

OSKAR GLEMSE, UDO BIERMANN, JOACHIM KNAAK und ALOIS HAAS

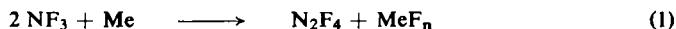
Reaktionen mit Stickstofftrifluorid, I

Darstellung von Thiothionylfluorid und Thiazylfluorid

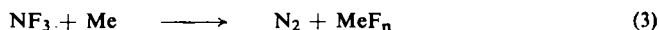
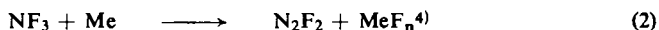
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
(Eingegangen am 16. Juli 1964)

Beim Einleiten von NF_3 in geschmolzenen Schwefel entstehen bei $350\text{--}400^\circ$ in guter Ausbeute Thiothionylfluorid SSF_2 und Thiazylfluorid NSF , neben SF_4 , SF_6 und SOF_2 . Durch Variation der Schichthöhe des geschmolzenen Schwefels und der Verweilzeit des NF_3 in der Schmelze kann die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches verändert werden. Unterhalb von 350° bildet sich in geringen Mengen $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$. Bei Verwendung von Schwefelleber statt Schwefel werden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Das chemische Verhalten von Stickstofftrifluorid, über das bis jetzt nur wenig bekannt ist, läßt sich durch unterschiedliche N—F-Dissoziationsenergien erklären. So ist die Dissoziationsenergie der ersten N—F-Bindung $D_{\text{NF}_2\text{--F}} = 58$ kcal/Mol, die der beiden anderen $D_{\text{N--F}} = 71$ kcal/Mol¹⁾. Z. B. reagiert bei der Umsetzung von NF_3 mit rostfreiem Stahl, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut²⁾, Quecksilber^{3,4)} oder Kohlenstoff⁵⁾ hauptsächlich das erste, leichter abspaltbare Fluor, während die entstandenen NF_2 -Radikale zu N_2F_4 kombinieren, gemäß:



Es sind aber noch weitergehende Reaktionen möglich, gemäß:



Sowohl N_2F_4 als auch N_2F_2 können dann Sekundärreaktionen mit dem Ausgangsmaterial eingehen, wobei, außer der rein fluorierenden Wirkung, bei Reaktionen gemäß Gl. (1)⁶⁾ Anlagerungen von NF_2 -Radikalen oder Substitutionsreaktionen möglich sind⁷⁾, d. h., es entstehen Verbindungen mit N—F-Bindungen. Die Umsetzung von NF_3 mit P_3N_5 bei 710° , die zu geringen Mengen der Phosphornitridfluoride $(\text{PNF}_2)_3$ und $(\text{PNF}_2)_4$ führt⁸⁾, könnte gemäß Gl. (3) ablaufen; eine Beteiligung des NF_3 -Stickstoffs ist jedoch nicht auszuschließen.

¹⁾ A. KENNEDY und C. B. COLBURN, J. chem. Physics **35**, 1892 [1961].

²⁾ C. B. COLBURN und A. KENNEDY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5004 [1958].

³⁾ R. D. DRESDNER, F. N. TLUMAC und J. A. YOUNG, J. inorg. nuclear Chem. **14**, 299 [1960].

⁴⁾ J. W. FRAZER, J. inorg. nuclear Chem. **11**, 166 [1959].

⁵⁾ J. R. GOULD und R. A. SMITH, Abstracts of Papers presented at the 138th Meeting of the American Chemical Society, New York City, September, 1960, p. 7 M.

⁶⁾ N_2F_2 zerfällt bei 300° in N_2 und F_2 ; vgl. auch H. ROESKY, O. GLEMSE und D. BORMANN, Angew. Chem. **76**, 713 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 701 [1964].

⁷⁾ Vgl. die Reaktionen von N_2F_4 bzw. NF_2 -Radikalen bei A. V. PANKRADOV, Russian chem. Rev. **32**, 157 [1963].

⁸⁾ R. D. DRESDNER, F. N. TLUMAC und J. A. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5831 [1960].

