240 g  $SiF_4$ .

$TaF_5$ . Ber. Ta 65.6, F 34.4.

Gef. » 65.0, » 34.1.

Ein anderes Präparat, das nur wenige Augenblicke in Glas erhitzt worden war, ergab folgende Zahlen:

0.3796 g Sbst: 0.1509 g  $SiF_4$ , entsprechend 29.0% F. — 0.4446 g  $TaF_5$  ergaben 0.3711 g  $Ta_2O_5$ , entsprechend 68.3% Ta. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung dieser Substanz zu 15.3%  $Ta_2O_5$  und 84.7%  $TaF_5$ .

Bei höherer Temperatur wird das Tantalfluorid durch Glas also außerordentlich rasch zu Tantalpentoxyd und Siliciumtetrafluorid zersetzt.

Das Tantalpentafluorid bildet farblose, stark lichtbrechende Krystalle, meist Prismen, von quadratischem Aussehen, welche im polarisierten Licht Doppelbrechung zeigen; es schmilzt bei 94° (korrig.) und siedet unter 760 mm Druck in Glasgefäßen bei 225—226.5° (korrig.). Es ist stark hygroskopisch, zerfließt an der Luft sehr schnell und löst sich klar in Wasser; aus der Lösung fällen Natronlauge, und Ammoniak etwas fluorhaltige Tantalsäure; durch Schwefelsäure, wird die Tantalsäure erst beim Abrauchen abgeschieden. Trocknes Glas

wird vom Tantalpentafluorid bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, bei höherer aber sehr stark unter Bildung von Tantalsäure.

### Uranhexafluorid, $\text{UF}_6$ .

(Bearbeitet mit Alfred Heinzelmann.)

Geht man von metallischem Uran aus, so verläuft die Einwirkung von Fluor auf das Metall überaus heftig und führt erst zu einer schwarzen aufgeblähten Masse, dann zu weißgrünen Produkten, die wohl der Hauptsache nach aus Urantetrafluorid bestehen dürften, daneben aber auch noch Sauerstoff bzw. Oxyfluoride des Urans enthalten, während Uranhexafluorid nur in sehr geringen Mengen auftritt. Weit weniger heftig, und dabei leichter zu regulieren, verläuft die Reaktion bei Verwendung von Uranpentachlorid an Stelle von metallischem Uran.

Das Uranpentachlorid erhält man aus dem Chloridgemisch, das bei der Einwirkung von Chlor auf metallisches Uran nach Roscoe sich bildet<sup>1)</sup> und aus Urantetra- und -pentachlorid, aus letzterem in untergeordneter Menge, besteht, indem man dieses Gemisch in den einen, 55 cm langen Schenkel eines knieförmig gebogenen, am Knie oben mit seitlichem Ansatz versehenen Glasrohres füllt, während man in dem anderen, 25 cm langen Schenkel flüssiges Chlor kondensiert und den Ansatz dann abschmilzt. Während der das flüssige Chlor enthaltende Schenkel auf 0° gehalten wird, wird der mit dem Chloridgemisch beschickte Schenkel in einem eisernen Schießrohr langsam, schließlich mit einem Teclubrenner, erhitzt. Das Urantetrachlorid geht unter diesen Bedingungen vollständig in Uranpentachlorid über; letzteres setzt sich im oberen Teil des erhitzten Schenkels als ein tief sepia-braunes krystallines Sublimat fest und kann nach Abkühlung des flüssigen Chlors in einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung, Öffnen des Ansatzes und Verdunsten des Chlors leicht aus der Röhre herausgenommen werden; es ist dann vollkommen rein. Das Uranpentachlorid ist sehr hygroskopisch und dissoziiert anscheinend schon bei Zimmertemperatur, wenn auch langsam, in Urantetrachlorid und Chlor; es muß daher in zugeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Röhren aufbewahrt werden.

Das Uranhexafluorid,  $\text{UF}_6$ , erhält man nun aus dem Uranpentachlorid, indem man letzteres in einem durch eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung gekühlten Platinrohr mit elementarem Fluor behandelt. Zu dem Zweck wird ein ca. 25 cm langes, 1 cm weites Platinrohr mit Gummistopfen in einer tiefen Eisenrinne befestigt, dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit ca. 3 g Uranpentachlorid beschickt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1133 [1874].

