

0.1004 g Sbst. (100°, 3 Stdn.): 0.0036 g CO<sub>2</sub>, 0.0072 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 0.1000 g Sbst. (100°, 2 Stdn.): 0.0020 g CO<sub>2</sub>, 0.0074 g CO<sub>2</sub> aus CO.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>. Ber. CO<sub>2</sub> 9.13, CO 5.81. Gef. CO<sub>2</sub> 3.58, 2.00, CO 4.56, 4.71.

Der Inhalt des Zersetzungsgefäßes sah am Schluß der Versuche hellbraun aus und roch ganz schwach nach SO<sub>2</sub>.

### Spaltung der Choloidansäure.

1. 0.0994 g Sbst. (100°, 7 Stdn.): 5.5 ccm CO (16°, 759 mm). — 2. 0.1314 g Sbst. (100°, 6 Stdn.): 0.0062 g CO<sub>2</sub>, 0.0066 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 9 Stdn.): 0.0090 g CO<sub>2</sub>, 0.0086 g aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 14 Stdn.): 0.0094 g CO<sub>2</sub>, 0.0090 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 3. 0.1124 g Sbst. (125°, 2 Stdn.): 0.0064 g CO<sub>2</sub>, 0.0074 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 0.1124 g Sbst. (125°, 4 Stdn.): 0.0110 g CO<sub>2</sub>, 0.0088 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 4. 0.1344 g Sbst. (125°, 2 1/2 Stdn.): 0.0078 g CO<sub>2</sub>, 0.0098 g CO<sub>2</sub> aus CO. — 0.1344 g Sbst. (125°, 3 1/2 Stdn.): 0.0094 g CO<sub>2</sub>, 0.0106 g CO<sub>2</sub> aus CO.

(Alle Zeitangaben sind vom Versuchsbeginn an gerechnet.)

C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub> .	Ber.	CO <sub>2</sub> 9.09,	CO 5.78.
	Gef. 1.	„ — ,	„ 6.52.
	2.	„ 4.72, 6.85, 7.15,	„ 3.20, 4.17, 4.36.
	3.	„ 5.69, 9.78,	„ 4.18, 4.98.
	4.	„ 5.80, 6.97,	„ 4.64, 5.02.

Nach allen Versuchen war die Schwefelsäure im Zersetzungsgefäß tiefschwarz und roch nach SO<sub>2</sub> und anderen Zersetzungsprodukten.

### Ciliansäure-tetramethylester und Methyl-magnesiumjodid.

Ciliansäure-tetramethylester (aus Ciliansäure und Diazo-methan in Äther; aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 127–128°) löst sich bei Zimmer-Temperatur nur schwierig in Amyl-äther. Die Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid wurde deshalb bei etwa 40° eingeleitet und bei 100° zu Ende geführt.

0.1020 g Sbst.: 4.8 ccm Methan (16°, 758 mm). — 0.1122 g Sbst.: 5.4 ccm Methan (23°, 746 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub>. Ber. OH 3.16. Gef. OH 3.39, 3.33.

## 128. Heinrich Rheinboldt und Richard Wasserfuhr: Über Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)<sup>1)</sup>

Die Mitteilung von H. Gall und H. Mengdehl: „Über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Metallsalze“ im Januar-Heft<sup>2)</sup> dieser „Berichte“ veranlaßt uns, schon jetzt über einige Resultate einer Untersuchung zu berichten, die wir in Angriff genommen haben.

Im weiteren Verfolg unserer Arbeiten „Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids“<sup>3)</sup> wandten wir uns den Additionsverbindungen von Nitrosylchlorid an anorganische Halogenide zu, um deren Zusammensetzung und Konstitution aufzuklären.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1927.

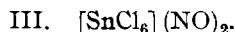
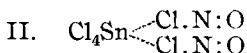
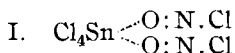
<sup>2)</sup> B. 60, 86 [1927].

<sup>3)</sup> A. 444, 113 [1925], 451, 161 [1926], 451, 273 [1927].

