

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 $SbFCl_4$, SbF_3Cl_2 , $[AsCl_4]^\oplus[AsF_6]^\ominus$ und $SnClF$ entstehen in glatter Reaktion die als Ausgangsstoffe zur Präparierung von Oxidfluoriden wichtigen Fluoridnitrate $SbF(ONO_2)_4$, $SbF_3(ONO_2)_2$, $[As(ONO_2)_4]^\oplus[AsF_6]^\ominus$ und $SnF_3(ONO_2)$. 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 verdrillte 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 SnF_2O aus $SnF_2(ONO_2)_2$ war das kürzlich ausführlich geschildert worden¹⁾. Da man nach Schmeißer und Brändle²⁾ Schwermetallchloride mit überschüssigem Chlornitrat zu wasserfreien Nitraten umsetzen kann, Fluoride aus Elektronegativitätsgründen aber nicht mit $ClONO_2$ 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 SbF_3Cl_2 ³⁾, $SbFCl_4$ ⁴⁾ und $[AsCl_4]^\oplus[AsF_6]^\ominus$ ⁵⁾ bereits berichtet worden, während die Struktur von $SnFCl$ kürzlich von Kriegsmann und Keßler⁶⁾ beschrieben wurde.

1. $SbF_3(ONO_2)_2$

Setzt man SbF_3Cl_2 mit einem geringen Überschuß an Chlornitrat um, so erhält man in quantitativer Reaktion nach dem Schema von Gleichung (1) Antimon-trifluoriddinitrat. Zweckmäßig kondensiert man auf vorgelegtes SbF_3Cl_2 zunächst

¹⁾ K. Dehnicke, Chem. Ber. **98**, 280 (1965).

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

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

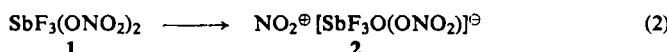
⁴⁾ K. Dehnicke und J. Weidlein, Chem. Ber. **98**, 1087 (1965).

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

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

N_2O_5 auf und anschließend bei einer Kühlbadtemperatur von -78° die äquivalente Menge Cl_2O . Dann läßt man langsam aufwärmen, wobei sich das für die Reaktion erforderliche Chlornitrat bildet⁷⁾.

$\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ 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 NO_2 ab. Erwärmst 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 Bi-pyramide besetzen. Dafür sprechen Zahl und Lage der beiden zu beobachtenden SbF_3 -Schwingungen, die ganz analog gefunden werden wie im Ausgangsprodukt SbF_3Cl_2 ³⁾. Form 1 hat danach die Symmetrie D_{3h} . Die für diese Symmetrie zu erwartende asymmetrische 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 SnO_4 -Valenzschwingung (Klasse F_2) des Zinntetranitrats bei $319/\text{cm}$ absorbiert und die Verhältnisse dort durch das Ramanspektrum abgesichert sind⁸⁾. Weitere Schwingungen sind für das Grundgerüst mit CsBr -Optik nicht zu beobachten. Die Zuordnungen der ONO_2 -Gruppen (Symmetrie C_{2v}) werden zweckmäßig von denen des Grundgerüsts abgetrennt. Nach Nyholm und Mitarbb.⁹⁾ stellt die Lage der symmetrischen N—O-Valenzschwingung ein Maß für den Anteil an homöopolarer Bindung der ONO_2 -Gruppe dar. Im Nitrat-Ion liegt diese Schwingung (A_1) bei $1050/\text{cm}$, in homöopolaren 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 wird¹⁰⁾. Auffälligstes Kennzeichen beim Vergleich der 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 Zr⁸⁾ sowie bei $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ beobachtet und ihn dort als einen Verdrillungseffekt der starren NO_2 -Gruppen gedeutet. Logischerweise kann ein solcher Effekt nicht in der Form 2 auftreten, da hier nur eine 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 ONO_2 -Gruppe enthält.

⁷⁾ M. Schmeißer, W. Fink und K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 (1957).

