

FRITZ SEEL¹⁾, WALTER BIRNKRAUT und DIETMAR WERNER²⁾

Über Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg,
dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

(Eingegangen am 6. November 1961)

Durch Umsetzen von Nitrosylfluorid, -chlorid, -bromid und bestimmter Additionsverbindungen der Nitrosylhalogenide (wie z. B. $(\text{NOF})_2\text{SiF}_4$ oder $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$), sowie von Distickstofftetroxyd mit flüssigem Fluorwasserstoff entstehen unzerstört destillierbare, ungewöhnlich beständige Verbindungen von Nitrosylfluorid mit Fluorwasserstoff $\text{NOF}(\text{HF})_3$ (Sdp. $94^\circ/735$ Torr) und $\text{NOF}(\text{HF})_6$ (Sdp. $68^\circ/735$ Torr). Insbesondere das Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid ist ein neues wertvolles Reagens der Fluorchemie, das mit vielen Elementen und Verbindungen zu präparativ interessanten Fluorverbindungen reagiert. Die Abhandlung berichtet über den gegenwärtigen Stand unserer Untersuchungen³⁾.

Vor einigen Jahren beobachteten der eine von uns und L. RIEHL⁴⁾, daß die in allen Mengenverhältnissen homogene, flüssige Mischung von Fluorwasserstoff und Schwefeldioxyd beim Eintragen von Alkalimetallnitriten intensiv rotviolett bis blauviolett wird. Die farbige Lösung gab beim Eindampfen Stickoxyd ab und verlor dabei ihre Farbe. So wäre uns das Rätsel des „violetten Fluorwasserstoffs“ wohl lange unbekannt geblieben, wenn wir nicht die Möglichkeit gehabt hätten, es auf Grund eigener Erfahrungen auf dem Gebiete der Stickstoffchemie zu lösen: Der violette Fluorwasserstoff zeigte die gleiche Thermochromieerscheinung wie die „blaue“ oder „violette Schwefelsäure“, welche beim Bleikammerverfahren entsteht, wenn es an Wasser und Sauerstoff mangelt. Durch Versuche mit völlig wasserfreien Lösungen von Nitrosylsalzen, wie $\text{NO}^\oplus\text{AlCl}_4^\ominus$ und $\text{NO}^\oplus\text{SbCl}_6^\ominus$, in flüssigem Schwefeldioxyd konnte in sehr überzeugender Weise gezeigt werden, daß der Farbwechsel von Violett-blau nach Violetrot beim Abkühlen eine charakteristische Eigenschaft des Komplexions $\text{N}_2\text{O}_2^\oplus$ ist, das aus Stickoxyd und dessen Kation NO^\oplus entsteht⁵⁻⁷⁾. Da fast alle Hydroxyl-Sauerstoff enthaltenden Stoffe in flüssigem Fluorwasserstoff als Basen

¹⁾ Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

²⁾ Unter Mitarbeit von L. RIEHL, H. SAUER, W. MOHLER und A. B. RAY.

³⁾ Kurzmittell.: F. SEEL und W. BIRNKRAUT, *Angew. Chem.* **73**, 531 [1961]; F. SEEL, W. BIRNKRAUT und D. WERNER, ebenda **73**, 806 [1961]. Inzwischen ist die Existenz der beiden $\text{NOF} \cdot \text{HF}$ -Verbindungen auch von anderer Seite bestätigt worden: L. G. ANELLO, J. GORDON, H. R. NYCHKA und C. WOOLF, *Abstr. 140th Meeting of the Amer. chem. Soc.* **1961**, 18M.

⁴⁾ Unveröffentlichte Untersuchung von F. SEEL und L. RIEHL, zitiert in *Angew. Chem.* **69**, 135 [1957].

⁵⁾ F. SEEL, B. FICKE und E. VÖLKL, *Z. Naturforsch.* **8 b**, 607 [1953].

⁶⁾ F. SEEL, *Angew. Chem.* **68**, 276 [1956].

⁷⁾ F. SEEL und H. SAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **292**, 1 [1957].

(d. h. Protonenacceptor) reagieren, erschien es naheliegend, die Bildung der violetten Nitrit-Schwefeldioxyd-Fluorwasserstoff-Lösung in der folgenden Weise zu erklären:



(Von der Solvatisierung der Ionen ist in diesen Formulierungen abgesehen.)

Tatsächlich ergaben auch Lösungen von Nitriten, Salpetrigsäureanhydrid (Stickoxyd + Stickstoffdioxyd), von Estern der salpetrigen Säure und Stickstoffdioxyd/-tetroxyd in flüssigem Fluorwasserstoff beim Einleiten von Stickoxyd die Violetfärbung⁸⁾. Damit war bewiesen, daß bei der Urreaktion Schwefeldioxyd nur als Reduktionsmittel wirksam gewesen war.

