

## JOHANN WEIDLEIN und KURT DEHNICKE

## Über die Fluoridnitrate der Elemente Arsen, Antimon und Zinn

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 16. März 1965)

Durch Einwirkung von Chlornitrat auf die gemischten Fluoridchloride  $\text{SbFCl}_4$ ,  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ ,  $[\text{AsCl}_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$  und  $\text{SnClF}$  entstehen in glatter Reaktion die als Ausgangsstoffe zur Präparierung von Oxidfluoriden wichtigen Fluoridnitrate  $\text{SbF}(\text{ONO}_2)_4$ ,  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ ,  $[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$  und  $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$ . Diese Fluoridnitrate sind thermisch sehr empfindlich und neigen zu Umlagerungen, wobei sich komplexe Nitrylverbindungen bilden, z. B.:



Nach den IR-Spektren liegen weitgehend homöopolar gebundene, gegeneinander verdrehte  $\text{ONO}_2$ -Gruppen vor.

Definierte Fluoridnitrate von Schwermetallen haben für uns seit einiger Zeit Interesse, weil ihre thermische Zersetzung zu den entsprechenden Oxidfluoriden führt. Am Beispiel der Präparierung von  $\text{SnF}_2\text{O}$  aus  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$  war das kürzlich ausführlich geschildert worden<sup>1)</sup>. Da man nach *Schmeißer* und *Brändle*<sup>2)</sup> Schwermetallchloride mit überschüssigem Chlornitrat zu wasserfreien Nitraten umsetzen kann, Fluoride aus Elektronegativitätsgründen aber nicht mit  $\text{ClONO}_2$  reagieren, kann man mit dieser Reaktion aus gemischten Fluoridchloriden mit Chlornitrat die entsprechenden Fluoridnitrate darstellen:



Dabei sind die Strukturen der Fluoridchloride von Interesse, da sie in manchen Fällen Rückschlüsse auf die Struktur der Fluoridnitrate zulassen. In einigen vorangegangenen Arbeiten war daher über die Struktur der Fluoridchloride  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{SbFCl}_4$ <sup>4)</sup> und  $[\text{AsCl}_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$ <sup>5)</sup> bereits berichtet worden, während die Struktur von  $\text{SnClF}$  kürzlich von *Kriegsmann* und *Keßler*<sup>6)</sup> beschrieben wurde.

1.  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ 

Setzt man  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  mit einem geringen Überschuß an Chlornitrat um, so erhält man in quantitativer Reaktion nach dem Schema von Gleichung (1) Antimontrifluoriddinitrat. Zweckmäßig kondensiert man auf vorgelegtes  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  zunächst

<sup>1)</sup> K. Dehnicke, Chem. Ber. **98**, 280 (1965).

<sup>2)</sup> M. Schmeißer und K. Brändle, Angew. Chem. **73**, 390 (1961).

<sup>3)</sup> K. Dehnicke und J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 267 (1963).

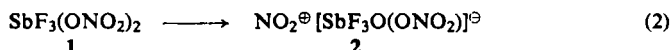
<sup>4)</sup> K. Dehnicke und J. Weidlein, Chem. Ber. **98**, 1087 (1965).

<sup>5)</sup> J. Weidlein und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 113 (1965).

<sup>6)</sup> H. Kriegsmann und G. Keßler, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 277 (1962).

$\text{N}_2\text{O}_5$  auf und anschließend bei einer Kühlbadtemperatur von  $-78^\circ$  die äquivalente Menge  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Dann läßt man langsam aufwärmen, wobei sich das für die Reaktion erforderliche Chlornitrat bildet<sup>7)</sup>.

