

## OSKAR GLEMSEK, HORST MEYER und ALOIS HAAS

Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XIII<sup>1)</sup>Weitere Mitteilung über NSF und NSF<sub>3</sub>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 13. Januar 1964)

Verschiedene Bildungsreaktionen sowie verbesserte Methoden zur Darstellung von NSF und NSF<sub>3</sub> werden beschrieben und weitere Eigenschaften dieser Verbindungen studiert. — Flüssiges NSF verändert sich sowohl in Glas- als auch in Teflon- und Kupfergefäßen, wobei als Hauptprodukt N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>F<sub>3</sub> entsteht. — Die kritischen Daten von NSF<sub>3</sub> und dessen logarithmische Dampfdruckgerade sind aufgeführt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen erwies es sich als notwendig, NSF und NSF<sub>3</sub> in größeren Mengen zu gewinnen. Da die von uns früher angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> zur Darstellung dieser Fluoride wenig ergiebig sind, versuchten wir, nicht nur die Ausbeuten zu erhöhen, sondern auch die Reinigungsmethoden zu verbessern und abzukürzen. Einige von uns untersuchte Bildungsreaktionen von NSF und NSF<sub>3</sub> sind im folgenden mitaufgeführt.

*Thiazylfluorid NSF*

Thiazylfluorid ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Leitet man Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff, so entsteht NSF<sup>3)</sup> (und NSF<sub>3</sub>, vgl. weiter unten) gemäß Gl. (1).

Ammoniak läßt sich auch nach Gl. (2) mit überschüssigem SF<sub>4</sub> zu NSF<sup>4)</sup> umsetzen.

Besser als durch diese Reaktionen wird NSF durch Fluorierung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> dargestellt. Läßt man eine Suspension von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit AgF<sub>2</sub> reagieren, so werden neben NSF zahlreiche andere Verbindungen gebildet, deren Entfernung aus dem Reaktionsgemisch mühevoll und zeitraubend ist<sup>2,5)</sup>.

Wählt man jedoch HgF<sub>2</sub> statt AgF<sub>2</sub> als Fluorierungsmittel, dann ist das Rohprodukt von vornherein wesentlich reiner. Die Herstellung von NSF ist daher auf diesem Wege am günstigsten und ergibt Ausbeuten zwischen 35 und 47% (s. Gl. (3)).

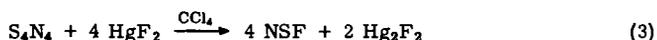
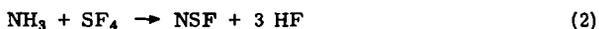
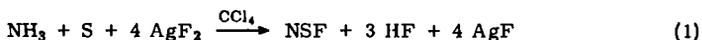
<sup>1)</sup> XII. Mittel.: O. GLEMSEK und E. WYSZOMIRSKI, Chem. Ber. **94**, 1443 [1961]; XI. Mittel.: H. RICHERT und O. GLEMSEK, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 328 [1961]. Vgl. auch O. GLEMSEK, Neuere Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Halogenverbindungen, Angew. Chem. **75**, 697 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 530 [1963].

<sup>2)</sup> O. GLEMSEK und H. RICHERT, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 [1961].

<sup>3)</sup> O. GLEMSEK, E. WYSZOMIRSKI und HORST MEYER, nicht veröffentlicht.

<sup>4)</sup> O. GLEMSEK und S. AUSTIN, nicht veröffentlicht; Diplomarb. S. AUSTIN, Göttingen 1961.

<sup>5)</sup> NSF bildet sich auch durch Reaktion von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit SF<sub>4</sub>, O. GLEMSEK und S. AUSTIN, nicht veröffentlicht.



NSF, ein farbloses, stechend riechendes Gas, liefert mit Wasserdampf zunächst Thionylimid HNSO<sup>2)</sup>. Wie jetzt gefunden wurde<sup>6)</sup>, entsteht auf diesem Wege das planare *cis*-Imid.