In der Literatur sind eine Reihe derartiger Verbindungen beschrieben, die nachstehend zusammengestellt seien<sup>4)</sup>:

CuCl, NOCl	ZnCl <sub>2</sub> , NOCl	BCl <sub>3</sub> , NOCl	SnCl <sub>4</sub> , 2 NOCl	SbCl <sub>5</sub> , NOCl
TiCl, TiCl <sub>3</sub> , 2 NOCl	AlCl <sub>3</sub> , NOCl	3 SnCl <sub>4</sub> , 4 NOCl	2 SbCl <sub>5</sub> , 5 NOCl	
TiCl <sub>2</sub> , 3 NOCl <sup>5)</sup>	BiCl <sub>3</sub> , NOCl	TiCl <sub>4</sub> , 2 NOCl		
	FeCl <sub>3</sub> , NOCl	3 TiCl <sub>4</sub> , 4 NOCl		
	AuCl <sub>3</sub> , NOCl	PtCl <sub>4</sub> , 2 NOCl		

Für diese Molekülverbindungen gibt es zwei Konstitutions-Möglichkeiten<sup>6)</sup>, je nachdem, ob die Nebenvalenz-Betätigung vom Sauerstoff des Nitrosylchlorids ausgeht (I), oder ob dieses durch das Chlor an das Metallatom gebunden ist (II), wie am Beispiel der Verbindung des Zinntetrachlorids erläutert sei:



Für die Konstitution II liegt es nahe, die Verbindungen auf die Halogenosäuren zu beziehen und ihre Formel nach III zu schreiben; sie kämen dann in nahe Beziehung zu den „Nitrosylsäuren“.

Zunächst erschien es erforderlich, die Additionsprodukte systematisch zu untersuchen und ihre Zusammensetzung genauer zu ermitteln als dies bisher geschehen war. Zudem sollte die Darstellung der Verbindungen, die bisher auf den verschiedensten Wegen erhalten worden waren, in einheitlicher Weise unmittelbar aus den Komponenten erfolgen.

Bisher haben wir folgende Verbindungen dargestellt: SbCl<sub>5</sub>, NOCl; SnCl<sub>4</sub>, 2 NOCl; TiCl<sub>4</sub>, 2 NOCl; PbCl<sub>4</sub>, 2 NOCl; AlCl<sub>3</sub>, NOCl; BiCl<sub>3</sub>, NOCl und FeCl<sub>3</sub>, NOCl. Synthese und Analyse vermögen jedoch über die Konstitution dieser Verbindungen allein nichts auszusagen. Daher sollte zunächst geprüft werden, ob und wieweit sich die Verbindungen auf die Halogenosäuren zurückführen lassen, z. B. durch Umsatz geeigneter Salze wie [PtCl<sub>6</sub>]Ag<sub>2</sub> mit Nitrosylchlorid oder durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf geeignete Halogenosäuren, sowie mittels physikochemischer Methoden. Mit derartigen Untersuchungen sind wir beschäftigt<sup>6a)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Antimonpentachlorid und Nitrosylchlorid: SbCl<sub>5</sub>, NOCl.

Zu einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten Lösung von etwa 2 Mol. Nitrosylchlorid wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 1 Mol. Antimonpentachlorid in wenig Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zugegeben, wobei ein gelber, krystalliner Niederschlag ausfiel. Nach Entfernung

<sup>4)</sup> Literatur-Angaben in M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen [1917].

<sup>5)</sup> Von V. Cuttica, A. Tarchi und P. Alinari, Gazz. chim. Ital. 53, I 194 [1923], C. 1923, III 356 (hier steht die Formel TiCl<sub>2</sub>, NOCl!), so formuliert; dargestellt aus Thalloxyd und Nitrosylchlorid.

<sup>6)</sup> Soweit es sich um reine Anlagerungsverbindungen des Nitrosylchlorids handelt!

<sup>6a)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erschien eine Abhandlung von H. Reihlen und A. Hake, A. 452. 53 [1927], die die Anschauung vertreten, daß die Nebenvalenzen, die das Nitrosylchlorid an das Zinn- bzw. Titan-tetrachlorid binden, „zweifellos“ vom Sauerstoff ausgehen. Mit der S. 53 angeführten Begründung können wir uns ohne weiteres nicht einverstanden erklären.

des Lösungsmittels wurde der Bodenkörper kurz zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Verbindung ist citronengelb gefärbt, wird durch Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden lebhaft zersetzt und zerfällt an der Luft bald unter Zerfließen. Im trocknen Kohlendioxyd-Strom ist die Verbindung bei 150–160° unzersetzt sublimierbar. Im verschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen wurde bei etwa 150° eine Tieferfärbung beobachtet; bei etwa 170° begann die Substanz zu schmelzen, bei 210° setzte eine Gasentwicklung ein.

Zur Analyse wurde die in einem verschlossenen Röhrchen abgewogene Substanz in einem ebenfalls verschlossenen Rundkolben mit Wasser zersetzt und nach Absorption der entbundenen Gase das ausgefallene Oxychlorid durch Zusatz von Weinsäure bei gelindem Erwärmen in Lösung gebracht; in der Lösung wurden das Antimon als Trisulfid und das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

a) 0.3139 g Sbst.: 0.1447 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . — b) 0.1916 g Sbst.: 0.4512 g  $\text{AgCl}$ . — c) 0.2572 g Sbst.: 0.1206 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 0.6080 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{NOCl}$  (362.97). Ber.  $\text{Sb}$  33.12,  $\text{Cl}$  58.62. Gef.  $\text{Sb}$  32.92, 33.49,  $\text{Cl}$  58.26, 58.48.  
 $\text{Sb} : \text{Cl} = (\text{a/b}) \ 1 : 6.00$ , c)  $1 : 5.92$ .

Analyse der sublimierten Verbindung: 0.3590 g Sbst.: 0.1674 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Gef.  $\text{Sb}$  33.30.

Weber<sup>7)</sup> erhielt durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Antimonpentachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, von der er angibt, daß sie beim Erhitzen nicht schmelze. Nach Sudborough<sup>8)</sup> soll die aus elementarem Antimon oder aus Antimontrichlorid mit flüssigem Nitrosylchlorid erhaltene Verbindung die Zusammensetzung  $2\text{SbCl}_5$ , 5  $\text{NOCl}$  besitzen; dieselbe Zusammensetzung wird von van Heteren<sup>9)</sup> einem aus Antimonpentachlorid und flüssigem Nitrosylchlorid erhaltenen Additionsprodukt zugeschrieben. Diese Angaben bedürfen der Berichtigung.

## 2. Zinntetrachlorid und Nitrosylchlorid: $\text{SnCl}_4$ , 2 $\text{NOCl}$ .

Eine auf –15° gekühlte Lösung von etwa 3 Mol. Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß mit einer Lösung von 1 Mol. Zinntetrachlorid in wenig Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Verbleiben in der Kältemischung wurde der Bodenkörper unter Feuchtigkeits-Abschluß abgesaugt, schnell zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und in eine Nitrosylchlorid-Atmosphäre über Phosphorpentoxyd gebracht. Die Verbindung ist kanariengelb gefärbt, wird durch Wasser lebhaft zersetzt und zerfließt an der Luft.

Zur Analyse wurde die Substanz, wie bei 1. beschrieben, mittels Wassers zersetzt, das Zinn mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Chlor bestimmt. Zur Stickstoff-Bestimmung wurde die Verbindung in einem Verbrennungsrohr erhitzt, die entwickelten Gase in einem langsamen Kohlendioxyd-Strom durch glühende Kupferspiralen geleitet und der Stickstoff in üblicher Weise über 50-proz. Kalilauge aufgefangen.

a) 0.2635 g Sbst.: 0.1020 g  $\text{SnO}_2$ , 0.5756 g  $\text{AgCl}$ . — b) 0.2592 g Sbst.: 0.1000 g  $\text{SnO}_2$ , 0.5692 g  $\text{AgCl}$ . — c) 0.2989 g Sbst.: 16.8 ccm  $\text{N}$  (13°, 772 mm).

$\text{SnCl}_4$ , 2  $\text{NOCl}$  (391.78). Ber.  $\text{Sn}$  30.37,  $\text{Cl}$  54.31,  $\text{N}$  7.15.

Gef. „ 30.51, 30.40, „ 54.04, 54.33, „ 6.82.

$\text{Sn} : \text{Cl} : \text{N} = (\text{a/c}) \ 1 : 5.9 : 1.9$ , (b/c)  $1 : 6.0 : 1.9$ .