⁸⁾ J. Weidlein, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

⁹⁾ 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	Schwingungstyp	cm^{-1}	Int.	Sym.	Klasse	Schwingungstyp	cm^{-1}	Int.	
$\text{D}_{3\text{h}}$	E'	$\nu_{\text{as}}\text{SbF}_3$	625	m	$\text{C}_{3\text{v}}$	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	A_{u}	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2^\oplus$	2365	sst
	E'	$\delta_{\text{as}}\text{SbF}_3$	455	m		E_{u}	$\delta_{\text{as}}\text{NO}_2^\oplus$	570	Sch s	
	$\text{A}_{2''}$	$\nu_{\text{as}}\text{SbO}_2$	298	m		A_1	$\nu\text{Sb}=\text{O}$	830	m	
	B_1	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	{ 1668 1600 }			E	$\nu_{\text{as}}\text{SbF}_3$	630	m	
	A_1	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	{ 1358 1309 }			E	$\delta_{\text{as}}\text{SbF}_3$	448	m	
	B_1	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	{ 1670 1590 }			A_1	$\nu\text{Sb}=\text{O}$	298	m	
$\text{C}_{2\text{v}}$	A_1	$\nu\text{N}-\text{O}$	940	m-st	$\text{C}_{2\text{v}}$	B_1	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	{ 1295 1295 }		
	B_2	γONO_2	780	m-s		A_1	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1295	sst	
	A_1	$\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$	720	m-s		B_2	γONO_2	787	m-st	
	B_1	$\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$	680	ss		A_1	$\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$	725	m	
						B_1	$\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$	685	ss	

Die ionische Form 2 des Antimonfluoridnitrats erfordert für das NO_2^\oplus -Kation die Symmetrie $\text{D}_{\infty\text{h}}$. Die beiden dafür im IR-Spektrum aktiven Schwingungen sind die asymmetrische Valenzschwingung bei 2365/cm und die asymmetrische Deformation bei 570/cm. Im kristallinen N_2O_5 , dem die Struktur $\text{NO}_2^\oplus\text{NO}_3^\ominus$ zukommt¹⁰⁾, 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 $\text{C}_{3\text{v}}$ 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 $\text{Sb}=\text{O}$ -Valenzschwingung, die bei 830/cm im Umlagerungsprodukt als neue Bande auftritt. Sie hat nach der Frequenzlage einen merklichen Doppelbindungsanteil. Vergleichbare $\text{Sb}=\text{O}$ -Valenzschwingungen liegen im Oxidfluorid¹¹⁾ SbF_3O (835/cm) und im Oxidchlorid (809/cm) vor¹²⁾.

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

Wie bei $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ erhält man durch einmalige Umsetzung von SbFCl_4 mit überschüssigem Chlornitrat Antimonfluoridtetrานitrat, $\text{SbF}(\text{ONO}_2)_4$. 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 SbFCl_4

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

11) K. Dehnicke, J. Weidlein und K. Krogmann, Angew. Chem. 75, 1110 (1963).

12) 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 scheint¹⁾. Auch die zugehörige Sb—F-Deformationsschwingung wird von 435 auf 468/cm erhöht. Wie beim Antimontrifluoriddinitrat beschrieben, gibt es auch beim Monofluorid-tetranitrat 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_2^\oplus -Kations darstellen. Die NO_2 -Valenzschwingungen der Nitratgruppen sind wieder kräftig in derselben Größenordnung wie beim Trifluoriddinitrat aufgespalten.

3. $\text{AsF}_3(\text{ONO}_2)_2$

Setzt man Arsenfluoridchlorid, das die Struktur $[\text{AsCl}_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$ besitzt, wie unter 1. und 2. beschrieben, mit überschüssigem Chlornitrat um, so erhält man nach dem Schema von Gleichung (1) das entsprechende Fluoridnitrat $[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\oplus[\text{AsF}_6]^\ominus$. 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_6^\ominus kinetisch sehr stabil ist. Im IR-Spektrum (Tab. 2) sind die Frequenzen des AsF_6^\ominus -Ions wiederzufinden. Die ONO_2 -Gruppen des komplexen Kations sind erwartungsgemäß wieder verdrillt und weitgehend homöopolar gebunden, was aus dem mehrfachen Auftreten der NO_2 -Frequenzen und der Lage der N—O-Valenzschwingung hervorgeht. Die thermische Stabilität des Arsenfluoridnitrats ist größer als die der beschriebenen Antimonfluoridniträte. 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_2^\oplus -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_2 -Frequenzen der ONO_2 -Gruppe, die, wie oben abgeleitet, nur bei Anwesenheit mehrerer ONO_2 -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_6^\ominus -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
 $[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\ominus[\text{AsF}_6]^\ominus$ und $\text{NO}_2^\oplus[\text{AsF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$

$[\text{As}(\text{ONO}_2)_4]^\ominus[\text{AsF}_6]^\ominus$					$\text{NO}_2^\oplus[\text{AsF}_3\text{O}(\text{ONO}_2)]^\ominus$				
Sym.	Klasse	Schwin-	cm ⁻¹	Int.	Sym.	Klasse	Schwin-	cm ⁻¹	Int.
		gungs-					gungs-		
T _d	F ₂	$\nu_{\text{as}}\text{AsO}_4$	360	s	D _{ooh}	A _u E _u	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2^\ominus$ $\delta_{\text{as}}\text{NO}_2^\oplus$	2360 550	st s
O _h	F _{1u}	$\delta_{\text{as}}\text{AsF}$	389/400	st		A ₁	ν_{AsO}	360	m
	E	$\nu_{\text{s}}\text{AsF}$	593	s (v)		E	δ_{AsF}	460	s
	F _{1u}	$\nu_{\text{as}}\text{AsF}$	708	sst	C _{3v}	A ₁	$\nu_{\text{s}}\text{AsF}_3$	584	s
	B ₁	$\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$	*)			E	$\nu_{\text{as}}\text{AsF}_3$	707	sst
	A ₁	$\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$				A ₁	$\nu_{\text{As}}=\text{O}$	850	m
	B ₂	γONO_2				B ₁	$\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$		
C _{2v}	A ₁	$\nu\text{N}-\text{O}$	915	m-st	C _{2v}	A ₁	$\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$	*)	
	A ₁	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1255 1305	m-st		A ₁	γONO_2		
	B ₁	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1625 1663	st		B ₁	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	920 1307	m-st st
								1663	sst

*) 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_h inaktiven AsF₆-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 KAsF₆ vor, das nach Röntgenstrukturuntersuchungen von 90° abweichende Winkel besitzt¹³⁾.

4. SnF₃(ONO₂)

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



Ursprünglich war erwartet worden, daß aus SnFCl das Monofluoridtrinitrat SnF(ONO₂)₃ entsteht. Der Verlauf der Reaktion (5) wird aber verständlich, wenn man die Struktur von SnFCl berücksichtigt, das nach dem Schwingungsspektrum aus den Baugruppen Sn²⁺, SnCl₃[⊖] und SnF₃[⊖] aufgebaut ist⁶⁾. Da das nebenher entstehende Zinntetranitrat im Vakuum leicht ohne Zersetzung sublimiert werden kann, bleibt als Rückstand reines Zinnoxidmononitrat. Die Verbindung ist im Vakuum nicht flüchtig, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, kristallin und hygroskopisch. Seine Eigenschaften entsprechen damit etwa denen von SnF₂(ONO₂)₂¹⁾. Das IR-Spektrum (Tab. 3) läßt sich unter Zugrundelegen der Symmetrie C_{3v} mit tetraedrischer Umgebung des Zinns zuordnen. Besonders hervorzuheben sind die streng einfach auftretenden Frequenzen der ONO₂-Gruppe (Symmetrie C_{2v}) entsprechend der Er-

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

wartung, wonach durch Verdrillung zu deutende Aufspaltungen der NO_2 -Frequenzen nur bei Anwesenheit mindestens zweier ONO_2 -Gruppen entstehen können. Ganz analog zu $\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$ verhält sich Zinntrimethylnitrat $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$ ^{14, 15)}, bei dem ebenfalls keine Aufspaltungen beobachtet werden, während bei $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ ¹⁴⁾ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{ONO}_2)_2$ ¹⁵⁾ übereinstimmend deutliche Frequenzaufspaltungen der 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 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$ ^{14, 15)}

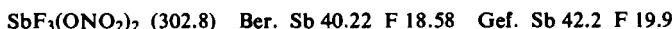
Sym.	Klasse	$\text{SnF}_3(\text{ONO}_2)$		Int.	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{ONO}_2)$		Int.
		Schwingungstyp	cm^{-1}		Schwingungstyp	cm^{-1}	
C_{3v}	A ₁	$\delta_s \text{SnF}_3$	{ 285 } 305 }	m	$\nu_s \text{SnC}_3$	520	s
	E	$\delta_{as} \text{SnF}_3$					
	A ₁	$\nu \text{Sn} - \text{O}$	330	m			
	A ₁	$\nu_s \text{SnF}_3$	555	st			
	E	$\nu_{as} \text{SnF}_3$	608	st	$\nu_{as} \text{SnC}_3$	557	st
C_{2v}	B ₁	$\delta_{as} \text{NO}_2$	685	ss	$\nu \text{N} - \text{O}$	1031	st
	A ₁	$\delta_s \text{NO}_2$	735	s			
	B ₂	γONO_2	780	m			
	A ₁	$\nu \text{N} - \text{O}$	965	st	$\nu_s \text{NO}_2$	1268	st
	A ₁	$\nu_s \text{NO}_2$	1287	sst			
	B ₁	$\nu_{as} \text{NO}_2$	1555	sst		1488	sst

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 Feuchtigkeitsausschluß in Nujol verrieben.

1. $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$: Auf frisch dest. SbF_3Cl_2 kondensierte man bei -78° überschüss. N_2O_5 und anschließend die äquiv. Menge Cl_2O . Im Laufe von etwa $1-1\frac{1}{2}$ Tagen lässt man die Temperatur langsam bis 20° ansteigen. Das umumgesetzte Chlornitrat destilliert dabei unter Zersetzung ab. Sind keine flüssigen Anteile mehr zugegen, so zieht man die letzten Spuren der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte ClNO_3 und evtl. N_2O_5 bei Raumtemperatur i. Hochvak. ab. Ist der schwach gelb gefärbte Rückstand noch chloridhaltig, so kann noehmals mit Chlornitrat umgesetzt werden. Ausb., bez. auf SbF_3Cl_2 , quantitativ. Analysen: Antimon jodometrisch nach Reduktion von Sb^V zu Sb^{III} mit SO_2 . Fluorid konduktometrisch mit Thoriumnitratlösung.



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 NO_2 -Gases werden i. Hochvak. abgezogen.



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

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

3. $SbF(ONO_2)_4$: Fein pulverisiertes, frisch sublimiertes $[SbCl_4]^\oplus F^\ominus$ wird wie unter 1. mit *Chlornitrat* behandelt. Das blaßgelbe Produkt zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur über das Zwischenprodukt $NO_2^\oplus [SbFO(ONO_2)_3]^\ominus$ unter Abspaltung erheblicher Mengen NO_2 , so daß keine analysenreine Substanz erhalten werden konnte. Ausb. quantitativ, bez. auf $[SbCl_4]^\oplus F^\ominus$. 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. $[As(ONO_2)_4]^\oplus [AsF_6]^\ominus$: Aus $AsCl_3$ und ClF gewonnenes $[AsCl_4]^\oplus [AsF_6]^\ominus$ 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. $NO_2^\oplus [AsF_3O(ONO_2)]^\ominus$: Beim Erwärmen des nach 4. hergestellten *Arsenfluoridnitrats* auf 50–60° im geschlossenen Röhrchen entsteht innerhalb von 5–6 Std. ohne merkliche Zersetzung das polare $NO_2^\oplus [AsF_3O(ONO_2)]^\ominus$. 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. $SnF_3(ONO_2)$: $SnFCI$ wird, wie unter 1. beschrieben, 2–3 mal mit $ClONO_3$ behandelt. Ist das resultierende Reaktionsgemisch völlig chloridfrei, dann wird das bei der Umsetzung mit entstehendem Zinntetranitrat vorsichtig bei 35–40° aus dem Gemisch i. Hochvak. heraus-sublimiert. Um eine Kontrolle für das Maß der Sublimation zu haben, macht man nach etwa 1–2 Std. 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]