$\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$  bildet sehr hygroskopische Kristalle, die in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Die Verbindung ist thermisch sehr labil. Beim längeren Aufbewahren spaltet sie bereits geringe Mengen  $\text{NO}_2$  ab. Erwärmt man dagegen das Fluoridnitrat kurze Zeit auf  $40-50^\circ$ , so beobachtet man anschließend eine erhöhte thermische Beständigkeit, so daß man ein solches Präparat ohne merkliche Zersetzung aufbewahren kann. Die Zusammensetzung ist dabei unverändert geblieben; in Verbindung mit den IR-Spektren deuten wir dieses Verhalten als irreversible Umlagerung im Sinne von Gleichung (2):



In Tab. 1 sind die IR-Banden und die Zuordnungen dieser beiden isomeren Verbindungen zusammengestellt. In beiden Fällen betätigt das Antimon offensichtlich die Koordinationszahl 5, wobei die drei Fluoratome die Basis einer trigonalen Bipyramide besetzen. Dafür sprechen Zahl und Lage der beiden zu beobachtenden  $\text{SbF}_3$ -Schwingungen, die ganz analog gefunden werden wie im Ausgangsprodukt  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ <sup>3)</sup>. Form 1 hat danach die Symmetrie  $D_{3h}$ . Die für diese Symmetrie zu erwartende asymmetrische  $\text{SbO}_2$ -Valenzschwingung der Spitzensauerstoffatome ordnen wir der Bande um  $300/\text{cm}$  zu. Diese Frequenzlage erscheint auf den ersten Blick extrem niedrig. Man kann sie aber als gesichert ansehen, da auch die asymmetrische  $\text{SnO}_4$ -Valenzschwingung (Klasse  $F_2$ ) des Zinntetranitrats bei  $319/\text{cm}$  absorbiert und die Verhältnisse dort durch das Ramanspektrum abgesichert sind<sup>8)</sup>. Weitere Schwingungen sind für das Grundgerüst mit CsBr-Optik nicht zu beobachten. Die Zuordnungen der  $\text{ONO}_2$ -Gruppen (Symmetrie  $C_{2v}$ ) werden zweckmäßig von denen des Grundgerüsts abgetrennt. Nach Nyholm und Mitarbb.<sup>9)</sup> stellt die Lage der symmetrischen N—O-Valenzschwingung ein Maß für den Anteil an homöopolarer Bindung der  $\text{ONO}_2$ -Gruppe dar. Im Nitrat-Ion liegt diese Schwingung ( $A_1$ ) bei  $1050/\text{cm}$ , in homöopolaren  $\text{ONO}_2$ -Verbindungen bei  $854/\text{cm}$ , während sie im Antimonfluoridnitrat in Form 1 bei  $940/\text{cm}$ , in Form 2 bei  $935/\text{cm}$  liegt. Danach haben im vorliegenden Fall die Nitrogruppen einen etwas größeren ionischen Anteil als in der Verbindung  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ , wo diese Schwingung bei  $963/\text{cm}$  gefunden wird<sup>1)</sup>. Auffälligstes Kennzeichen beim Vergleich der  $\text{NO}_2$ -Valenzschwingungen von 1 und 2 ist die in der Form 1 auftretende Aufspaltung dieser Frequenzen. Wir haben diesen Effekt bei den Tetranitraten von Sn, Ti und Zr<sup>8)</sup> sowie bei  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$  beobachtet und ihn dort als einen Verdrillungseffekt der starren  $\text{NO}_2$ -Gruppen gedeutet. Logischerweise kann ein solcher Effekt nicht in der Form 2 auftreten, da hier nur eine  $\text{ONO}_2$ -Gruppe vorliegt. Tatsächlich ist er auch nicht zu beobachten, er tritt auch nicht bei dem weiter unten zu besprechenden  $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$  auf. Man kann daraus umgekehrt den Schluß ziehen, daß in Form 2 das komplexe Anion tatsächlich nur eine  $\text{ONO}_2$ -Gruppe enthält.

<sup>7)</sup> M. Schmeißer, W. Fink und K. Brändle, *Angew. Chem.* **69**, 780 (1957).

<sup>8)</sup> J. Weidlein, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

<sup>9)</sup> B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone und R. S. Nyholm, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 4222.

