

Herbert W. Roesky, Oskar Glemser und Dieter Bormann¹⁾

Über die Darstellung und einige Reaktionen von Difluordiazen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 30. November 1965)

Ein einfaches, ungefährliches und direktes Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von N_2F_2 aus NaN_3 und F_2 wird beschrieben. Reaktionen von N_2F_2 mit SF_4 , SO_2 , NO und Schwefel werden studiert. N_2F_2 setzt sich mit SbF_5 zu $[N_2F]^+[SbF_6]^-$ um.

Difluordiazen N_2F_2 , 1942 erstmalig von Haller²⁾ durch thermische Zersetzung von N_3F erhalten, wurde 1959 durch Schmelzflußelektrolyse von Ammoniumhydrogenfluorid als Nebenprodukt in Form des *cis*- und *trans*-Isomeren sowohl von Colburn und Mitarbb.³⁾ als auch von Schmeisser und Sartori^{4,5)} gewonnen. Morrow und Mitarbb.⁶⁾ fanden N_2F_2 in geringer Menge neben anderen Stickstofffluoriden bei der Reaktion von Ammoniak mit elementarem Fluor, Frazer⁷⁾ isolierte etwas N_2F_2 bei der Glimmentladung in NF_3 über Quecksilberelektroden, während Lawton und Pilipovich⁸⁾ aus dem wegen seiner Neigung zu Explosionen schwierig zu handhabenden HNF_2 mit Alkalimetallfluoriden Difluordiazen in guter Ausbeute herstellten. Erwähnenswert ist die Defluorierung von N_2F_4 zu N_2F_2 mit verschiedenen Metallcarbonylen⁹⁾ und die Bildung aus N_2F_4 mit Aluminiumchlorid¹⁰⁾. Auch bei UV-Bestrahlung von N_2F_4 tritt N_2F_2 auf¹¹⁾.

Die vorgenannten Verfahren zur Darstellung von Difluordiazen sind entweder präparativ nicht ergiebig, gefährlich oder Mehrstufenreaktionen. Wir fanden ein einfaches, ungefährliches und direktes Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen von Difluordiazen aus Natriumazid und Fluor, über das wir im August

1) D. Bormann, Diplomarb., Univ. Göttingen 1964.

2) J. F. Haller, Dissertat., Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA) 1942. Der Autor stellte N_3F durch Fluorierung von N_3H her.

3) Ch. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger und Ch. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6397 (1959).

4) M. Schmeisser und P. Sartori, Angew. Chem. **71**, 523 (1959).

5) Vgl. auch DuPont de Nemours Co (Erf. Ch. S. Cleaver), Amer. Pat. 2958634 (1. Nov. 1960), C. **1963**, 9854.

6) S. Morrow, P. D. Perry und M. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6338 (1959).

7) J. W. Frazer, J. inorg. nuclear Chem. **11**, 166 (1959).

8) North Amer. Aviation Inc. (Erf. E. A. Lawton und D. Pilipovich), Amer. Pat. 3109711 (5. Nov. 1963), C. A. **60**, 3758 g (1964).

9) DuPont de Nemours Co (Erf. G. N. Sausen), Amer. Pat. 3055740 (25. Sept. 1962), C. A. **58**, 278f (1963).

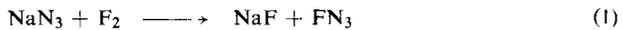
10) G. L. Hurst und S. I. Khayat, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1620 (1965).

11) C. L. Bumgardner und M. Lustig, Inorg. Chem. **2**, 662 (1963).

1964 kurz berichteten¹²⁾. Im gleichen Monat erschien eine Veröffentlichung von Pankratow und Mitarbb.¹³⁾, in der die Reaktion von Fluor mit einem Gemisch von Natriumazid und Calciumfluorid (1:4) zu Difluordiazen beschrieben wird.

Seither haben wir einige Umsetzungen von N_2F_2 mit verschiedenen Verbindungen studiert und dabei weitere Erfahrungen bei der Präparation gewonnen.

Das für die Reaktion verwendete technische Natriumazid (98–99-proz.) wird bei Raumtemperatur in einem Drehrohrreaktor aus Nickel (s. Abbild. im Versuchsteil) mit elementarem Fluor umgesetzt. Das nach (1) entstandene hochexplosive Fluorazid N_3F wird nicht isoliert, sondern in einer Nickelspirale durch Erhitzen auf 60–90° zersetzt, wobei gemäß (2) NF-Biradikale auftreten, die weiter nach (3) zu Difluor-



diazien rekombinieren. Die Reaktion verläuft nach der von uns gegebenen Vorschrift ohne Explosion.

Um eine gute Umsetzung nach Gl. (1) zu erzielen, muß NaN_3 stets im Überschuß vorliegen, da sonst N_2F_2 weiter zu NF_3 fluoriert wird. Wir haben deshalb im Gegensatz zu Pankratow und Mitarbb.¹³⁾ kein NF_3 bei unseren Versuchen nachweisen können. Weiter ist für die Umsetzung nach Gl. (1) die Gegenwart von Wasserdampf, beispielsweise durch Verwendung von feuchtem Natriumazid, oder besser von Fluorwasserstoff vorteilhaft. Vermutlich geht die Reaktion in diesen Fällen über N_3H , das die Fluorazidbildung begünstigt. Das bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildete N_2O wird durch Destillation im Hochvakuum abgetrennt. Mit unserer Apparatur stellen wir pro Stunde etwa 3 g N_2F_2 dar, was, bezogen auf das eingesetzte Fluor, einer Ausbeute von 34% entspricht.

Praktisch reines *trans*- N_2F_2 wird erhalten, wenn die Nickelspirale auf 60° erhitzt wird, bei 90° fallen zu etwa gleichen Teilen *cis*- und *trans*- N_2F_2 an.

Über die chemischen Reaktionen des Difluordiazens ist nur sehr wenig bekannt. Berücksichtigt man die sehr unterschiedlichen N–F- und N=N-Bindungsenergien $D_{N-F} = 61.4$ und $D_{N=N} = 97.5$ kcal/Mol¹⁴⁾, so versteht man den leichten Zerfall von N_2F_2 unterhalb von 100° in N_2 und F_2 ¹⁵⁾ und wird von N_2F_2 hauptsächlich die Eigenschaften eines starken Fluorierungs- bzw. Oxydationsmittels erwarten. Dies zeigen die folgenden Reaktionen¹⁶⁾:

¹²⁾ H. W. Roesky, O. Glemser und D. Bormann, *Angew. Chem.* **76**, 713 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 701 (1964).

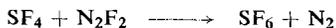
¹³⁾ A. V. Pankratow, O. M. Ssokolow und N. I. Ssawenkowa, *J. anorg. Chem. (UdSSR)* **9**, 2030 (1964), *C. A.* **61**, 10299f (1964).

¹⁴⁾ A. V. Pankratow, *Fortschr. Chem. (UdSSR)* **32**, 336 (1963), *C. A.* **59**, 216b (1963).

¹⁵⁾ Bei statischer Arbeitsweise, vgl. M. Lustig, *Inorg. Chem.* **4**, 104 (1965). Bei monatelangem Lagern in Stahlzylindern tritt ebenfalls eine teilweise Zersetzung in N_2 und F_2 auf. N_2F_2 ist thermodynamisch instabil bei Raumtemperatur, da beide Isomere positive Bildungsenthalpien besitzen, vgl. G. T. Armstrong und S. Marantz, *J. chem. Physics* **38**, 169 (1963).

¹⁶⁾ Vgl. hierzu auch M. Lustig, *Inorg. Chem.* **4**, 104 (1965). Unsere Ergebnisse stimmen mit dieser Arbeit überein. Sie wurden erstmalig am 1. September 1964 auf dem 148. Meeting der American Chemical Society vorgetragen.

SF₄, mit N₂F₂ im Nickelautoklaven bei 300° und 100 at Gesamtdruck umgesetzt, ergibt SF₆ nach:



SO₂, in gleicher Weise mit N₂F₂ behandelt, reagiert zu SOF₂, SO₂F₂ und N₂O; in Gegenwart von Chlor tritt SO₂FCl auf. In diesem Falle wirkt N₂F₂ als sauerstoffentziehendes Mittel. Ähnlich verhält sich N₂F₂ gegenüber NO, wobei als Reaktionsprodukt NOF, N₂O und NO₂ beobachtet werden.

Schließlich ließ man im Drehrohrreaktor eine Mischung von Natriumazid und Schwefel (4: 1) mit elementarem Fluor reagieren. Es entstanden SF₆, SO₂F₂, N₂F₂ und N₂O.

Die N=N-Bindung bleibt erhalten, wenn man N₂F₂ mit AsF₅ oder SbF₅ zu N₂F₂·AsF₅ bzw. N₂F₂·SbF₅ umsetzt. N₂F₂·AsF₅ erhielten *Moy* und *Young*¹⁷⁾ bei Raumtemperatur aus *cis*-N₂F₂ und AsF₅ als farblose feste Substanz, welche die Autoren aufgrund des ¹⁹F-kernmagnetischen Resonanzspektrums, der Röntgenaufnahme, letztere im Vergleich mit NO⁺[AsF₆]⁻, und des IR-Spektrums als [N₂F]⁺[AsF₆]⁻ formulieren.