<sup>7)</sup> Rudolph Weber, Pogg. Ann. Phys. **123**, 347 [1864].

<sup>8)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 661 [1891]; C. **1891**, II 524. Nur  $\text{Sb}$ -Bestimmung.

<sup>9)</sup> W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900], ohne Analyse!

Im geschlossenen Rohr sublimiert die Verbindung bei 150–160° ohne Zersetzung.

0.2682 g Sbst.: 0.1036 g  $\text{SnO}_2$ , 0.5870 g  $\text{AgCl}$ .

Gef. Sn 30.44, Cl 54.14. Sn : Cl = 1 : 6.0.

In einem kurzen zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen, das vollkommen in dem Heizbad untertaucht, beobachtet man bei 100–110° eine Vertiefung der Farbe, bei etwa 150° wird die Substanz wieder heller, und der darüber befindliche Raum enthält braune Gase, bei etwa 188° beginnt ein Schmelzen, bei 198° ist die Substanz zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit klar durchgeschmolzen.

Weber<sup>10)</sup> erhielt durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Zinntetrachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, ebenso Sudborough<sup>11)</sup> aus metallischem Zinn und flüssigem Nitrosylchlorid, sowie van Heteren<sup>12)</sup> aus Zinntetrachlorid und flüssigem Nitrosylchlorid. Hampe<sup>13)</sup>, sowie Thomas<sup>14)</sup> schreiben dagegen einer durch Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Zinntetrachlorid durch Sublimation erhaltenen Verbindung die Zusammensetzung  $3 \text{SnCl}_4$ ,  $4 \text{NOCl}$  zu<sup>15)</sup>.

### 3. Titan-tetrachlorid und Nitrosylchlorid: $\text{TiCl}_4$ , $2 \text{NOCl}$ .

Die Verbindung wurde in derselben Weise wie die des Zinntetrachlorids dargestellt aus Titan-tetrachlorid und Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlensstoff. Das Additionsprodukt ist intensiv gelb gefärbt und gegen Feuchtigkeit empfindlicher als die Zinnverbindung. Daher wurde durch eine besondere Versuchsanordnung dafür gesorgt, daß die ausgefallene Verbindung aus dem Darstellungsgefäß auf eine Glassinternutsche gebracht, gewaschen und getrocknet werden konnte, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen. In trockner Atmosphäre ist die Substanz ziemlich haltbar.

Die Analysen wurden wie bei 2. ausgeführt.

a) 0.2081 g Sbst.: 0.0531 g  $\text{TiO}_2$ , 0.5559 g  $\text{AgCl}$ . — b) 0.2668 g Sbst.: 0.0676 g  $\text{TiO}_2$ , 0.7440 g  $\text{AgCl}$ . — c) 0.2909 g Sbst.: 21.4 ccin N (22°, 750 mm).

$\text{TiCl}_4$ ,  $2 \text{NOCl}$  (320.78). Ber. Ti 15.00, Cl 66.33, N 8.74.

Gef. „ 15.32, 15.22, „ 66.08, 66.20, „ 8.40.

Ti : Cl : N = a) 1 : 5.85 : 1.88, b) 1 : 5.90 : 1.90.

Im geschlossenen Rohr sublimiert die Verbindung unzersetzt bei etwa 150°. Im zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen wurde bis gegen 220° kein Schmelzen beobachtet.

Analyse der sublimierten Verbindung: 0.2032 g Sbst.: 0.0517 g  $\text{TiO}_2$ , 0.5434 g  $\text{AgCl}$ .

Gef. Ti 15.28, Cl 66.16. Ti : Cl = 1 : 5.87.

Von Weber<sup>16)</sup> wurde durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Titan-tetrachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung erhalten, Hampe<sup>17)</sup> schreibt dagegen einer aus Titan-tetrachlorid und Stickstoffdioxid nach Sublimation erhaltenen Verbindung die Zusammensetzung  $3 \text{TiCl}_4$ ,  $4 \text{NOCl}$  zu.

<sup>10)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 475 [1863], **123**, 349 [1864].

<sup>11)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 661 [1891].

<sup>12)</sup> W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900].

<sup>13)</sup> W. Hampe, A. **126**, 46 [1863].