Tab. 1. IR-Spektren der beiden isomeren Verbindungen  
 $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$  und  $\text{NO}_2^\oplus[\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$ 

$\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$					$\text{NO}_2^\oplus [\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$				
Sym.	Klasse	Schwin- gungs- typ	$\text{cm}^{-1}$	Int.	Sym.	Klasse	Schwin- gungs- typ	$\text{cm}^{-1}$	Int.
$D_{3h}$	$E'$	$\nu_{as}\text{SbF}_3$	625	m	$C_{3v}$	$A_1$	$\nu\text{Sb}=\text{O}$	830	m
		$\delta_{as}\text{SbF}_3$	455	m		$E$	$\nu_{as}\text{SbF}_3$	630	m
		$\nu_{as}\text{SbO}_2$	298	m		$E$	$\delta_{as}\text{SbF}_3$	448	m
	$A_2''$				$A_1$	$\nu\text{Sb}-\text{O}$	298	m	
		$B_1$	$\nu_{as}\text{NO}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1668 \\ 1600 \end{array} \right.$	sst	$B_1$	$\nu_{as}\text{NO}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1670 \\ 1590 \end{array} \right.$	sst
		$A_1$	$\nu_s\text{NO}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1358 \\ 1309 \end{array} \right.$	sst	$A_1$	$\nu_s\text{NO}_2$	1295	sst
$C_{2v}$	$A_1$	$\nu\text{N}-\text{O}$	940	m-st	$C_{2v}$	$A_1$	$\nu\text{N}-\text{O}$	935	st
	$B_2$	$\gamma\text{ONO}_2$	780	m-s		$B_2$	$\gamma\text{ONO}_2$	787	m-st
	$A_1$	$\delta_s\text{NO}_2$	720	m-s		$A_1$	$\delta_s\text{NO}_2$	725	m
	$B_1$	$\delta_{as}\text{NO}_2$	680	ss		$B_1$	$\delta_{as}\text{NO}_2$	685	ss

Die ionische Form 2 des Antimonfluoridnitrats erfordert für das  $\text{NO}_2^\oplus$ -Kation die Symmetrie  $D_{\infty h}$ . Die beiden dafür im IR-Spektrum aktiven Schwingungen sind die asymmetrische Valenzschwingung bei 2365/cm und die asymmetrische Deformation bei 570/cm. Im kristallinen  $\text{N}_2\text{O}_5$ , dem die Struktur  $\text{NO}_2^\oplus\text{NO}_3^\ominus$  zukommt<sup>10)</sup>, liegen die entsprechenden Frequenzen bei 2375/cm und 545/cm. Für das komplexe Anion  $[\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$  kommt in erster Linie die Symmetrie  $C_{3v}$  in Betracht, wobei anzunehmen ist, daß die 3 Fluoratome ihre Äquatorialposition beibehalten. Dafür sprechen Zahl und Lage der Sb—F-Frequenzen (vgl. Tab. 1). Zu erwarten ist weiterhin eine Sb=O-Valenzschwingung, die bei 830/cm im Umlagerungsprodukt als neue Bande auftritt. Sie hat nach der Frequenzlage einen merklichen Doppelbindungsanteil. Vergleichbare Sb=O-Valenzschwingungen liegen im Oxidfluorid<sup>11)</sup>  $\text{SbF}_3\text{O}$  (835/cm) und im Oxidchlorid (809/cm) vor<sup>12)</sup>.

## 2. $\text{SbF}(\text{ONO}_2)_4$

Wie bei  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$  erhält man durch einmalige Umsetzung von  $\text{SbFCl}_4$  mit überschüssigem Chlornitrat Antimonfluoridtetranitrat,  $\text{SbF}(\text{ONO}_2)_4$ . Dessen Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen etwa denen von  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ . Die thermische Stabilität ist noch etwas geringer, so daß es schwierig ist, ein analysenreines Präparat zu erhalten.