N₂F₂·SbF₅, wie die Arsenverbindung nur mit *cis*-N₂F₂ zu gewinnen¹⁸⁾, ist eine farblose, feste Substanz, die an feuchter Luft N₂O und HF abspaltet. Bei der Hydrolyse entstehen N₂O, HF und SbF₆⁻-Ionen. Beim Erhitzen der Verbindung auf etwa 300° wird Stickstoff quantitativ entbunden. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine auch beim Vorliegen von SbF₆⁻-Ionen auftretende Absorption bei 650/cm¹⁹⁾ sowie eine Oberschwingung bei 570/cm, deren Hauptbande im fernen Infrarot liegen wird. Eine starke Bande bei 1060/cm wird der N—F-Valenzschwingung der [F—N=N]⁺-Gruppe und eine Bande bei 835/cm einer weiteren N—F-Valenzschwingung zugeordnet. Wir nehmen daher an, daß die neue Verbindung eine ionische Struktur wie [N₂F]⁺[AsF₆]⁻ besitzt und formulieren entsprechend als [N₂F]⁺[SbF₆]⁻.

Der *Volkswagenstiftung* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

¹⁷⁾ *D. Moy* und *A. R. Young II*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1889 (1965).

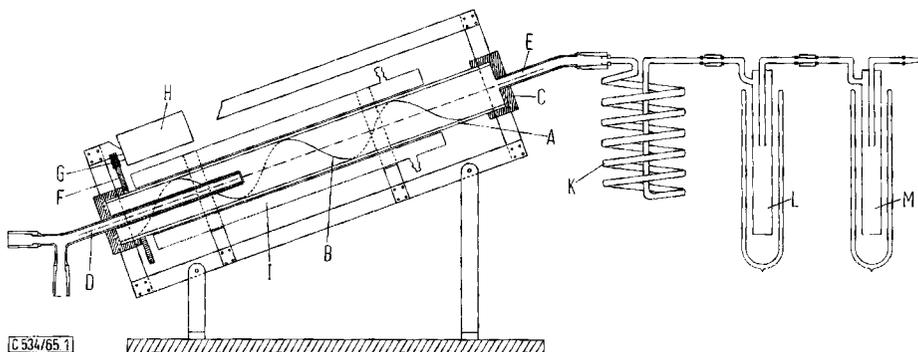
¹⁸⁾ *H. W. Roesky*, *D. Bormann* und *O. Glemser*, Kurznachr. Akad. Wiss. Göttingen Nr. 10 (1965).

¹⁹⁾ *G. A. Olate*, *S. I. Kühn*, *W. S. Tolgyesi* und *E. B. Baker*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 273 (1962).

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von N_2F_2

a) *Apparatur*: Für die Reaktion von Fluor mit Natriumazid wurde zuerst ein feststehendes Kupferrohr benutzt. Da gelegentlich heftige Explosionen auftraten, wurde später ein drehbares Nickelrohr verwendet, bei dem diese Komplikationen nicht festgestellt wurden (Abbild. 1).



Abbild. 1. Apparatur zur Darstellung von N_2F_2

A Nickelrohr, B Umwälzspiralen, C Nickelmanschetten, D Zuleitungsrohr, E Ableitungsrohr, F, G Zahnräder, H Motor, I Wasserkühlung, K Nickelschlange, L, M Kühlfallen

Ein in einem Eisengestell schräg montiertes Nickelrohr A (700 mm lang, 60 mm Durchmesser, 1,5 mm dick), im Innern mit Umwälzspiralen B aus Nickel ausgerüstet, ist an beiden Enden mit Nickelmanschetten C versehen, in denen das Rohr A gleitet und gegenüber denen es mit Kel-F-Fett abgedichtet ist. An die Manschetten ist das Zu (D)- und Ableitungsrohr (E) aus Nickel angeschweißt, außerdem sind diese mit dem eisernen Gestell der Halterung verbunden. Am unteren Ende des Nickelrohres sitzt ein Zahnrad F, das mit dem Zahnrad G des Motors H zur Drehung des Rohres A dient. In 1 mm Abstand vom Rohr A ist eine Vorrichtung zum Kühlen mit Wasser (I) angebracht. Das Zuleitungsrohr D ragt bis zur Hälfte in das Rohr A hinein, von der Manschette ab ist es durchlöchert.