Wir studierten das Verhalten von flüssigem Thiazylfluorid. Schon bei  $-80^\circ$  beobachtet man in Glasgefäßen eine Zersetzung. In Pyrexglas eingeschmolzenes flüssiges NSF färbt sich bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten gelbgrün, im Laufe von einer Stunde dunkelrot, wobei sich sowohl aus der Gas- als auch aus der Flüssigkeitsphase Kristalle abscheiden. Nach etwa 14 Tagen ist die Zersetzungsreaktion beendet.

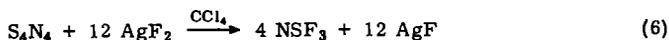
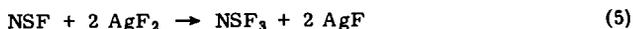
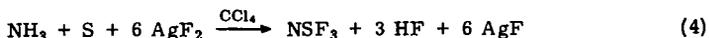
Als leichtflüchtige Reaktionsprodukte lassen sich N<sub>2</sub>, OSF<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub> nachweisen, daneben erhält man farbloses, kristallines, schwerflüchtiges, durch Trimerisierung von NSF entstandenes N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>F<sub>3</sub>. Ferner isoliert man nichtflüchtige, braunrote Kristalle mit wahrscheinlich uneinheitlicher Zusammensetzung, da Analysen und Mol.-Gewichtsbestimmungen schwankende Werte ergeben. Das braunrote Produkt zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig und reagiert mit Wasser unter Feuererscheinung.

In Kupfer- bzw. Teflonröhrchen erfolgt die Trimerisierung von NSF wesentlich langsamer. Selbst nach 50 Tagen liegt noch etwa die Hälfte der eingesetzten Substanz als monomeres NSF vor.

Die Deutung dieser Reaktion wird dadurch erschwert, daß N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, in Glasgefäßen eingeschmolzen, ebenfalls unter Bildung von N<sub>2</sub>, OSF<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub> reagiert, wobei braunrote Kristalle als Rückstand auftreten.

#### Thiazyltrifluorid NSF<sub>3</sub>

Wie schon erwähnt, entsteht NSF<sub>3</sub> neben NSF durch Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff<sup>3)</sup>. Über den Mechanismus der dabei ablaufenden Vorgänge ist nichts bekannt, die Umsetzung läßt sich daher nur summarisch formulieren (Gl. (4)).



Vermutlich ist bei dieser Reaktion NSF das Primärprodukt, das durch weitere Fluorierung in NSF<sub>3</sub> übergeht. Es ist nämlich möglich, durch Überleiten von NSF über AgF<sub>2</sub> bei  $100^\circ$  nach Gl. (5) Thiazyltrifluorid zu gewinnen<sup>2)</sup>. Bei allen Umsetzungen, bei denen NSF entsteht, ist daher durch weitere Fluorierung NSF<sub>3</sub> erhältlich, so z. B. aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>2)</sup>. Die Umsetzung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit AgF<sub>2</sub> zu NSF<sub>3</sub> in siedendem Tetrachlorkohlenstoff läßt sich allgemein durch Gl. (6) beschreiben.

<sup>6)</sup> W. H. KIRCHHOFF, Dissertat. Harvard University, Cambridge, Mass., 1962.

Neben  $\text{NSF}_3$  bildet sich eine große Zahl weiterer Verbindungen, von denen  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{OCF}_2$ ,  $\text{OSF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{SF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  entweder isoliert oder durch IR-Spektren nachgewiesen wurden<sup>2)</sup>. Nach vielen Versuchen ist es uns jetzt gelungen, größere Mengen reines  $\text{NSF}_3$  in kurzer Zeit durch Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{AgF}_2$  herzustellen<sup>7)</sup>.