Im IR-Spektrum tritt eine Sb—F-Valenzschwingung bei 607/cm auf, die auf das Vorliegen einer unpolaren Form des Fluoridnitrats hinweist. Gegenüber  $\text{SbFCl}_4$

<sup>10)</sup> R. Teranishi und J. C. Decius, J. chem. Physics **21**, 1116 (1953); **22**, 896 (1954).

<sup>11)</sup> K. Dehnicke, J. Weidlein und K. Krogmann, Angew. Chem. **75**, 1110 (1963).

<sup>12)</sup> K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 237 (1961).

(545/cm) ist diese Frequenz kräftig erhöht, was offenbar beim Übergang von den Fluoridchloriden zu den Fluoridnitraten allgemein der Fall zu sein scheint<sup>1)</sup>. Auch die zugehörige Sb—F-Deformationsschwingung wird von 435 auf 468/cm erhöht. Wie beim Antimontrifluoridnitrat beschrieben, gibt es auch beim Monofluoridtetranitrat Anzeichen einer irreversiblen komplexen Umlagerung:



Bei gleichbleibender analytischer Zusammensetzung treten beim Aufbewahren der Substanz drei Banden mit zunehmender Intensität auf: 2365, 920 und 574/cm. Davon kann die Bande bei 920/cm der SbO-Valenzschwingung des komplexen Anions zugeordnet werden (die allerdings mit der N—O-Valenzschwingung koinzidiert), während die beiden anderen Banden Valenz- und Deformationsschwingung des NO<sub>2</sub><sup>⊕</sup>-Kations darstellen. Die NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen der Nitratgruppen sind wieder kräftig in derselben Größenordnung wie beim Trifluoridnitrat aufgespalten.

### 3. AsF<sub>3</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Setzt man Arsenfluoridchlorid, das die Struktur [AsCl<sub>4</sub>]<sup>⊕</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>⊖</sup> besitzt, wie unter 1. und 2. beschrieben, mit überschüssigem Chlornitrat um, so erhält man nach dem Schema von Gleichung (1) das entsprechende Fluoridnitrat [As(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>⊕</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>⊖</sup>. Die blaßgelbe Substanz ist kristallin und sehr hygroskopisch. Für die vorgeschlagene Struktur spricht die Beobachtung, daß nach der Hydrolyse wie im Ausgangsprodukt nur die Hälfte des Arsens analytisch zu bestimmen ist, da das komplexe Anion AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> kinetisch sehr stabil ist. Im IR-Spektrum (Tab. 2) sind die Frequenzen des AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>-Ions wiederzufinden. Die ONO<sub>2</sub>-Gruppen des komplexen Kations sind erwartungsgemäß wieder verdreht und weitgehend homöopolar gebunden, was aus dem mehrfachen Auftreten der NO<sub>2</sub>-Frequenzen und der Lage der N—O-Valenzschwingung hervorgeht. Die thermische Stabilität des Arsenfluoridnitrats ist größer als die der beschriebenen Antimonfluoridnitate. Beim Erwärmen auf etwa 50° im geschlossenen System (Glasrohr) beobachtet man IR-spektroskopisch beträchtliche Änderungen, während die analytische Zusammensetzung gleich bleibt. Nach der Hydrolyse dieses thermisch behandelten Präparats findet man das gesamte Arsen. Im Zusammenhang mit den spektroskopischen Befunden muß auch hier eine Umlagerung stattgefunden haben:



Argumente dafür sind das Auftreten der charakteristischen NO<sub>2</sub><sup>⊕</sup>-Banden bei 2360 und 550/cm, die zusätzliche Absorption bei 850/cm, die der As=O-Valenzschwingung des komplexen Anions angehört, das Entstehen einer weiteren As—F-Deformationsschwingung bei 460/cm und das Verschwinden der Aufspaltungen von NO<sub>2</sub>-Frequenzen der ONO<sub>2</sub>-Gruppe, die, wie oben abgeleitet, nur bei Anwesenheit mehrerer ONO<sub>2</sub>-Gruppen zu beobachten sind. In Tab. 2 sind diese Befunde zusammengestellt.