Über einen Metallschliff ist am oberen Ende das Rohr A mit der Nickelschlange K verbunden, die in einem Ölbad auf bestimmte Temperatur erhitzt werden kann. Auf K folgen die Kühlfallen L und M, die mit flüssiger Luft gekühlt sind.

b) *Darstellung*: Man bringt feuchtes NaN_3 (98–99-proz., Firma Raschig, Ludwigshafen) in A ein, heizt das Ölbad der Nickelschlange K auf 60° , füllt flüssige Luft in die Fallen L und M und stellt hierauf den Triebemotor so ein, daß die Geschwindigkeit 2 Umdrehungen pro Min. beträgt. Nun leitet man Fluor mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 90 Blasen pro Min. (~ 12 l/Stde.) ein. Das in K gebildete N_2F_2 und entstandenes N_2O werden in den Kühlfallen kondensiert. Das Reaktionsprodukt wird i. Hochvak. destilliert.

Die so erhaltene Substanz war nach dem IR-Spektrum fast reines *trans*- N_2F_2 (ν_{N-F} 995/cm). Ausb. 3 g N_2F_2 /Stde. oder 34% (ber. auf eingesetztes Fluor).

N_2F_2 (66.0), Mol.-Gew. Gef. 66.5, 67.2 (nach Regnault).

Erhitzt man die Schlange K auf etwa 90° , so entstehen etwa gleiche Mengen von *cis*- und *trans*- N_2F_2 . Mischt man dem Fluorstrom HF bei, wird die Ausb. auf etwa 40% erhöht.

2. Reaktionen

a) Mit SF_4 : N_2F_2 und SF_4 wurden in einen mit flüssiger Luft gekühlten Nickel-Hochdruckautoklaven einkondensiert. Beim Erhitzen auf 300° steht das Gemisch (Überschuß SF_4) unter einem Druck von etwa 100 at. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend in sorgfältig getrocknete Quarzfällen kondensiert. Nach dem IR-Spektrum liegen SF_6 und SOF_2 neben nicht umgesetztem SF_4 vor (SOF_2 ist bereits im Ausgangsmaterial enthalten).

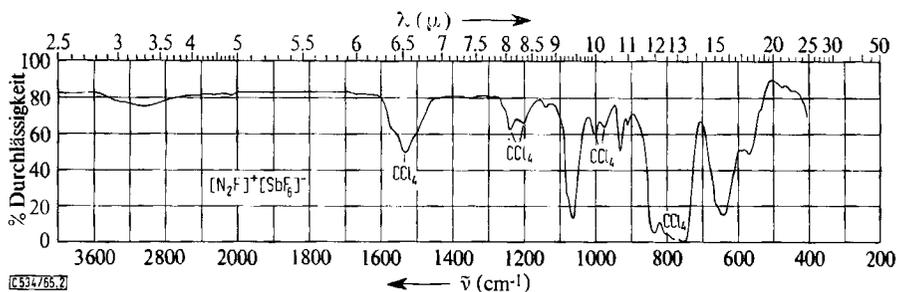
b) Mit SO_2 : Wie vorstehend wurde N_2F_2 mit SO_2 umgesetzt. Hauptprodukt (IR-Spektrum) waren SO_2F_2 , SOF_2 und N_2O neben nicht umgesetztem N_2F_2 . In Gegenwart von Chlor entsteht SO_2FCl .

c) Mit NO : Reaktionsbedingungen wie bei a). Hauptprodukt (IR-Spektrum) waren NOF , N_2O und NO_2 neben nicht umgesetztem N_2F_2 .

d) Mit Schwefel: In das Reaktionsrohr A (Abbild. 1) wurde ein Gemisch von NaN_3 und Schwefel (4:1) gefüllt und dann der F_2 -Strom eingestellt. Die Reaktionsprodukte waren (IR-Spektren) SF_6 , SO_2F_2 , N_2F_2 und N_2O . Keine Änderung in der Art der Reaktionsprodukte bei Variation des S-Gehaltes der Mischung.

e) Mit SbF_5 : In eine mit flüssiger Luft gekühlte Quarzfalle wurden nacheinander mehrfach dest. SbF_5 und dazu überschüss. *cis-* und *trans-N₂F₂*⁴⁾ kondensiert. Hierauf wurde das Kühlbad weggenommen und die Falle einige Zeit bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Druck im Gefäß soll dabei zwischen 100 und 150 Torr betragen. Nach etwa einer Stde. untersuchte man das gebildete Produkt. Die Präparation der Proben für die Analysen und für das IR-Spektrum erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß. Der durch Erhitzen auf 300° entbundene Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

$N_2F_2 \cdot SbF_5$ (282.7) Ber. F 47.03 N 9.93 Sb 43.06 Gef. F 45.6 N 9.85 Sb 43.4



Abbild. 2. IR-Spektrum von $N_2F_2 \cdot SbF_5$ in CCl_4

Hydrolytische Zersetzung: 500 mg der Substanz werden in einer Teflonfalle mit Wasser zersetzt. Das entstandene N_2O wird abgezogen und durch sein charakteristisches IR-Spektrum nachgewiesen.

[534/65]