Durch die quantitative Untersuchung des Gleichgewichtes $\text{NO} + \text{NO}^\oplus \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^\oplus$ war uns nun bekannt, daß das permanganatfarbige $\text{N}_2\text{O}_2^\oplus$ -Ion nur bei einer verhältnismäßig hohen Konzentration (etwa der 50- bis 100fachen) von „freien“ NO^\oplus -Ionen gut erkennbar wird ($\epsilon_{\text{max}} \approx 30$ in konz. Schwefelsäure)⁷⁾. So nahmen wir an, daß bei den beschriebenen Umsetzungen stets auch freie NO^\oplus -Ionen entstanden waren — oder stofflich gesehen: gelöstes, salzartiges Nitrosylfluorid, $\text{NO}^\oplus\text{F}^\ominus$, mit HF-solvatisierten Ionen, neben HF-solvatisiertem Wasser (bzw. $\text{OH}_3^\oplus\text{F}^\ominus$).

Auch Lösungen des reinen Nitrosylfluorides, des Nitrosylfluorosilikates, $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$, des Nitrosylchlorids und der Nitrosylschwefelsäure zeigten unter Stickoxyd die Violetreaktion. (Nitrosylfluorosilikat setzt sich mit flüss. Fluorwasserstoff unter Entwicklung von Siliciumfluorid, Nitrosylchlorid unter Freiwerden von Chlorwasserstoff um, Nitrosylschwefelsäure löst sich ohne erkennbare Umsetzung.) Alle diese Versuche wurden mit technischem Fluorwasserstoff mit geringem Wassergehalt durchgeführt, da ja auch die zunächst untersuchten Lösungen von Nitriten und Stickoxyden bereits „Reaktionswasser“ enthalten hatten.

Besonders interessant erschien uns die Umsetzung von *Nitrosylchlorid* mit Fluorwasserstoff, die sich am besten durch Mischen der flüssigen Komponenten bewerkstelligen und kontrollieren läßt. Sie verläuft, anscheinend durch den Wassergehalt des Fluorwasserstoffs etwas beeinflußt, bei -30° bis -20° , d. h. unter Umständen, bei welchen der Gasdruck der Komponenten nicht sehr lästig wird. Auch durch Einleiten von Stickoxyd und Chlor in flüssigen Fluorwasserstoff entsteht eine Lösung von Nitrosylfluorid. Diese Umsetzungen sind recht überraschend, weil die Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Fluorwasserstoff zu Nitrosylfluorid und Chlorwasserstoff in der Gasphase entsprechend $\text{NOCl} + \text{HF} \rightarrow \text{NOF} + \text{HCl}$ auf Grund der Bildungsenthalpien⁹⁾ der Reaktanten und Produkte endotherm (und sicher auch endergonisch) ist:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= -[\Delta H^0(\text{NOCl}) + \Delta H^0(\text{HF})] + [\Delta H^0(\text{NOF}) + \Delta H^0(\text{HCl})] = \\ &= -(12.57 - 64.2) + (-15.8 - 22.06) = +13.8 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

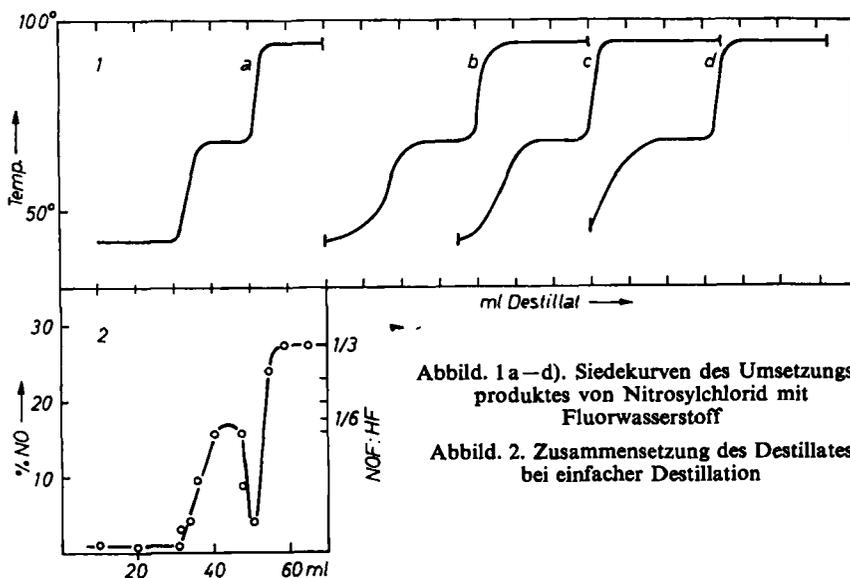
Offensichtlich spielen bei der Umsetzung, welche zu dem flüssigen NOF/HF-Gemisch führt, Solvatisierungseffekte eine bedeutende Rolle. Auch die Feststellung,

⁸⁾ F. SEEL und H. SAUER, *Angew. Chem.* **69**, 135 [1957].

⁹⁾ Quellen: W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, 2nd ed., Prentice-Hall, New York 1952; $\Delta H(\text{NOF})$: berechnet aus der Reaktionswärme der Umsetzung $2 \text{NO} + \text{F}_2 = 2 \text{NOF}$: 74.8 kcal (H. S. JOHNSTON und H. J. BERTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6402 [1959]).

daß sich flüssiger Fluorwasserstoff durch Einwirkung von Nitrosylchlorid nur bis zum Molverhältnis HF : NOF = 5 : 1 bezüglich Nitrosylfluorid anreichern läßt, erhellt die Bedeutung der Solvation. Wir vermuteten zunächst, daß es sich um die Solvation des Fluorions zum Hydrogenfluoridion handelte¹⁰⁾: $\Delta H(F^{\ominus} + HF \rightarrow HF_2^{\ominus}) = 9,4^{\circ}$.