Die in Gleichung (4) formulierte Umlagerung ist insofern überraschend, als das kinetisch so stabile AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>-Anion dabei zerstört wird. Erleichtert wird das Verständnis dafür, wenn man berücksichtigt, daß es sich streng genommen im festen Zustand

Tab. 2. IR-Spektren der isomeren Verbindungen  
 $[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$  und  $\text{NO}_2^\oplus[\text{AsF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$ 

$[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$					$\text{NO}_2^\oplus[\text{AsF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$				
Sym.	Klasse	Schwin- gungs- typ	cm <sup>-1</sup>	Int.	Sym.	Klasse	Schwin- gungs- typ	cm <sup>-1</sup>	Int.
T <sub>d</sub>	F <sub>2</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{AsO}_4$	360	s	D <sub>3h</sub>	A <sub>u</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{NO}_2^\oplus$	2360	st
						E <sub>u</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2^\oplus$	550	s
						A <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{O}$	360	m
						E	$\delta_{\text{As}}\text{F}$	460	s
O <sub>h</sub>	F <sub>1u</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{AsF}$	389/400	st		A <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{AsF}_3$	584	s
	E	$\nu_{\text{As}}\text{AsF}$	593	s (v)		E	$\nu_{\text{As}}\text{AsF}_3$	707	sst
	F <sub>1u</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{AsF}$	708	sst		A <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{S}=\text{O}$	850	m
						B <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$		
						A <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$		
						B <sub>2</sub>	$\gamma\text{ONO}_2$		
	B <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$	*)			B <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$	*)	
	A <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$				A <sub>1</sub>	$\delta_{\text{As}}\text{NO}_2$		
	B <sub>2</sub>	$\gamma\text{ONO}_2$				B <sub>2</sub>	$\gamma\text{ONO}_2$		
C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	$\nu\text{N}-\text{O}$	915	m-st	C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	$\nu\text{N}-\text{O}$	920	m-st
	A <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{NO}_2$	1255	m-st		A <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{NO}_2$	1307	st
			1305						
	B <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{NO}_2$	1625	st		B <sub>1</sub>	$\nu_{\text{As}}\text{NO}_2$	1663	sst
			1663						

\*) Diese Banden wurden durch As—F-Valenzschwingungen verdeckt.

um einen leicht deformierbaren Oktaeder handelt. Dies geht z. B. aus der im IR-Spektrum für die Symmetrie O<sub>h</sub> inaktiven AsF<sub>6</sub>-Valenzschwingung der Klasse E bei 593/cm hervor, die offenbar wegen einer Symmetriestörung als schwache Absorption zu beobachten ist. Eine solche Symmetriestörung liegt auch im festen KAsF<sub>6</sub> vor, das nach Röntgenstrukturuntersuchungen von 90° abweichende Winkel besitzt<sup>13)</sup>.

#### 4. $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$

Die Umsetzung von SnFCl mit überschüssigem Chlornitrat verläuft nach Gleichung (5):



Ursprünglich war erwartet worden, daß aus SnFCl das Monofluoridtrinitrat SnF(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> entsteht. Der Verlauf der Reaktion (5) wird aber verständlich, wenn man die Struktur von SnFCl berücksichtigt, das nach dem Schwingungsspektrum aus den Baugruppen Sn<sup>2+</sup>, SnCl<sub>3</sub><sup>+</sup> und SnF<sub>3</sub><sup>+</sup> aufgebaut ist<sup>6)</sup>. Da das nebenher entstehende Zinntetranitrat im Vakuum leicht ohne Zersetzung sublimiert werden kann, bleibt als Rückstand reines Zinnfluoridmononitrat. Die Verbindung ist im Vakuum nicht flüchtig, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, kristallin und hygroskopisch. Seine Eigenschaften entsprechen damit etwa denen von SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>11)</sup>. Das IR-Spektrum (Tab. 3) läßt sich unter Zugrundelegen der Symmetrie C<sub>3v</sub> mit tetraedrischer Umgebung des Zinns zuordnen. Besonders hervorzuheben sind die streng einfach auftretenden Frequenzen der ONO<sub>2</sub>-Gruppe (Symmetrie C<sub>2v</sub>), entsprechend der Er-

<sup>13)</sup> R. B. Roof jr., Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 739 (1955); J. A. Ibers, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 967 (1956).

wartung, wonach durch Verdrellung zu deutende Aufspaltungen der  $\text{NO}_2$ -Frequenzen nur bei Anwesenheit mindestens zweier  $\text{ONO}_2$ -Gruppen entstehen können. Ganz analog zu  $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$  verhält sich Zinntrimethylnitrat  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$ <sup>14, 15)</sup>, bei dem ebenfalls keine Aufspaltungen beobachtet werden, während bei  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ <sup>1)</sup> und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{ONO}_2)_2$ <sup>15)</sup> übereinstimmend deutliche Frequenzaufspaltungen der  $\text{ONO}_2$ -Banden auftreten.

In Tab. 3 ist zum Vergleich das Trimethylnitrat des Zinns mit aufgenommen.

Tab. 3. IR-Spektren von  $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$  und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$ <sup>14, 15)</sup>

Sym.	Klasse	$\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$ Schwingungstyp	$\text{cm}^{-1}$	Int.	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$ Schwingungstyp	$\text{cm}^{-1}$	Int.
$\text{C}_{3v}$	$\text{A}_1$	$\delta_s \text{SnF}_3$	{ 285 }	m			
	E	$\delta_{as} \text{SnF}_3$	{ 305 }				
	$\text{A}_1$	$\nu \text{Sn}-\text{O}$	330	m			
	$\text{A}_1$	$\nu_s \text{SnF}_3$	555	st	$\nu_s \text{SnC}_3$	520	s
	E	$\nu_{as} \text{SnF}_3$	608	st	$\nu_{as} \text{SnC}_3$	557	st
$\text{C}_{2v}$	$\text{B}_1$	$\delta_{as} \text{NO}_2$	685	ss			
	$\text{A}_1$	$\delta_s \text{NO}_2$	735	s			
	$\text{B}_2$	$\gamma \text{ONO}_2$	780	m			
	$\text{A}_1$	$\nu \text{N}-\text{O}$	965	st		1031	st
	$\text{A}_1$	$\nu_s \text{NO}_2$	1287	ss		1268	st
	$\text{B}_1$	$\nu_{as} \text{NO}_2$	1555	ss		1488	ss

Herrn Prof. Dr. J. Goubeau danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Gerät dankbar.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21. Die Proben wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluß in Nujol verrieben.

1.  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ : Auf frisch dest.  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  kondensierte man bei  $-78^\circ$  überschüss.  $\text{N}_2\text{O}_5$  und anschließend die äquiv. Menge  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Im Laufe von etwa  $1-1\frac{1}{2}$  Tagen läßt man die Temperatur langsam bis  $20^\circ$  ansteigen. Das unumgesetzte Chlornitrat destilliert dabei unter Zersetzung ab. Sind keine flüssigen Anteile mehr zugegen, so zieht man die letzten Spuren der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte  $\text{ClNO}_3$  und evtl.  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei Raumtemperatur i. Hochvak. ab. Ist der schwach gelb gefärbte Rückstand noch chloridhaltig, so kann nochmals mit Chlornitrat umgesetzt werden. Ausb., bez. auf  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ , quantitativ. Analysen: Antimon jodometrisch nach Reduktion von  $\text{Sb}^V$  zu  $\text{Sb}^{III}$  mit  $\text{SO}_2$ . Fluorid konduktometrisch mit Thoriumnitratlösung.