und einerseits an eine Glasvorlage, die in Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung gekühlt wird, andererseits an den Fluorapparat angedichtet. Nachdem auch die Rinne mit Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung von ca.  $-20^{\circ}$  beschickt worden ist, wird der Fluorapparat in Gang gesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, und in der Vorlage verdichtet sich Chlor. Das Ende der Reaktion ist schwer zu erkennen; wir hören auf, wenn nach Entfernung der Kältemischung das Platinrohr keine höhere Temperatur als die Umgebung mehr aufweist. An das Platinrohr schließt sich eine Glasvorlage an, wie wir sie schon früher beschrieben haben<sup>1)</sup>, die durch eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung gekühlt wird und in der sich das flüssige Chlor neben einem Teil des Hexafluorids sammelt. Die Hauptmasse des letzteren bleibt im Platinrohr. Nach Beendigung der Fluorierung wird das Platinrohr und die Glasvorlage, deren Temperatur auf  $-30^{\circ}$  erhöht wird, durch einen trocknen Kohlensäurestrom von dem darin noch vorhandenen Chlor befreit: dann wird die Glasvorlage mit dem daran hängenden Platinrohr mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, das Platinrohr mit Siegellack verschlossen, die Glasvorlage in flüssiger Luft gekühlt und dann das Ganze evakuiert. Auf solche Weise destilliert das Uranhexafluorid im Verlaufe ca. einer halben Stunde vollständig in die Glasvorlage. Aus dieser wird es dann zur Reinigung durch ein mit Siegellack angedichtetes trocknes T-Stück, das gleichzeitig an die Luftpumpe angeschlossen ist, in eine zweite Vorlage überdestilliert; letztere wird, nachdem erst evakuiert worden ist, in der flüssigen Luft gekühlt, welche bis dahin zur Kühlung der ersten Vorlage gedient hatte. Die Destillation geht schon bei Zimmertemperatur mit genügender Geschwindigkeit vor sich, da das Uranhexafluorid schon bei ca.  $20^{\circ}$  mehr als 10 mm Dampfdruck zeigt.

Ausbeute ca. 30% der Theorie; im Rohr bleibt vorzugsweise in Wasser unlösliches, grünweißes, nach dem Schmelzen im Kohlensäurestrom rein grün gefärbtes Urantetrafluorid, wohl in Mischung mit etwas Uranylfluorid, das von etwas Sauerstoff aus dem Fluorapparat stammen dürfte.

Zur Analyse wurde das frisch destillierte Fluorid, nachdem der untere Teil des es enthaltenden Röhrchens einen Augenblick in flüssiger Luft abgekühlt worden war, unter einem Platintrichterchen in ähnlicher Weise wie oben beim Niobfluorid in Wasser eingetragen. Nach Zugabe von Ammoniak fiel das Uran als Ammoniumuranat (zusammen mit etwas Kieselsäure aus dem Glasgefäß) aus, das geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit dieser abgeraucht wurde, um dann, nach Aufnahme mit etwas verdünnter Säure, in üblicher Weise als Uranylulfid gefällt und als Uradioxyd zur Wägung gebracht zu werden. Die Operation wurde

<sup>1)</sup> z. B. Ztschr. f. anorg. Chem. 52, 261 in Fig. 2 f.

zur Erzielung von Gewichtskonstanz nochmals wiederholt. Aus dem Filtrat von Ammoniumuranat wurde das Fluor als Calciumfluorid gefällt und als solches direkt gewogen.

Ein anderes Mal wurde das Uranhexafluorid in ein Platinrohr destilliert, in diesem gewogen und gelöst und die Lösung, ähnlich wie oben, zur Bestimmung von Uran und Fluor verarbeitet.

0.8655 g Sbst.; 0.6691 g  $\text{UO}_2$ , 0.5656 g  $\text{CaF}_2$ . — 0.6664 g Sbst.; 0.4366 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{UF}_6$ . Ber. U 67.6, F 32.4.

Gef. » 68.2, » 31.8, 31.9.

Das Uranhexafluorid bildet an der Luft stark rauchende, glänzende, farblose, monokline Krystalle, welche im polarisierten Licht schwache Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen; es sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, — unter verminderter Druck schon bei Zimmertemperatur. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich klar in Wasser mit gelblich-grüner Farbe und reagiert mit Glas bei Gegenwart schon von Spuren Wasser, das wohl katalytisch wirkt, Siliciumtetrafluorid und ein Uranoxyfluorid bildend.

In der wässrigen Lösung wird es durch Ammoniak unter Bildung von Ammoniumuranat und Ammoniumfluorid vollständig zersetzt; Permanganatlösung wird durch die Lösung nicht entfärbt.

#### Zusammenfassung.

Es werden Verfahren zur Darstellung, sowie einige Eigenschaften von Niobpentafluorid, Tantalpentafluorid und Uranhexafluorid mitgeteilt.

Die Untersuchung dieser Fluoride wird fortgesetzt.

Danzig-Langfuhr, den 12. Januar 1909.

#### 71. Julius Schmidt und K. Th. Widmann: Über den Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester.

(Eingeg. am 19. Januar 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Wir haben gefunden, daß bei Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entstehen, auf acylsubstituierte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe glatter Ersatz des Acylrestes durch die Nitrosogruppe ( $\text{N}:\text{O}$ ) stattfindet, insbesondere dann, wenn der Acylrest an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet.