

10. Otto Ruff und Hugo Graf: Ueber das Arsenpentafluorid.

[Aus dem anorgan. u. elektrochem. Laborat. der techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingeg. am 18. December 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Fischer.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Darstellung und Eigenschaften der Fluoride haben wir nunmehr auch das Arsenpentafluorid gewonnen und zwar durch Umsetzung von Arsen trifluorid mit Brom und Antimonpentafluorid.

Anzeichen für dessen Existenz hat schon Moissan¹⁾ beobachtet und zwar bei der Einwirkung von freiem Fluor auf Arsen trifluorid. Wir fanden dessen diesbezügliche Angaben bestätigt, führten die Versuche aber auch so aus, dass wir statt des flüssigen Arsen trifluorids nur dessen Dämpfe verwandten. Das Reactionsproduct aus beiden Substanzen wurde, weil offenbar sehr leicht flüchtig, in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage condensirt; es bestand aus einer bei gewöhnlicher Temperatur weit stärker als reines Arsen trifluorid dampfenden Flüssigkeit, welche neben 5-werthigem Arsen auch noch 3-werthiges enthielt (s. u.). Die grossen apparativen Schwierigkeiten, denen wir beim Arbeiten mit freiem Fluor damals begegneten, liessen uns weitere Versuche in derselben Richtung als wenig aussichtsreich erscheinen und wurden seitdem nicht wieder aufgenommen.

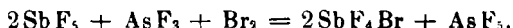
Aber auch mancherlei andere Versuche führten nicht zum Ziele, wie z. B. die Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Arsen trifluorid und wasserfreier Flusssäure, oder diejenige von Antimon trifluorid und Brom auf Arsen trifluorid.

Inzwischen haben wir in dem Antimonpentafluorid eine Substanz kennen gelernt, welche, wie wir noch ausführlich zeigen werden, an Reactionsfähigkeit fast alle anderen Fluoride übertrifft und dabei doch relativ leicht zugänglich ist.

Bringt man 1 Mol Antimonpentafluorid mit $\frac{1}{2}$ —1 Mol Arsen trifluorid zusammen, so erfolgt unter Erwärmung eine Umsetzung, welche unterhalb $+30^{\circ}$ zur Ausscheidung einer schön krystallisirten, weissen Substanz führt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist; auf keinen Fall bildet sich dabei freies Arsenpentafluorid. Giebt man aber zu einer solchen Mischung Brom, so entsteigen ihr dicke, weisse Dämpfe, ähnlich denjenigen, welche Schwefeltrioxyd an der Luft bildet, während die zurückbleibende Masse völlig erstarrt; diese Dämpfe verdanken ihre Bildung der Reaction gasförmig entweichenden Arsenpentafluorids mit dem Wasserdampf der Luft. Das Arsenpenta-

¹⁾ Moissan, Le Fluor, p. 136.

fluorid entsteht, wie aus der Untersuchung der Reactionsproducte hervorgeht, aus den bei der Umsetzung beteiligten Stoffen nach folgendem Mengenverhältniss:



Ob das Antimonbromfluorid obiger Gleichung eine einfache Verbindung ist, oder ob ihm ein Gemisch oder eine Doppelverbindung zu Grunde liegt, ist nicht untersucht worden.

Mehr Arsen trifluorid und Brom, als obiger Gleichung entsprechen, lassen sich auf 2 Mol. Antimonpentafluorid nicht umsetzen. Der Ueberschuss bleibt an der Reaction unbetheiligt und lässt sich nach deren Ablauf aus dem Reactionsrückstand unverändert wieder abdestilliren.

Die Darstellung des Arsenpentafluorids

wird am besten in einer mit ansteigendem Rückflusskühler verbundenen Retorte (Fractionskolben etc.) von 50—100 ccm Inhalt ausgeführt; an den Rückflusskühler schliesst sich eine Vorlage an, von der Form wie Fig. A (s. diese Berichte 38, 57 [1905]), wenn sie aus Platin ist, — aber ohne Hähne und mit der übrigen Apparatur verschmolzen, wenn sie aus Glas ist. Am besten ist es natürlich, wenn sich alle Theile obiger Apparatur unter ausschliesslicher Verwendung von Platin zusammenbauen lassen, wobei die einzelnen Theile mit Schwefel an einander gedichtet werden können. Steht solches nicht zur Verfügung, so können Glasgefässe Verwendung finden. In letzterem Falle müssen alle Theile der Apparatur vor der Beschickung mit dem Reactionsgemisch durch sorgfältiges Zusammenschmelzen verbunden und durch Evacuiren, Erhitzen und Stehenlassen hinter einer Phosphorpentoxydvorlage getrocknet werden. Nach der Beschickung der Retorte ist auch diese durch Zuschmelzen zu verschliessen.