$\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$  (302.8) Ber. Sb 40.22 F 18.58 Gef. Sb 42.2 F 19.9

2.  $\text{NO}_2^\oplus[\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$ : Das unter 1. beschriebene  $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$  wandelt sich beim Erwärmen im geschlossenen Röhrchen auf  $40-50^\circ$  innerhalb von 4–5 Stdn. fast vollständig in das polare Produkt  $\text{NO}_2^\oplus[\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$  um. Geringe Spuren eventuell entstandenen  $\text{NO}_2$ -Gases werden i. Hochvak. abgezogen.

$\text{NO}_2[\text{SbF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]$  (302.8) Ber. Sb 40.22 F 18.58 Gef. Sb 42.5 F 20.1

<sup>14)</sup> R. Okawaka, B. J. Hathaway und D. E. Webster, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 13.

<sup>15)</sup> C. C. Addison, W. B. Simpson und A. Walker, J. chem. Soc. [London] 1964, 2360.

3.  $SbF(ONO_2)_4$ : Fein pulverisiertes, frisch sublimiertes  $[SbCl_4]^+F^-$  wird wie unter 1. mit *Chlornitrat* behandelt. Das blaßgelbe Produkt zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur über das Zwischenprodukt  $NO_2^+[SbFO(ONO_2)_3]^-$  unter Abspaltung erheblicher Mengen  $NO_2$ , so daß keine analysenreine Substanz erhalten werden konnte. Ausb. quantitativ, bez. auf  $[SbCl_4]^+F^-$ . Analysen: wie unter 1. beschrieben.

$SbF(ONO_2)_4$  (388.8) Ber. Sb 31.22 F 4.89 Gef. Sb 32.7 F 6.4

4.  $[As(ONO_2)_4]^+[AsF_6]^-$ : Aus  $AsCl_3$  und  $ClF$  gewonnenes  $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$  wird nach sorgfältigem Pulverisieren unter strengem Feuchtigkeitsausschluß, wie unter 1. beschrieben, mit überschüss.  $ClONO_2$  behandelt. Die letzten Spuren von *Chlornitrat* und  $N_2O_5$  entfernt man wieder i. Hochvak. Ausb. quantitativ, bez. auf  $AsCl_4AsF_6$ . Analysen: Arsen als  $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$  nach alkalischer Hydrolyse; Fluorid, wie unter 1. beschrieben.

$[As(ONO_2)_4][AsF_6]$  (255.9) Ber. As 29.27 F 22.27 Gef.  $\frac{1}{2}As$  14.8  $\frac{1}{2}F$  11.4

5.  $NO_2^+[AsF_3O(ONO_2)]^-$ : Beim Erwärmen des nach 4. hergestellten *Arsenfluoridnitrats* auf  $50-60^\circ$  im geschlossenen Röhrchen entsteht innerhalb von 5–6 Stdn. ohne merkliche Zersetzung das polare  $NO_2^+[AsF_3O(ONO_2)]^-$ . Analysen: Arsen und Fluorid, wie unter 4. beschrieben.

$NO_2[AsF_3O(ONO_2)]$  (255.9) Ber. As 29.27 F 22.27 Gef. As 30.7 F 23.0

6.  $SnF_3(ONO_2)$ : *SnFCl* wird, wie unter 1. beschrieben, 2–3 mal mit  $ClNO_3$  behandelt. Ist das resultierende Reaktionsgemisch völlig chloridfrei, dann wird das bei der Umsetzung mit entstehende Zinntetranitrat vorsichtig bei  $35-40^\circ$  aus dem Gemisch i. Hochvak. heraussublimiert. Um eine Kontrolle für das Maß der Sublimation zu haben, macht man nach etwa 1–2 Stdn. Sn-Analysen. Hat man den ber. Zinn-Wert für  $SnF_3(ONO_2)$  annähernd erreicht, so erhitzt man noch etwa 1 Stde. i. Hochvak. Analysen: Zinn gravimetrisch als  $SnO_2$ , Fluorid wie unter 1.

$SnF_3(ONO_2)$  (237.7) Ber. Sn 49.94 F 24.04 Gef. Sn 51.1 F 23.5

[132/65]