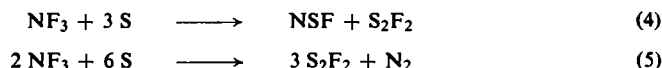
Im Rahmen unserer Arbeiten über Nichtmetallfluoride studieren wir seit einiger Zeit Reaktionen von NF_3 mit verschiedenen Nichtmetallen, Metallen und mit geeigneten Verbindungen. Im folgenden berichten wir über das Verhalten von NF_3 gegenüber Schwefel und Schwefelleber.

Leitet man NF_3 in geschmolzenen Schwefel ein, so erhält man im Temperaturbereich von $350\text{--}400^\circ$ Thiothionylfluorid^{9,10} SSF_2 und Thiazylfluorid NSF ¹¹) als Hauptprodukte, SF_4 , SF_6 und SOF_2 als Nebenprodukte. Durch Variation der Schichthöhe des geschmolzenen Schwefels und der Verweilzeit des NF_3 in der Schmelze gelingt es, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu verändern. Unterhalb von 350° bildet sich in geringen Mengen $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$.

Von den in Tab. 1 und 2 zusammengestellten Versuchsergebnissen seien zwei herausgegriffen. Bei einer Arbeitstemperatur von 400° , einer Schichthöhe des geschmolzenen Schwefels von 100 mm und einer Verweilzeit des NF_3 von ca. 2 Min. wird NF_3 vollständig umgesetzt. Das Reaktionsgemisch enthält 50% SSF_2 , 35% SF_4 , 10% SF_6 und 5% SOF_2 . Beträgt bei gleicher Arbeitstemperatur die Schichthöhe des Schwefels 40 mm und die Verweilzeit des NF_3 ca. 12 Min., so ist wiederum vollständiger Umsatz des NF_3 zu beobachten. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist indessen anders: 60% SSF_2 , 30% NSF und 10% $\text{SF}_4 + \text{SF}_6 + \text{SOF}_2$. Die Abtrennung der beiden Hauptprodukte SSF_2 und NSF durch Destillation im Hochvakuum ist nicht schwierig. Diese neue Methode der Darstellung von SSF_2 bietet gegenüber der Darstellung aus KSO_2F und S_2Cl_2 nach F. SEEL und H. D. GOELTZ¹⁰) den Vorteil, kein SO_2 (Sdp. -10.0°), das bei dieser Reaktion entsteht, vom SSF_2 (Sdp. -10.2°) abtrennen zu müssen.

Verwendet man anstelle von Schwefel Schwefelleber als Reaktionsschmelze, so muß bei tieferen Temperaturen als den oben beschriebenen gearbeitet werden (vgl. Tab. 3). Bei 350° treten als Hauptprodukte SF_6 und SO_2F_2 , als Nebenprodukte SF_4 und SOF_2 auf. Ist die Reaktionstemperatur 250° , findet man im Reaktionsgemisch NSF , SO_2F_2 , SOF_2 und SSF_2 , das Verhältnis des NSF gegenüber SSF_2 ist aber im Vergleich zu den Versuchen mit Schwefelschmelzen stark zugunsten des NSF verschoben. Der relativ hohe Gehalt an Schwefel-Sauerstoff-Fluorverbindungen ist durch Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen der Schwefelleber (K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bedingt.

Insgesamt können die Bruttoumsetzungen der Hauptprodukte formuliert werden gemäß:



Während die Reaktion gemäß Gl. (5) eine reine Fluorierungsreaktion des NF_3 darstellt, ist bei Gl. (4) der Stickstoff des Ausgangsmaterials mitbeteiligt. Dieser ist jedoch an den Schwefel als Zentralatom gebunden, so daß eine S-F-Bindung und nicht, wie man hätte erwarten können, eine N-F-Bindung resultiert. Die Frage, ob die Primärreaktion in diesem Falle zu $\text{S}=\text{N}-\text{F}$ führt, mit anschließender Umagerung zu $\text{N}\equiv\text{S}-\text{F}$, kann vorläufig nicht beantwortet werden.

⁹) E. B. WILSON JR. und R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2028 [1963].

¹⁰) Chimia [Aarau, Schweiz] **17**, 207 [1963]; Z. anorg. allg. Chem. **327**, 32 [1964].

¹¹) Vgl. O. GLEMSER, H. MEYER und A. HAAS, Chem. Ber. **97**, 1704 [1964].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *IR-Spektren*: Die IR-Spektren der gasförmigen Substanzen wurden in einer Nickelkuvette mit AgCl-Fenster mit einem Leitz-Gitterspektrographen im NaCl-Bereich aufgenommen.

2. *Reaktion zwischen NF₃ und Schwefel*: Die Reaktion zwischen NF₃ und Schwefel¹²⁾ wird in einer von außen beheizbaren Nickelfalle vorgenommen.

Die Falle hat einen Innendurchmesser von 30 mm und eine Gesamtlänge von ca. 400 mm. Durch das Fallenoberteil wird ein Einleitungsrohr aus Nickel eingeführt, dessen unteres Ende trichterförmig aufgeweitet und mit Durchbohrungen von ca. 0.3 mm versehen ist, um den Gasstrom feiner zu verteilen; dieses reicht bis auf den Boden des Fallenunterteils. Ebenfalls eingelötet sind eine Hülse für Temperaturmessungen und ein Ableitungsrohr, beide aus Nickel. Beide Fallenteile werden zusammengeschraubt und mit einem Teflonring gedichtet. Fallenoberteil und Dichtung werden durch einen außen aufgesetzten Messingkühler gekühlt. An das Austrittsrohr schließen sich eine auf -80° gekühlte Teflon- und zwei mit flüssiger Luft gekühlte Quarzfalle an.

Der Reaktionsraum wird mit dem bei ca. $90-100^{\circ}$ i. Hochvak. getrockneten Schwefel besetzt und mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff bei Reaktionstemperatur gespült. Anschließend wird gasförmiges Stickstofftrifluorid in der aus Tab. I ersichtlichen Menge bei verschiedenen Temperaturen durchgeleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des NF₃ wird durch einen mit Kel-F-Öl gefüllten Sicherheitsblasenzähler aus Quarz eingestellt. Die Verweilzeiten im Reaktionsraum bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen sind Tab. I und 2 zu entnehmen. Die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte kondensieren in der auf -80° gekühlten Teflonfalle zu einer leicht beweglichen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. In der ersten Quarzfalle wird nicht umgesetztes NF₃ aufgefangen. Die zweite Quarzfalle dient dem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

Die Reaktionsprodukte werden durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. aufgetrennt. Die erste Fraktion bei -100° besteht aus SF₄, SF₆ und SOF₂. Bei -80° läßt sich eine zweite Fraktion abtrennen, die sich als reines S₂F₂ erweist. Weitere Destillation führt über eine Zwischenfraktion zu reinem NSF.

F₂S₂ (102.1) Ber. S 62.8 F 37.2

Gef. S 61.5 F 36.6 Mol.-Gew. 99—100.8 (nach REGNAULT)

IR-Banden: 767 (st; P-Zweig), 757 (st; Q-Zweig), 750 (st; R-Zweig), 726 (st; P-Zweig), 716 (st; Q-Zweig), 710 (schw; R-Zweig), 693 (st; P-Zweig) und 684 (st), 680 (schw; R-Zweig).

FSN (65.1) Gef. Mol.-Gew. 63.9—64.6 (nach REGNAULT)

IR-Banden: Identisch mit den Banden des aus S₄N₄ und AgF₂ erhaltenen NSF¹³⁾.

Die Dampfdruckkurve des Dischwefeldifluorids stimmt mit der von SEEL und GOELITZ¹⁰⁾ gemessenen gut überein. Der extrapolierte Siedepunkt beträgt bei 760 Torr -10.2° (Lit.¹⁰⁾: -10.6°). Die direkte Bestimmung des Siedepunktes von SSF₂ in einer Teflonapparatur mit Kupferthermometerfinger ergab $-9.3 \pm 1^{\circ}$ bei 760 Torr (Lit.¹⁰⁾: -11.4° bei 722 Torr). Der Schmelzpunkt wurde zu $-162 \pm 2^{\circ}$ bestimmt (Lit.¹⁰⁾: -164.6°).

3. *Reaktion zwischen NF₃ und Schwefelleber*: Die apparative Anordnung war die gleiche wie unter 2. beschrieben. Die verwendete Schwefelleber, ein käufliches Produkt, stammte von der Firma Riedel-De Haën AG, Seelze/Hann.

¹²⁾ Chemisch rein kristallisiert (von Riedel-De Haën AG, Seelze/Hann.).

¹³⁾ O. GLEMSEK und H. RICHERT, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 [1961].

Tab. 1. Umsetzung von NF_3 mit geschmolzenem Schwefel; Höhe der Schwefelschmelze in der Nickelfalle 40 mm

Vers.-Nr.	Menge des einges. NF_3 [g]	Reakt.-Temp. [°C]	Verweilzeit im Reakt.-Raum [Min.]	Gesamtmenge der flüss. Reakt.-Prodd. [ccm]	Zusammensetz. der Reakt.-Prodd.	Menge des nicht umges. NF_3 [g]	Umsatz [%]	Menge an flüss. NSF , S_2F_2 , SF_4 , SOF_2 und SF_6 [ccm]
1	14	300	1	0.0		13.5	5	
2	25	300	1.2	0.4		24	5	
3	24	300	6	0.4	SF ₄ , SOF ₂	19	7	
4	25	300	6.5	0.4		20.0	7	
5	15	350	1.2	0.6		11.5	12	
6	13	350	1.3	0.6		10.0	12	
7	24	350	6	2.0		18.0	25	
8	25	350	6.1	2.0		18.0	25	
9	25	400	1	4.5		12.5	50	
10	24	400	2.4	5.5	SF ₄ , SOF ₂ , S ₂ F ₂ , NSF	8.5	65	3.3 S ₂ F ₂ , 1.9 NSF, 0.3 SF ₄ , SOF ₂
11	23	400	4.5	6.0		7.0	70	3.5 S ₂ F ₂ , 2.0 NSF, 0.5 SF ₄ , SOF ₂
12	20	400	6.3	6.0		4	80	
13	22	400	8.2	6.5		3.0	85	
14	20	400	11.8	7.0		0	100	4 S ₂ F ₂ , 2.4 NSF, 0.6 SF ₄ , SF ₆ , SOF ₂
15	21	400	11.8	7.0	NSF, S ₂ F ₂ , SF ₄ , SOF ₂ , SF ₆	0	100	
16	19	400	12	7.0		0	100	

Tab. 2. Umsetzung von NF_3 mit geschmolzenem Schwefel; Höhe der Schwefelschmelze in der Nickelfalle 100 mm

Vers.-Nr.	Menge des einges. NF_3 [g]	Reakt.-Temp. [°C]	Verweilzeit im Reakt.-Raum [Min.]	Gesamtmenge der flüss. Reakt.-Prodd. [ccm]	Zusammensetz. der Reakt.-Prodd.	Menge des nicht umges. NF_3 [g]	Umsatz [%]	Menge an NSF, S ₂ F ₂ , SF ₄ , SOF ₂ und SF ₆ [ccm]
1	30	400	1.5	10.5		0	100	5.2 S ₂ F ₂ , 3.4 SF ₄ , 1.9 SOF ₂ , SF ₆
2	30	400	2	10.5	S ₂ F ₂ , SF ₄ , SOF ₂ , SF ₆	0	100	
3	20	400	1.8	7.1		0	100	4.2 S ₂ F ₂ , 2.4 SF ₄ , 0.5 SOF ₂ , SF ₆

Tab. 3. Umsetzung von NF_3 mit Schwefelleber; Höhe der Schwefelleberschmelze in der Nickelfalle 90 mm

Vers. Nr.	Menge des einges. NF_3 [g]	Reaktions-Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Verweilzeit im Reaktionsraum [Min.]	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte
1	16	350	0.6	$\text{SF}_6, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{SF}_4, \text{SOF}_2$
2	14.5	250	1	$\text{SF}_4, \text{SOF}_2, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{NSF}, \text{S}_2\text{F}_2$
3	15	250	1	
4	13.5	300	1	
5	15	300	3	