<sup>14)</sup> V. Thomas, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 311 [1896]; Ann. Chim. Phys. [7] **13**, 145 [1898]; Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 32 [1896]; C. **1896**, I 415, **1898**, I 599.

<sup>15)</sup> In dem Lexikon von M. K. Hoffmann wurde die Verbindung  $\text{SnCl}_4$ ,  $2 \text{NOCl}$  mit einem (?) versehen im Gegensatz zu  $3 \text{SnCl}_4$ ,  $4 \text{NOCl}$ !

<sup>16)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 476 [1863].

<sup>17)</sup> W. Hampe, A. **126**, 46 [1863].

4. Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid:  $\text{PbCl}_4$ ,  $2\text{NOCl}$ .

Die Verbindung wurde erhalten aus Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff. Um eine Zersetzung des Bleitetrachlorids zu vermeiden, wurde dessen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff unter starker Kühlung schnell mit der Nitrosylchlorid-Lösung vereinigt. Die sofort ausfallende Additionsverbindung ist leuchtend gelb gefärbt wie die Salze der Tetrachlorbleisäure.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Wasser zersetzt und das Blei als Sulfat gefällt. Für die Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz in einem luft-freien, dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen, das in dem Verbrennungsrohr zerdrückt wurde, nachdem alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war und die Kupferspiralen glühten.

a) 0.2252 g Sbst.: 0.1412 g  $\text{PbSO}_4$ . — b) 0.5217 g Sbst.: 0.3259 g  $\text{PbSO}_4$ . — c) 0.4029 g Sbst.: 19.4 ccm N ( $21^\circ$ , 754 mm). — d) 0.4265 g Sbst.: 21.3 ccm N ( $24^\circ$ , 756 mm).

$\text{PbCl}_4$ ,  $2\text{NOCl}$  (479.88). Ber. Pb 43.16, N 5.84. Gef. Pb 42.83, 42.67, N 5.55, 5.71.

Pb : N = (a/c) 1 : 1.92, (a/d) 1 : 1.97, (b/c) 1 : 1.92, (b/d) 1 : 1.98.

An der Luft geht die Verbindung sehr schnell in Blei(II)-chlorid über.

0.1948 g Sbst.: 0.2120 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.1620 g Sbst.: 0.1683 g AgCl.

$\text{PbCl}_2$  (278.02). Ber. Pb 74.49, Cl 25.51. Gef. Pb 74.34, Cl 25.70.

Pb : Cl = 1 : 2.02.

Auch im zugeschmolzenen Rohr hält sich die Substanz nicht unverändert; ein Schmelzpunkt oder eine Sublimation konnte nicht festgestellt werden.

Die Verbindung  $\text{PbCl}_4$ ,  $2\text{NOCl}$  ist bisher nicht beschrieben worden. Sudborough<sup>18)</sup> erhielt aus metallischem Blei und flüssigem Nitrosylchlorid nach 6-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  Blei(II)-chlorid.

5. Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$ .

Die Verbindung wurde dargestellt durch Zugabe von flüssigem Nitrosylchlorid zu frisch sublimiertem Aluminiumchlorid, das sich in einem scharf gekühlten, durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr verschlossenen weiten Reagierzylinder befand. Nach mehrstündigem Stehen bei tiefer Temperatur wurde das überschüssige Nitrosylchlorid im Exsiccator durch vorsichtiges Evakuieren über Phosphorpentoxyd abgedunstet. Es blieb ein citronengelb gefärbter Körper zurück, der an der Luft zerfließt. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Verbindung haltbar. Im abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen sintert die Substanz bei  $90-100^\circ$  zusammen und schmilzt bei  $108-110^\circ$ ; bei  $140-150^\circ$  setzt eine Gasentwicklung ein. Im Kohlendioxyd-Strom ist die Verbindung sublimierbar.

a) 0.3007 g Sbst.: 0.0790 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.8713 g AgCl. — b) 0.3291 g Sbst.: 0.0872 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.9450 g AgCl.

$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$  (198.95). Ber. Al 13.62, Cl 71.30. Gef. Al 13.93, 14.05, Cl 71.68, 71.04.

Al : Cl = a) 1 : 3.93, b) 1 : 3.86.