Glashähne, Stopfen aus Paraffin und Gummi können nicht Verwendung finden, da die Gegenwart der geringsten Mengen organischer Substanz (Fett) Veranlassung zur Bildung von Flusssäure giebt.

In die Retorte kommen unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit $\frac{2}{10}$ Mol gekühltes Antimonpentafluorid und $\frac{1}{10}$ Mol gekühltes Arsen trifluorid; dann wird die Mischung auf -20° abgekühlt und mit $\frac{2}{10} + \frac{1}{20} = \frac{1}{4}$ Mol gekühltem Brom versetzt. Während die Vorlage nun durch flüssige Luft gekühlt wird, lässt man die Retorte allmählich Zimmertemperatur annehmen und erhitzt sie schliesslich noch für etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade auf 55° . Nach dieser Zeit befindet sich in der Vorlage ziemlich die theoretische Menge des nach obiger Gleichung zu erwartenden Arsenpentafluorids, daneben aber

auch 1—3 g Brom¹⁾. Um es von Letzterem zu trennen, muss es fractionirt werden. Zu dem Zweck trennt man die Vorlage von dem Apparat und verbindet sie mit einer zweiten ähnlichen Vorlage, welche ebenfalls zuvor völlig getrocknet wurde, durch Andichten mit Schwefel. Nun wird die erste Vorlage aus der flüssigen Luft herausgenommen und die zweite in der flüssigen Luft gekühlt²⁾. Die Destillation des Arsenpentafluorids in die neue Vorlage beginnt alsbald und ist beendet, wenn die erste Zimmertemperatur angenommen hat, während das Brom in der alten Vorlage fast vollständig zurückbleibt. Um die letzten Reste des Letzteren zu entfernen, muss das Gas nochmals destillirt werden, diesmal jedoch so, dass die erste Vorlage nur bis auf etwa -40° erwärmt wird.

Eigenschaften.

Das Arsenpentafluorid ist ein farbloses Gas, welches sich bei -53° zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit verdichtet und bei -80° zu einer fast weissen Masse erstarrt. Die Bestimmung des Siedepunktes (-53° , 760 mm Druck) führten wir in derselben Weise aus, wie wir dies beim Siliciumfluoroform (diese Berichte 38, 58 [1905]) beschrieben haben. Das Gas löst sich klar in Wasser und Alkalilösungen unter starker Wärmeentwicklung. Die grosse Begierde des Gases, sich mit Wasser zu verbinden, giebt sich auch schon darin kund, dass es, an die Luft tretend, dichte, weisse Wolken bildet, ähnlich wie Schwefeltrioxyd. Da diese selbe Erscheinung auch das Reactionsproduct von Arsen trifluoriddämpfen mit Fluor zeigt, so ist die Bildung von Arsenpentafluorid bei der Reaction auch dieser beiden Stoffe erwiesen.

Arsenpentafluorid greift völlig trocknes Glas in der Kälte nicht an. Es genügen aber die geringsten Mengen Feuchtigkeit oder Fluorwasserstoff, um eine lebhaftere Reaction einzuleiten. Beim Erhitzen reagirt auch trocknes Glas mit dem Gas unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und unter Abscheidung eines weissen, flüchtigen Körpers, der offenbar aus Arsenpentoxyd besteht.

¹⁾ Der in der Retorte verbleibende braune Rückstand enthält den Rest des Broms: dasselbe destillirt beim Erhitzen schon unter 100° ab und in der Retorte behält man dann ein Gemisch oder eine Verbindung von Antimontrifluorid und Pentafluorid, welches sich erst oberhalb 380° verflüchtigt (siehe diese Berichte 37, 679 [1904]).

²⁾ Hat man in Glasgefässen gearbeitet, so kühlt man, um das event. gebildete Siliciumtetrafluorid zu entfernen, statt mit flüssiger Luft, besser mit einer Alkohol- oder Aether-Kohlensäuremischung.

Elementares Silicium reagirt in der Kälte nicht, bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Arsen und Bildung von Siliciumtetrafluorid.

Schwefel und Arsenpentafluorid wirken langsam in der Kälte auf einander ein, indem sich der Schwefel erst orange, schliesslich schwarz färbt und dabei eine klebrige Masse bildet. Dieselbe riecht intensiv nach Schwefel-Chlorür oder -Bromür, verliert aber diesen Geruch sehr rasch, wenn sie an die Luft kommt, wobei gleichzeitig das klebrig-schwarze Product wieder rein gelb und trocken krystallinisch wird. Der zurückbleibende Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff völlig löslich. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der an der Luft sich verflüchtigende Körper aus einem Schwefelfluorür besteht.

Trockner Phosphor wird selbst beim Erwärmen nur wenig verändert; unter den abziehenden Gasen findet sich Phosphortrifluorid.

Jod reagirt mit Arsenpentafluorid leicht und in der Kälte.

Metalle: Kupfer wird in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen färbt es sich schwarz.

Zink, Eisen und Wismuth färben sich, wenn in dem Gase erhitzt, ebenfalls dunkel, offenbar in Folge Abscheidens von Arsen und Bildung von Fluoriden; besonders lebhaft reagiren bei stärkerem Erhitzen Blei und Quecksilber, und man beobachtet dann hinter den Metallen das Auftreten von schwarzen Beschlägen aus Arsen.

Wolfram zeigt keine Reaction.

In flüssigem Arsentrifluorid löst sich das Pentafluorid unter geringer Wärmeentwicklung; doch lässt es sich durch Erwärmen aus demselben leicht wieder austreiben.

Mit organischen Substanzen giebt es meist lebhaftere Reactionen. Aether, Alkohol und Benzol absorbiren das Gas unter Wärmeentwicklung. Terpentindämpfe bilden damit braunschwarze Russwolken. Trocknes Papier und Zucker werden von Arsenpentafluorid nicht verändert, die feuchten Substanzen dagegen werden rasch verkohlt. Paraffin und Wachs sind etwas widerstandsfähiger, werden allmählich aber gleichfalls unter Schwärzung angegriffen.

Dichtebestimmungen

an unserem neuen Gase wurden nur mit solchen Proben ausgeführt, welche ausschliesslich in Platinapparaten dargestellt und gereinigt worden waren. Die Bestimmungen selbst wurden in der von uns früher beschriebenen Anordnung (diese Berichte 38, 57 [1905]) ausgeführt, mit dem Unterschied, dass sich statt der Quecksilberluftpumpe hinter C ein mit Kohle gefüllter Glasbehälter befand, wie Dewar ihn zur Erzeugung hoher Vacua in mit Luft gefüllten Gefässen empfohlen

hat¹⁾, und dem weiteren, dass an Stelle des mit Hähnen versehenen Glasgefäßes *A* ein ebensolches aus Platin trat, während der Kolben *B* ohne zwischengeschalteten Hahn direct angeschmolzen und vor der eigentlichen Bestimmung durch Erhitzen, Evacuiren und Stehenlassen hinter einer Phosphorpenoxydvorlage sorgfältig getrocknet wurde. Im übrigen entsprach unsere Arbeitsweise mit nur geringfügigen Abänderungen der früher beschriebenen. Es ergab sich so die Dichte unseres neuen Gases in drei verschiedenen Versuchen zu

172.3, 173 und 172.5,

wenn dieselbe auf Sauerstoff = 32 bezogen wurde, und zu

5.952, 5.976 und 5.966,

bezogen auf Luft. Das der Formel AsF_5 entsprechende Molekulargewicht wäre 170.25 und die auf Luft bezogene theoretische Dichte 5.881.

Analyse.

Das Gas wurde in bekannter Weise in Glaskugeln eingeführt, darauf zur Wägung gebracht und dann in verdünnter Natronlauge gelöst.

Die Bestimmung des 5-werthigen Arsens neben dem Fluor machte einige Schwierigkeiten, indem die meisten der sonst üblichen Methoden hierbei versagten. Sie gelang schliesslich durch Reduction und Destillation der Arsenpentafluoridlösung im Schwefelwasserstoff-Salzsäure-Strom nach der von Piloty und Stock angegebenen Methode²⁾ und durch Fällung der Fluorwasserstoffsäure in dem Filtrat vom Arsentrisulfid nach vorhergehendem Entfernen der gelösten Kieselsäure durch Ammoniumcarbonat mit Calciumchlorid.

0.08534 g Gas: 0.0787 g As_2S_5 . — 0.08463 g Gas: 0.0765 g As_2S_5 ,
0.0961 g CaF_2 .

AsF_5 . Ber. As 44.05, F 55.95.
Gef. • 44.62, 43.74, » 55.40.

Hrn. Dr. Heller sagen wir für seine Unterstützung bei dieser Arbeit unseren besten Dank.

¹⁾ Proceedings Royal Soc. 74, 127 [1904]. Ann. d. Chim. et Phys. 3, 5 [1904]. Am. Journ. of Science 15, 290, 300. Dem Kohlebehälter giebt man vortheilhaft die von Losanitsch und Wohl (diese Berichte 38, 4149 [1905]) beschriebene Form.

²⁾ Diese Berichte 30, 1649 [1897]. Das gefällte Arsenpentasulfid wurde mit Schwefelkohlenstoff bis zur Gewichtsconstanz gewaschen.