Von dem farblosen, stechend riechenden  $\text{NSF}_3$ , das sich, wie früher beschrieben, durch große Stabilität auszeichnet<sup>1,2)</sup>, wurden die kritischen Daten und die Dampfdruckwerte bis  $93^\circ$  ermittelt (s. Dampfdruckkurve im Versuchsteil).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Thiazylfluorid NSF

a) *Darstellung*: Man benutzt ein zylindrisches Dreihalsreaktionsgefäß aus Quarz mit flachem Boden und aufgesetztem Rückflußkühler, an den zwei Kühlfallen angeschlossen sind. In das Quarzgefäß werden 3 g  $\text{S}_4\text{N}_4$  und 100 ccm trockener, dest. Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt. Dazu gibt man aus einem Kupferrohr  $\text{HgF}_2$ , das unmittelbar vorher in diesem Rohr aus 100 g  $\text{HgCl}_2$  und Fluor bei  $100^\circ$  hergestellt und im Fluorstrom auf Raumtemperatur gebracht wurde. Das Reaktionsgemisch wird sofort unter Rühren zum Sieden erhitzt. Ein sehr langsamer Stickstoffstrom (0.5–1 l/Stde.) transportiert die entstandenen flüchtigen Produkte durch den Rückflußkühler in eine auf  $-80^\circ$  gekühlte Falle. Die dahinter angebrachte, mit flüssiger Luft gekühlte Falle schließt die Luftfeuchtigkeit aus. Wenn nach etwa 5–6 Stdn. die NSF-Entwicklung unbedeutend wird, bricht man die Reaktion ab, entfernt das Kühlbad von der Falle, in der sich das Rohprodukt befindet und leitet die bei Raumtemperatur entstandenen Gase durch drei Kühlfallen. In der ersten ( $-80^\circ$ ) kondensiert mitgerissenes  $\text{CCl}_4$ , in der zweiten ( $-120^\circ$ ) NSF, während in der dritten, durch flüssige Luft gekühlten Falle leichtflüchtige Verunreinigungen, wie z. B.  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  festgehalten werden. Nach 2maliger Wiederholung erhält man reines NSF (Schmp.  $-89^\circ$ , Sdp.  $0.4 \pm 2^\circ$ ). Ausb. 1.5–2 g (35–47% d. Th., bez. auf eingesetztes  $\text{S}_4\text{N}_4$ ). Das IR-Spektrum der Substanz entspricht dem früher mitgeteilten<sup>2)</sup>.

FNS (65.1) Ber. F 29.20 S 49.26 Gef. F 28.54 S 48.44 Mol.-Gew. 65.53

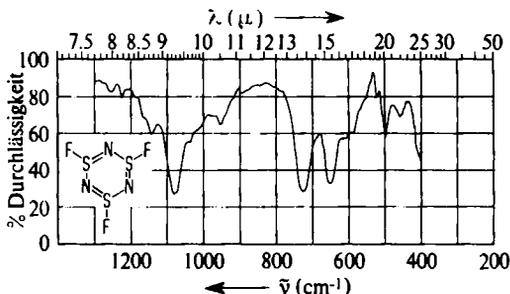
b) *Zersetzung*: 1.5–2 g NSF werden in ein kugelförmiges Glasgefäß (Vol. etwa 5 ccm) mit Zerschlagventil eingeschmolzen und 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Hierauf wird das Gefäß über ein auf  $-40^\circ$  gekühltes U-Rohr und eine auf  $-183^\circ$  gekühlte Falle mit einer Hochvakuumapparatur verbunden und das Zerschlagventil betätigt. Ein bei  $-183^\circ$  nicht kondensierbares Gas erweist sich als Stickstoff, dessen Mol.-Gew. mit einem vorher an die Apparatur angeschlossenen Regnault-Kolben bestimmt wird (ber. Mol.-Gew. 28.0, gef. 28.72).

Das in der  $-183^\circ$  kalten Falle kondensierte farblose Produkt erweist sich aufgrund des IR-Spektrums als Gemisch aus  $\text{OSF}_2$  und  $\text{SiF}_4$ . Das U-Rohr enthält farblose, stark lichtbrechende Kristalle von  $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ .

$\text{F}_3\text{N}_3\text{S}_3$  (195.2) Ber. N 21.53 S 49.26 Gef. N 21.12 S 49.37  
Mol.-Gew. 193.3 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

<sup>7)</sup> Neuerdings wird berichtet,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  ergäbe mit unterschüssigem  $\text{NH}_3$  beträchtliche Mengen an  $\text{NSF}_3$ . Nähere Angaben fehlen (B. COHEN und A. G. MACDIARMID, Chem. and Ind. 1962, 1866).

Das IR-Spektrum (vgl. Abbild. 1) zeigt Banden bei 1080 (stark), 720 (stark) und 650/cm (stark). Die früher<sup>8)</sup> für  $N_3S_3F_3$  als charakteristisch angegebenen Banden bei 787 und 762/cm rühren vermutlich von einer Verunreinigung durch  $N_3S_3Cl_3$  her.



Abbild. 1. IR-Spektrum von  $N_3S_3F_3$

Im Reaktionsgefäß bleiben braunrote Kristalle zurück, die wenig oberhalb Raumtemperatur schmelzen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig und reagieren mit Wasser unter Feuererscheinung.

## 2. Thiazyltrifluorid $NSF_3$

a) *Darstellung*: 5 g  $S_4N_4$  und 70 g frisch hergestelltes Silberdifluorid werden zusammen mit 100 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff in die bei 1. a) beschriebene Quarzapparatur gebracht. Man erhitzt das Gemisch sofort unter Rühren bis zum Sieden des Tetrachlorkohlenstoffs. Die entstehenden Gase passieren den Kühler und werden in einer auf  $-80^\circ$  gekühlten Falle kondensiert. Zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit dient eine zweite, mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Nach 90 Min. ist die Reaktion beendet. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führt zu stärkerer Verunreinigung des gebildeten  $NSF_3$ . Zur Reinigung wird das Rohprodukt durch 50 ccm 3-proz.  $KMnO_4$ -Lösung, über feinverteilter Bleidioxid und schließlich über  $CaCl_2$  geleitet. Das so erhaltene  $NSF_3$  ist nur durch wenig  $CCl_2F_2$  und  $SF_6$  verunreinigt. Die weitere Reinigung erfolgt gaschromatographisch mit Wasserstoff als Trägergas. Als stationäre Phase werden 30 g Trikresylphosphat auf 100 g Kieselgur benutzt.

Ausb.  $\sim 5$  g  $NSF_3$  (44% d. Th., bez. auf eingesetztes  $S_4N_4$ ), Schmp.  $-72.6 \pm 0.5^\circ$ , Sdp.  $-27.1 \pm 0.1^\circ$ . (Ber. Mol.-Gew. 103.1, gef. 102.7.) Das IR-Spektrum stimmt mit dem früher angegebenen<sup>2)</sup> überein.

b) *Bestimmung der kritischen Daten*: Zur Ermittlung der Dichte von  $NSF_3$  (vgl. Tab. 1) wird ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 13 cm Länge mittels Wassers kalibriert. Nach Einkondensieren von 1.7733 g  $NSF_3$  wird das Rohr zugeschmolzen. (Die Menge an  $NSF_3$  ergab sich durch Wägung des Rohres vor und nach dem Abschmelzen.) Bei verschiedenen Temperaturen stellt man nun die Höhe der Flüssigkeitssäule fest und berechnet daraus das jeweilige Vol. Da die Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen das Rohr zu 85–99% ausfüllt und da außerdem in einem Temperaturbereich gemessen wird, in dem die Gasdichte nur etwa  $10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup> beträgt, kann man die Menge  $NSF_3$  in der Gasphase vernachlässigen.

Aus der Dichte von 1.63 g/cm<sup>3</sup> beim Sdp. läßt sich nach einer Formel von J. J. SASLAWSKY<sup>9)</sup> die kritische Dichte zu 0.615 g/cm<sup>3</sup> abschätzen.

<sup>8)</sup> H. RICHERT, Dissertat. Göttingen 1960.

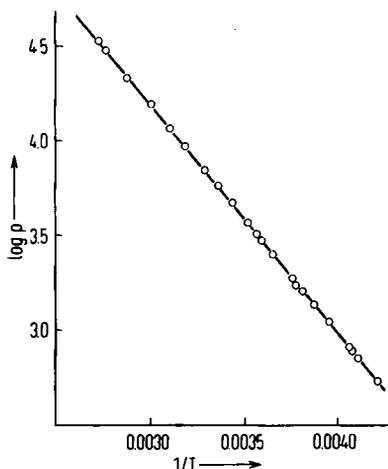
<sup>9)</sup> Z. physik. Chem. **109**, 111 [1924].

Die Messung der *kritischen Temperatur* erfolgt nach M. CENTNERSZWER<sup>10)</sup> und F. HEIN<sup>11)</sup>. In einem Glasröhrchen, das entspr. dem Wert der kritischen Dichte mit  $\text{NSF}_3$  gefüllt ist, beobachtet man das Verschwinden des Meniskus beim Erwärmen auf  $112^\circ$ . Beim Abkühlen erscheint der Meniskus bei der gleichen Temperatur wieder, so daß die *kritische Temperatur*  $112^\circ$  beträgt.

Tab. 1. Dichten von flüssigem  $\text{NSF}_3$ 

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T$ ( $^\circ\text{K}$ )	$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T$ ( $^\circ\text{K}$ )	$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
+ 6	279	1.510	-27	246	1.630
0	273	1.534	-33	240	1.650
- 5	268	1.552	-38	235	1.664
-10	263	1.565	-46	227	1.707
-15	258	1.583	-50	223	1.715
-18	255	1.609	-55	218	1.730
-25	248	1.623	-63	210	1.777

c) *Dampfdruckkurve*: Die Dampfdruckkurve (s. Abbild. 2) für  $\text{NSF}_3$  war bisher nur bis 1 at bekannt<sup>2)</sup>. Mit Hilfe eines abgewandelten Luftmanometers<sup>12)</sup> läßt sich die Kurve bis  $93^\circ$  festlegen (vgl. Tab. 2). Extrapolation ergibt einen kritischen Druck von 51 880 Torr. Die Druckwerte folgen aus den Meßdaten mit Hilfe des idealen Gasgesetzes. Daher ist es möglich, daß die Werte bei Drucken  $> 30$  at etwa um 3% zu hoch liegen. Da aber bei diesen Drucken die Meßgenauigkeit ebenfalls stark abnimmt ( $\pm 5\%$ ), wird auf eine weitere Korrektur verzichtet.

Abbild. 2. Dampfdruckkurve von  $\text{NSF}_3$ 

<sup>10)</sup> Z. physik. Chem. **46**, 444 [1903]; **54**, 689 [1906].

<sup>11)</sup> Z. physik. Chem. **86**, 400 [1914].

<sup>12)</sup> OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen, Herausg. von C. DRUCKER, 5. Aufl., S. 202 ff., Leipzig 1931.

Tab. 2. Dampfdrucke von NSF<sub>3</sub>

$t$ (°C)	$T$ (°K)	$p$ (Torr)	$p$ (at)
-36	237	529	0.6962
-30	243	733	0.9644
-28	245	775	1.020
-27	246	809	1.065
-20	253	1101	1.449
-15	258	1360	1.789
-11	262	1587	2.137
- 9	264	1719	2.262
- 7	266	1874	2.466
+ 0.5	273.5	2515	3.310
+ 5	278	2951	3.884
+ 7	280	3170	4.172
+11	284	3693	4.860
+18	291	4755	6.258
+24	397	5803	7.635
+30.5	303.5	6959	9.156
+41	314	9325	12.27
+48	321	11450	15.07
+59	332	15450	20.33
+74	347	21740	28.67
+88	361	29800	39.21
+93	366	33680	44.31

Die Berechnung von  $V_k$  aus  $T_k$  und  $P_k$  ergibt 173.7 ccm, aus der geschätzten kritischen Dichte  $\rho_k$  erhält man den Wert 167.6 ccm. Die Abweichung liegt in der Größenordnung der Meßfehler.