Von Weber<sup>19)</sup> wurde durch Erwärmen von Aluminiumchlorid in den Dämpfen von Königswasser eine Verbindung gleicher Zusammensetzung erhalten; Sudborough<sup>20)</sup> vounte aus Aluminium und flüssigem Nitrosylchlorid nur Aluminiumchlorid gewinnen.

<sup>18)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 638 [1891].

<sup>19)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 471 [1863].

<sup>20)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 659 [1891].

6. Wismutchlorid und Nitrosylchlorid:  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$ .

Die Verbindung wurde in einem durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr abgeschlossenen Reagierzylinder durch Einwirkung von flüssigem Nitrosylchlorid auf reines Wismutchlorid dargestellt. Das Reaktionsgefäß wurde zugeschmolzen und 2 Tage bei Raum-Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde das überschüssige Nitrosylchlorid im Exsiccator über Phosphorpentoxyd abgedunstet. Als Rückstand hinterblieb ein intensiv orangegelb gefärbter Körper, der an der Luft weiß wird und dann zerfließt. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Verbindung haltbar. Durch Wasser wird sie zersetzt unter Entbindung von Stickoxyden und Ausscheidung von Wismutoxychlorid. Im verschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen sintert die Substanz bei etwa  $80^\circ$  und schmilzt bei  $115-120^\circ$  zu einer dunkelroten Flüssigkeit klar durch. Bei  $150^\circ$  setzt eine schwache Gasentwicklung ein. Bis  $200^\circ$  war die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr nicht sublimierbar.

a) 0.3585 g Sbst.: 0.2429 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — b) 0.4827 g Sbst.: 0.3274 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — c) 0.2513 g Sbst.: 0.3685 g  $\text{AgCl}$ . — d) 0.2814 g Sbst.: 0.4196 g  $\text{AgCl}$ .  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$  (380.85). Ber. Bi 54.88, Cl 37.24. Gef. Bi 55.08, 55.14, Cl 36.28, 36.89. Bi: Cl = (a/c) 1:3.88, (a/d) 1:3.95, (b/c) 1:3.88, (b/d) 1:3.94.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung wurde von Sudborough<sup>21)</sup> aus flüssigem Nitrosylchlorid und metallischem Wismut erhalten.

7. Eisen(III)-chlorid und Nitrosylchlorid:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$ .

Die Verbindung wurde dargestellt durch Überleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid über frisch sublimiertes Eisen(III)-chlorid bei Raum-Temperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Hierbei erhält man eine vollkommen klare, tief rote Flüssigkeit. Nach Abdunsten des überschüssigen Nitrosylchlorids im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd hinterbleibt ein grünstichig satt-goldgelbes, krystallines Pulver.

a) 0.1054 g Sbst.: 0.0377 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2662 g  $\text{AgCl}$ . — b) 0.0909 g Sbst.: 0.0321 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2298 g  $\text{AgCl}$ .  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NOCl}$  (227.69). Ber. Fe 24.53, Cl 62.30. Gef. Fe 25.02, 24.70, Cl 62.48, 62.54.

Fe: Cl = a) 1:3.93, b) 1:3.99.

Die Verbindung ist sehr feuchtigkeits-empfindlich; an der Luft zerfließt sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Im zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen beginnt sie bei etwa  $115^\circ$  zu tauen und schmilzt bei  $128^\circ$  klar durch. Im zugeschmolzenen Rohr erfolgt bis  $200^\circ$  keine Sublimation.

Von Sudborough<sup>22)</sup> war eine Verbindung gleicher Zusammensetzung aus metallischem Eisen und flüssigem Nitrosylchlorid erhalten worden, die nach seinen Angaben bei niedriger Temperatur flüchtig sein soll. Auch Weber<sup>23)</sup> bezeichnet die von ihm durch Erwärmen von Eisen(III)-chlorid in einer Atmosphäre von Königswasser-Dämpfen erhaltene Verbindung als unzersetzt flüchtig; van Heteren<sup>24)</sup>, der die Verbindung aus Eisen(III)-chlorid und flüssigem Nitrosylchlorid darstellte, bemerkt jedoch, daß sie nicht sublimierbar ist.

Bonn, den 30. Januar 1927.

<sup>21)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 662 [1891].

<sup>22)</sup> J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 660 [1891].

<sup>23)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 477 [1863].

<sup>24)</sup> W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900].