Im Hinblick auf die niedrigen Siedepunkte der Komponenten völlig unerwartete Beobachtungen machten wir, als wir versuchten, die erhaltene Lösung von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff einzudampfen – in der Erwartung, möglicherweise ein der Nitrosylschwefelsäure entsprechendes, salzartiges Additionsprodukt der beiden Stoffe zu erhalten. Bereits die Primärlösung ließ sich zur Entfernung gelösten Restchlorwasserstoffs und Nitrosylchlorids auf 50° erwärmen. Bei der anschließenden Destillation stieg die Temperatur zunächst auf 68° und nach einiger Zeit weiter bis auf 94° C. Abbild. 1 zeigt einige typische Destillationsdiagramme. Sie gleichen völlig dem Bild, das entsteht, wenn ein Gemisch zweier flüssiger Stoffe destilliert wird. In



Abbild. 1 a–d). Siedekurven des Umsetzungsproduktes von Nitrosylchlorid mit Fluorwasserstoff

Abbild. 2. Zusammensetzung des Destillates bei einfacher Destillation

Abbild. 2 ist das Ergebnis der Analyse des Kondensates als Funktion der Gesamtmenge des Destillates dargestellt. Man erkennt, daß der flüchtigere Anteil des „Rohproduktes“ NOF und HF etwa im Verhältnis von 1 : 6 bis 1 : 7 enthält, daß im verbleibenden Rest zunächst etwas HF gelöst ist, und schließlich, daß die zuletzt übergehende Flüssigkeit Nitrosylfluorid und Fluorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 3 enthält. Dieses Verhältnis von NOF zu HF im schwerer flüchtigen Anteil änderte sich auch nicht bei Destillationen unter vermindertem Druck. Wir können somit von einer *Verbindung* NOF(HF)₃, „Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid“ sprechen. Genauere Fluorbestimmungen ergaben, daß bei Atmosphärendruck in Wirklichkeit ein Azeotrop

¹⁰⁾ Vgl. F. SEEL und W. BIRNKRAUT, *Angew. Chem.* 73, 531 [1961].

NOF(HF)₃ + 0.05 bis 0.1 HF destilliert, entsprechend einer geringen Löslichkeit von HF bzw. der nachfolgend beschriebenen HF-reicheren Verbindung¹⁰).

Durch Redestillation gesammelter Proben der „Vorläufe“ mehrerer Ansätze zur Gewinnung von NOF(HF)₃ erhielten wir eine Flüssigkeit, die NOF und HF im Molverhältnis 1:6 enthält und ebenfalls im Vakuum unverändert destillierte. Offensichtlich ist die Stufe im Destillationsdiagramm des Rohproduktes NOF + 5 HF durch eine zweite Verbindung im System NOF/HF zu erklären, die *kein* Gleichgewicht mit der erstgenannten bildet! Tatsächlich kann NOF(HF)₃ aus seiner HF-Lösung durch Destillation unverändert und quantitativ zurückgewonnen werden. Durch Einleiten von Nitrosylfluorid in flüssiges Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid bei Normaltemperatur konnte lediglich eine Lösung von NOF in NOF(HF)₃ erhalten werden und keine Verbindung mit höherem NOF-Gehalt. Es erwies sich aber auch NOF(HF)₆ als resistent gegenüber Nitrosylchlorid und Stickoxyd im Gemisch mit Chlor.

Tab. 1. Dampfdrucke der Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride in Torr
(In Klammern: berechnete Werte)

Temp. °C	NOF(HF) ₃	NOF(HF) ₆
5	11(10)	43(39)
10	13(14)	54(52)
15	19(19)	67(67)
20	25(26)	84(87)
25	34(33)	
68		735(735)
94	735(735)	

Die beiden Verbindungen NOF(HF)₃ und NOF(HF)₆ erweisen ihre Individualität durch normale Dampfichten. Die (orientierend gemessenen) Dampfdrucke in Torr im Gebiet von +5° bis zu den Siedepunkten lassen sich mittels der Gleichungen

$$\log p = 8.590 - 2105/T \quad (\text{NOF} \cdot 3 \text{ HF})$$

und

$$\log p = 8.616 - 1930/T \quad (\text{NOF} \cdot 6 \text{ HF})$$

berechnen. Es ergibt sich aus diesen Gleichungen, daß die Trouton-Konstanten (≈ 26 cal/Grad) ebenso wie bei Fluorwasserstoff (24.9 cal/Grad) überhöht sind.

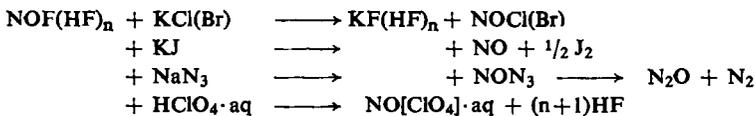
Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid ist eine farblose Flüssigkeit, die äußerlich der konzentrierten Schwefelsäure oder auch Salpetersäure gleicht, und bequem in Polyäthylenflaschen (wegen deren Porösität am besten im Exsikkator) aufbewahrt werden kann. Bemerkenswert ist, daß NOF(HF)₃ auf der Haut keineswegs so rasch wie flüssiger Fluorwasserstoff schmerzhaft Verätzungen erzeugt. Der Schmp. liegt bei +1°. Unerwartet hoch ist die Dichte der Verbindung, die sowohl durch Gewichtsvolum-Messung als auch nach der Schwebemethode bei 25° zu 1.60 bestimmt werden konnte. (NOF(HF)₃ bildet in Tetrachlorkohlenstoff große schwebende Tropfen, die durch Eiskühlung des Gefäßes ausgefroren werden und mittels einer Pinzette herausgenommen werden können!) Aus der Dichte ergibt sich, daß das Molvolumen von NOF(HF)₃, 68.2 ml/Mol, kaum größer ist als das von 3 Molen flüssigem Fluorwasserstoff (60.5 ml/Mol). Die Verbindung löst sich in Kohlenwasserstoffen und deren Chlor- und Fluorderivaten nicht. Im IR-Spektrum des flüssigen Nitrosylfluorid-

trihydrogenfluorides ist die charakteristische Frequenz der NO-Doppelbindung (1797/1804/cm) gegenüber der Frequenz von gasförmigem Nitrosylfluorid (1844/cm)¹¹⁾ nur wenig verschoben, die Bande des NO[⊖]-Ions ist nicht auffindbar.

Das reaktive Verhalten der beiden Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride wird durch die chemischen Eigenschaften ihrer Komponenten Fluorwasserstoff und Nitrosylfluorid, des impliziten Stickoxydkations, sowie der relativ niedrigen Spaltungsenergie der Stickstoff-Halogen-Bindung in Nitrosylhalogeniden bestimmt.

Durch *Wasser* werden die beiden Verbindungen erwartungsgemäß wie alle „gemischten“ Anhydride der salpetrigen Säure zu Stickoxyd und Stickstoffdioxid, in der Kälte zu blauem Distickstofftrioxyd hydrolysiert. Jedoch besteht hinsichtlich dieser Umsetzungen ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Verbindungen: NOF(HF)₃ wird durch den ersten Tropfen Wasser hydrolysiert, NOF(HF)₆ kann jedoch (ebenso wie das Primärgemisch der Umsetzung von NOF mit HF) bei vorsichtigem Zusatz in der Kälte reichlich Wasser aufnehmen, ohne daß die blaue N₂O₃-Farbe erscheint.

Die reinen Verbindungen, ihr Gemisch und ihre HF-Lösungen geben die charakteristischen Reaktionen von potentiellen, ja aktuellen Elektrolyten, die das Stickoxydkation abspalten können bzw. enthalten. Die Umsetzungen



sind auf die Ionenreaktionen NO[⊖] + Cl[⊖], Br[⊖], J[⊖], N₃[⊖], ClO₄[⊖] zurückzuführen.

Im Hinblick auf die Natur der Lösungen des Nitrosylfluorides in flüssigem Fluorwasserstoff ist bemerkenswert, daß die charakteristische *Stickoxyd-Reaktion* des Stickoxydkations, die zum tief violetten N₂O₂[⊖]-Ion führt, nur bei Lösungen von Alkalimetallnitriten, Stickoxyden oder Estern der salpetrigen Säure in Fluorwasserstoff zu beobachten ist, die nach der Umsetzung *Wasser* (bzw. Alkohol) enthalten, oder bei NOF(HF)₃ bzw. NOF(HF)₆ nach Wasserzusatz. (Im Falle der Umsetzung von Alkoholen erscheint die Färbung bei erhöhter Temperatur, offensichtlich infolge von Reduktionsleistungen der Alkohole, sogar ohne zusätzliches Einleiten von Stickoxyd.) UV-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß durch Umsetzung von salpetriger Säure mit Fluorwasserstoff zunächst das *hydratisierte* Stickoxydkation gebildet wird¹²⁾,



das im nahen UV eine intensive und breite „charge-transfer“-Bande zeigt (NO[⊖]·OH₂ → NO·OH₂[⊖])¹³⁾. Die Bildung des „violetten Fluorwasserstoffs“ ist demnach nur möglich, wenn sich Gleichgewichte der Art



11) P. J. H. WOLTZ, J. chem. Physics 20, 378 [1952].

12) Unveröffentlichte Untersuchung von F. SEEL und R. WINKLER, über welche an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

13) F. SEEL und R. WINKLER, Z. physik. Chem. N. F. 25, 217 [1960].

einstellen können. Somit gibt es *drei* Formen von Nitrosylfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff: $\text{NOF}(\text{HF})_3$, $\text{NOF}(\text{HF})_6$ und $\text{NO}^\oplus(\text{OH}_2)\text{F}^\ominus(\text{HF})_n$.

Da $\text{NOF}(\text{HF})_6$ im Gegensatz zu $\text{NOF}(\text{HF})_3$ eine beträchtliche Menge Wasser aufnehmen kann, ohne Stickoxyde zu bilden, ist denkbar, daß der salzartigen Verbindung die Formel $[\text{NO}^\oplus(\text{OH}_2)][\text{F}^\ominus(\text{HF})_6]$ zukommt. Wir vermuten, daß die elektrolytische Leitfähigkeit der Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride durch ihren *Wassergehalt* bestimmt wird. Technischer Fluorwasserstoff der spezif. Leitfähigkeit $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (20°) (entspr. einem Gehalt von $0.08 \text{ Mol/l H}_2\text{O} = 1.5 \text{ Gew.-% H}_2\text{O}$) hatte nach der Umsetzung mit Nitrosylchlorid den Leitfähigkeitswert $0.08 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. (Auch die einzelnen Anteile des Destillates zeigten gleichbleibend diese Leitfähigkeit.) Die Leitfähigkeitserhöhung ist ohne weiteres durch Erhöhung des Wassergehaltes der äußerst hygroskopischen Flüssigkeit zu erklären. Würden die beiden reinen Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride in Stickoxydkationen dissoziieren, so müßten sie miteinander über das Fluorion im Gleichgewicht stehen. Wahrscheinlich sind die beiden Verbindungen in Wirklichkeit Nichtelektrolyte (bzw. nur „potentielle“ Elektrolyte). Die Frage der Leitfähigkeit der NOF-HF-Lösungen soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Die beschriebene leitende Lösung konnte (mit Diaphragma) in Stickoxyd und Fluor zerlegt werden.

Kaliumfluorid entzieht den NOF-HF-Verbindungen den Fluorwasserstoff:



Hierdurch ist *Nitrosylfluorid* zu einer bequem zugänglichen Verbindung geworden. Andererseits entziehen die Komplexbildner Bor-, Bromtrifluorid, Arsen- und Antimonpentafluorid den Additionsverbindungen das Nitrosylfluorid:



Als Derivate der salpetrigen Säure sind die Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride und ihr Gemisch zu Diazotierungsleistungen befähigt:



Die primär bei tiefen Temperaturen gebildeten Aryldiazoniumfluoride zersetzen sich leicht zu Arylfluorverbindungen. Hier ist erwähnenswert, daß bereits früher gefunden worden ist, daß man Arylfluoride durch Umsetzen der Lösung des Arylamins in flüss. Fluorwasserstoff mit Nitrosylchlorid¹⁴⁾ oder Natriumnitrit¹⁵⁾ darstellen kann. (Die NOF-HF-Verbindungen sind bei dieser Gelegenheit nicht entdeckt worden.)

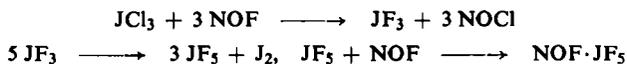
Da der Enthalpiewert der Umwandlung von Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid in Nitrosylchlorid etwa der Transformationsenthalpie Fluorwasserstoff \rightarrow Chlorwasserstoff entspricht, können mit den beiden Nitrosylfluorid-hydrogenfluoriden sämtliche *Chlor \rightarrow Fluor-Substitutionen* ausgeführt werden, die auch mit reinem Fluorwasserstoff möglich sind. Ein Vorteil des neuen Verfahrens besteht dabei darin, daß man in „offenen“ Gefäßen bei höheren Temperaturen und niedrigeren Dampfdrücken arbeiten kann. Organische Chlorverbindungen mit anionbeweglichem Chlor, wie

¹⁴⁾ HARSHAW CHEMICAL CO. (W. J. SHENK JR. und G. R. PELLON), Amer. Pat. Nr. 2563796 [1951], C. 1953, 1559.

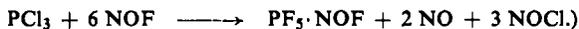
¹⁵⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG. (Erf. P. OSSWALD und O. SCHERER), Dtsch. Reichs-Pat. 600706 [1934], C. 1934 II, 2448.

Carbonsäurechloride und Triphenylchlormethan reagieren bei Raumtemperatur. Mit Tetrachlorkohlenstoff entsteht wenig oberhalb des Siedepunktes (unter Normaldruck) von $\text{NOF}(\text{HF})_3$ in Einschlußgefäßen ohne Katalysatoren (wie z. B. Antimonfluoriden) Fluortrichlormethan und Difluordichlormethan, aus Chloroform entsteht als Hauptprodukt Difluortetrachloräthan. Ebenso wie Carbonsäurechloride reagieren auch viele anorganische Säurechloride wie BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 bereits bei Raumtemperatur mit $\text{NOF}(\text{HF})_3$ und $\text{NOF}(\text{HF})_6$ sowie dem Gemisch beider zu entsprechenden Fluorverbindungen bzw. deren Nitrosylfluorid-Additionsverbindungen (NOBF_4 , $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$, NOPF_6).

Die Umsetzung mit *Jodtrichlorid* führt in das Gebiet der Halogenfluorverbindungen. Offensichtlich entsteht dabei zunächst Jodtrifluorid, das in Jod und Jodpentafluorid disproportioniert, welches schließlich Nitrosylfluorid zur Verbindung $\text{NOF}\cdot\text{JF}_5$ addiert¹⁶⁾:



(Bei der Umsetzung von PCl_3 wirkt NOF oxydierend:



Präparativ noch interessanter als die Chlor-Fluor-Substitutionen sind die unmittlerbaren Umsetzungen von Nitrosylfluorid-hydrogenfluoriden mit *Elementen*. Tab. 2 gibt eine Übersicht über Reaktionen mit Elementen, die orientierend untersucht worden sind. Auf diesem Gebiet erweisen sich die Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride auch hinsichtlich des Erreichbaren dem reinen Fluorwasserstoff überlegen. So wird unter den Nichtmetallen z. B. sogar *roter Phosphor* angegriffen. Sofern das Element bereits mit reinem Fluorwasserstoff reagiert (wie z. B. Titan), beteiligt sich

Tab. 2. Umsetzungen von $\text{NOF}(\text{HF})_3$ in flüssiger Phase mit Elementen.

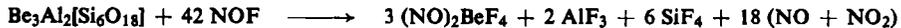
(+++ sehr rasche, ++ rasche, + langsame, — keine Umsetzung bis 94°C, † Umsetzung oberhalb von 94°)

Produkte		Produkte			
Be	++	$\text{BeF}_2 \cdot 2 \text{NOF}$	V	+	$\text{VF}_5 \cdot \text{NOF}$
Mg	—		Cr	(+)	
B	†	$\text{BF}_3 \cdot \text{NOF}$	Mo	++	$\text{MoF}_6 \text{NO}$
Al	(+)	AlF_3	W	+	$\text{WF}_6 \cdot 1-2 \text{NOF}$
Ga	+	GaF_3	U	++	$\text{UF}_6 \text{NO}$
C Graphit	—		Mn	+	MnF_3
Si, Ge, Sn		$\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{F}_4 +$ $\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{F}_4 \cdot 2 \text{NOF}$	Fe	++	$\text{FeF}_3 \cdot \text{NOF}$
Pb	—		Co	—	
P_4 , Prot	+++	$\text{PF}_5 \cdot \text{NOF}$	Ni	—	
As, Sb	+++	$\text{As}(\text{Sb})\text{F}_5 \cdot \text{NOF}$	Pt	—	
Bi	++	BiF_3	Cu	+	CuF_2
Se	+	$\text{SeF}_4 \cdot x \text{NOF}$	Ag, Au	—	
Te	++	$\text{TeF}_4 \cdot \text{NOF}$	Zn	(+)	ZnF_2
F, Cl, Br, J	—		Cd	+	CdF_2
Ti, Zr	++	$\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 +$ $\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 \cdot 2 \text{NOF}$	Hg	+++	$\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{HgF}_2$

¹⁶⁾ Nach Versuchen von A. B. RAY.

auch der Fluorwasserstoff des Nitrosylfluorid-hydrogenfluorids an der Umsetzung. Wenn das gebildete Elementfluorid ein Komplexbildner ist, wie z. B. Bortrifluorid, werden die Nitrosylsalze der entsprechenden Fluorosäuren gebildet. Diese Nitrosylderivate sind gegenüber überschüssigem Fluorwasserstoff beständig im Falle der einwertigen Fluorosäuren, unbeständig im Falle der zweiwertigen Fluorosäuren, so daß die binären Tetrafluoride stets als Nebenprodukte der Nitrosylsalze entstehen.

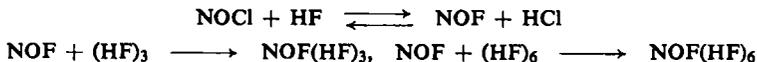
Alle *Oxyde* der Elemente, die selbst mit Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid reagieren, setzen sich mit diesem ebenfalls um, wobei neben Stickoxyd allerdings auch Stickstoffdioxid entsteht ($\text{MeO} + 2 \text{NOF} \rightarrow \text{MeF}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2$). Für den *Analytiker* ist wertvoll, daß Quarz und natürliche Silikate bei Erwärmen mit Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid in wenigen Minuten aufgeschlossen werden. Die Bestandteile des Minerals *Beryll*, Beryllium, Aluminium und Silicium, können in fluorwasserstofflösliches Nitrosylfluoroberyllat, gasförmiges Siliciumtetrafluorid und unlösliches Aluminiumfluorid getrennt werden:



Über die *Struktur* der beiden Verbindungen von Nitrosylfluorid und Fluorwasserstoff läßt sich auf Grund des beschriebenen Versuchsmaterials natürlich noch nichts Gesichertes aussagen. Wir vermuten, daß ein enger Zusammenhang besteht zwischen der Struktur der beiden „Solvate“ und der von Fluorwasserstoff selbst, bei dem sich bis heute noch die Hypothesen der Kettenassoziation¹⁷⁾ und die der Ringassoziation¹⁸⁾ unentschieden gegenüberstehen. Erstere scheidet bei den NOF-Additionsverbindungen mit Sicherheit aus, da sie keine überzeugende Deutung der Bevorzugung der Zahlen 3 und 6 = 2·3 geben kann. Wir neigen zu der Ansicht, daß sich monomerer Fluorwasserstoff zu Sechseringen trimerisiert, die sich — bevorzugt zum Doppelring — geldrollenartig aneinander und an Nitrosylfluorid anlagern können:



(Orientierende Berechnungen ergaben, daß die vorliegenden Gasdruckmessungen an vorgegebenen Fluorwasserstoffproben¹⁹⁾ mit dieser Vorstellung jedenfalls in Einklang stehen.) Die Bildung der beiden Additionsverbindungen aus Nitrosylchlorid und Fluorwasserstoff könnte mit dieser Hypothese durch die Reaktionsfolgen:



erklärt werden. Natürlich ist es auch möglich, daß sich Nitrosylfluorid aus einem Gemisch ketten- und ringförmiger Fluorwasserstoffpolymerer die Ringe selektiv herausholt. (Ein

17) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 161 [1934]; G. BRIEGLER, Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 9 [1941]; **52**, 368 [1942]; **53**, 225 [1943].

18) J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2183 [1924]; R. L. LONG, J. H. HILDEBRAND und W. E. MORRELL, ebenda **65**, 182 [1943].

19) T. E. THORPE und F. HAMPLEY, J. chem. Soc. [London] **55**, 182 [1889]; K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 161 [1934]; G. BRIEGLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 662 [1953].

stufenweiser Aufbau der Komplexe ist nicht denkbar, weil $\text{NOF}(\text{HF})_3$ und $\text{NOF}(\text{HF})_6$ bei niedrigen Temperaturen nicht miteinander im Gleichgewicht stehen.)

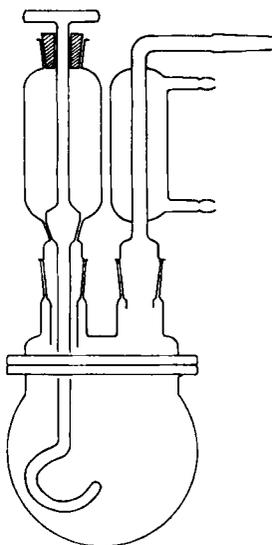
Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchung danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Fluorwasserstoff der FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 1 bis 1.5 Gew.-% (Karl-Fischer-Bestimmung) wurde einer Stahlflasche entnommen und über ein Dosiergefäß unmittelbar in die Reaktionsgefäße einkondensiert.

Nitrosylchlorid wurde durch Eintragen von festem Natriumnitrit in techn. Phosphoroxychlorid (Farbenfabriken Bayer) nach G. S. SKINNER²⁰) in einer Apparatur nach Abbild. 3 hergestellt. (Unerwartet ergab sich, daß das Nitrit hierbei „luftfeucht“ sein muß.) Infolge zunehmender Viskosität der Reaktionsmischung können Nitrit und Oxychlorid nicht etwa bis zum Molverhältnis 3:1, sondern bis zum Molverhältnis 0.7:1 umgesetzt werden (entsprechend 45 g NaNO_2 auf 100 ccm POCl_3). Offensichtlich bilden sich bei der Umsetzung außer Nitrosylchlorid Natriumsalze kondensierter Chlorophosphorsäuren.

Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid|-hexahydrogenfluorid: a) In Flaschen aus Polyäthylen bis zu 500 ccm Inhalt, die mit Trockeneis in stückiger Form gekühlt waren, wurden *Nitrosylchlorid* und Fluorwasserstoff im molaren Verhältnis 1:6 eindestilliert, so daß die Flaschen etwa halb gefüllt waren. Bei intensiver Kühlung bildete das Nitrosylchlorid unter dem farblosen Fluorwasserstoff zunächst eine rote Flüssigkeitsschicht. Die Reaktion setzte beim Er-



Abbild. 3
Glasapparatur
zur Darstellung von
Nitrosylchlorid
aus Natriumnitrit
und Phosphoroxychlorid

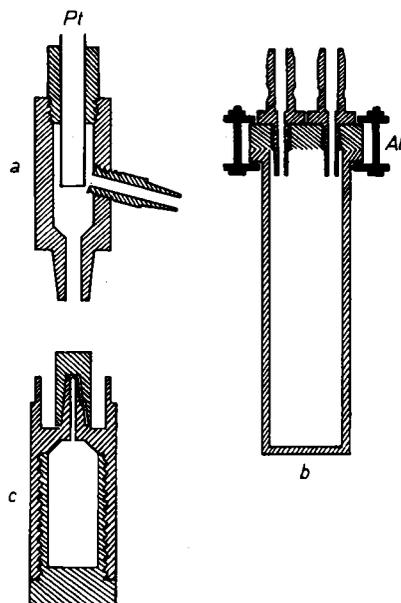
wärmen und gelegentlichem Umschütteln bei etwa -40° ein, und es entwich der gebildete Chlorwasserstoff. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurde noch bis etwa $+50^\circ$ erwärmt. Hierbei wurden neben restlichem Chlorwasserstoff geringe Anteile nicht umgesetzten Fluor-

²⁰) J. Amer. chem. Soc. 46, 731 [1924].

wasserstoffs und Nitrosylchlorids abgegeben, die durch Kondensation zurückgewonnen werden konnten. Nach Beendigung der Gasentwicklung lag eine farblose, manchmal schwach gelbliche, chlorfreie Flüssigkeit vor, die Nitrosylfluorid und Fluorwasserstoff im molaren Verhältnis 1 : 6 bis 1 : 7 enthielt.

b) Zweckmäßig im Temperaturbereich von -20 bis -15° wurde in flüss. Fluorwasserstoff langsam ein Gemisch von *Stickoxyd* und *Chlor* im molaren Verhältnis 2 : 1 eingeleitet. Das Ende der Umsetzung war daran zu erkennen, daß sich eine orangegelbe Lösung gebildet hatte. War Stickoxyd im Überschuß vorhanden, so entstand eine intensiv violette Flüssigkeit, die diese Farbe bei weiterem Einleiten von Chlor wieder verlor. Schließlich wurde auf $+50^{\circ}$ erwärmt und dadurch das überschüssige Nitrosylchlorid abdestilliert.

Zur Trennung von *Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid* und *Nitrosylfluorid-hexahydrogenfluorid* erwiesen sich Destillationsapparaturen aus Reinnickel, Gold, Platin, Polytetrafluoräthylen (Teflon), Polytrifluoräthylen (Kel F, Hostafion) geeignet. Zumeist wurde in einer Flußsäuredestillationsapparatur²¹⁾ aus Industriegold destilliert. Die Verbindung von Destillationskolben und Kühlerrohr wurde in diesem Falle über einen „Destillationskopf“ aus Teflon mit einer Thermometerhülse aus Platin entspr. Abbild. 4a) hergestellt. Zur Rein-



Abbild. 4
Teflon-Gefäße
für Untersuchungen mit
Nitrosylfluorid-
hydrogenfluoriden.
a) Destillationskopf
b) Reaktionsgefäß
c) Gefäß zur Dampf-
dichtebestimmung

gewinnung von $\text{NOF}(\text{HF})_6$ mußte der Vorlauf bis 70° in dieser Apparatur dreimal destilliert werden.

Orientierende Versuche ergaben, daß Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride auch durch Einleiten von Stickoxyd in eine Emulsion von *Brom* in flüss. Fluorwasserstoff und durch Destillation von Nitrosylschwefelsäure mit Fluorwasserstoff (allerdings mit schlechterer Ausbeute) erhalten werden können. Die Destillation einer Lösung von *Distickstofftetroxyd* in flüss. Fluorwasserstoff ergibt $\text{NOF}(\text{HF})_3$ sowie ein Gemisch aus $\text{NOF}(\text{HF})_6$ und Salpetersäure.

Umsetzungen von Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid mit Elementen und Verbindungen: Die beschriebenen Umsetzungen von $\text{NOF}(\text{HF})_3$ mit Stoffproben bis zu 1 g wurden in Gefäßen

21) Hersteller Fa. W. C. HERAEUS, Hanau.

aus Teflon und Hostafion der in Abbild. 4b) aufgezeichneten Art durchgeführt, die sich zu einer Vakuumanlage zusammenbauen ließen. An Stelle von Hähnen wurden Nickelmembranventile²²⁾ eingebaut. Reaktionen, die präparativ interessant sind, werden gegenwärtig verfeinert und für den Umsatz größerer Stoffmengen verfahrenstechnisch weiterentwickelt. (Hierüber wird in gesonderten Abhandlungen berichtet werden.)

Zur Messung der Dampfdrucke wurde eine Manometeranlage aus transparenten Hart-PVC-Rohren über Membranventile mit einem Gefäß entsprechend Abbild. 4b) verbunden. Die Manometerrohre konnten mit Quecksilber gefüllt werden, wenn vor jeder (möglichst kurzzeitigen) Messung der Gasraum bis zum Abschlußhahn des Probegefäßes wieder leer gepumpt wurde. (Vor der ersten Messung waren die beiden Quecksilberkuppen kurz mit dem NOF/HF-Gas in Berührung.)

Die *Dampfdichten* wurden in dem in Abbild. 4c) gezeigten Siedegeß aus Teflon bestimmt, in dem die Luft durch Absieden einer reichlichen Menge Substanz verdrängt werden konnte. Als Badflüssigkeit diente eine siedende, gesättigte NaCl-Lösung (Sdp. 108.8°). Die Stoffmengen wurden analytisch ermittelt. Dampfdichten: NOF(HF)₃, gef. 3.54 g/l, ber. 3.37 g/l; NOF(HF)₆ gef. 5.65 g/l, ber. 5.22 g/l.

Analytik: Proben von 0.5 bis 1 g der flüssigen NOF-HF-Verbindungen wurden mit einem Hostafion-Röhrchen von 2 mm lichter Weite, das mit einer Sicherheits-Pipettier Vorrichtung verbunden war, entnommen, in 10-ml-Polyäthylenflaschen mit Schraubdeckel eingewogen, und schließlich in einem 300-ml-Erlenmeyer-Kolben in eiskalter mit Wasserstoffperoxyd versetzter Natronlauge hydrolysiert. Stickstoff wurde nach Reduktion mit Devardascher Legierung als Ammoniak, Fluor als Bleibromofluorid²³⁾ bestimmt. Lag Fluor in komplexer Bindung vor, so wurde es zunächst nach G. PIETZKA und P. EHRLICH²⁴⁾ mit Wasserdampf als SiF₄ abgetrennt.

NOF(HF) ₃ (109.0)	Ber. NO 27.5	F 69.7
	Gef. NO 27.4, 27.1, 27.0, 27.4	F 70.0, 69.6, 69.0, 68.9
NOF(HF) ₆ (169.1)	Ber. NO 17.75	F 78.8
	Gef. NO 17.7, 17.9	F 78.5, 78.4

²²⁾ Lieferfirma: Hoke, Inc., Englewood, N. J., U. S. A.

²³⁾ P. EHRLICH und G. PIETZKA, Z. analyt. Chem. 133, 84 [1951].

²⁴⁾ Angew. Chem. 65, 131 [1953].