

Oskar Glemser und Udo Biermann

Reaktionen mit Stickstofftrifluorid, II¹⁾

Über Umsetzungen zwischen Stickstofftrifluorid und verschiedenen Oxiden der Nichtmetalle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 19. Oktober 1966)

Bei den Umsetzungen von Nichtmetalloxiden mit NF_3 sind zwei Reaktionstypen zu unterscheiden.

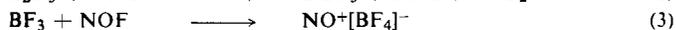
1. Fluorierung unter Sauerstoffentzug,
2. Fluorierung ohne Sauerstoffentzug.

Die Fluorierung unter Sauerstoffentzug führt zu den entsprechenden Nichtmetalloxyfluoriden oder Nichtmetallfluoriden und primär zu NOF. Dieses kann entweder weiter fluorieren, wobei Stickoxide entstehen, oder Nitrosylverbindungen bilden. Bei der Fluorierung ohne Sauerstoffentzug kommt man zu entsprechenden Oxyfluoriden, wobei NF_3 entweder zu N_2F_4 oder zu N_2 defluoriert wird.

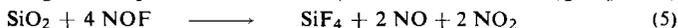
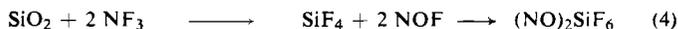
Beim Einleiten von NF_3 in geschmolzenen Schwefel entstehen bei 350–400°, wie wir kürzlich mitteilten¹⁾, in guter Ausbeute Thiazylfluorid, NSF, und Thiothionylfluorid, SSF_2 . NF_3 wirkt demnach nicht nur als Fluorierungsmittel (SSF_2), sondern kann auch den Stickstoff an der Reaktion mitbeteiligen (NSF).

Um das chemische Verhalten von NF_3 weiter kennenzulernen, untersuchten wir die Umsetzungen mit verschiedenen Oxiden der Nichtmetalle, z. B. B_2O_3 , SiO_2 , CO, CO_2 , NO_2 , N_2O , P_2O_5 , SO_2 , SO_3 , SeO_2 und J_2O_5 , wobei sowohl mit strömendem NF_3 als auch im Autoklaven unter Druck gearbeitet wurde.

Wird bei 615° in einem Nickelrohr NF_3 über B_2O_3 geleitet, so laufen offensichtlich folgende Reaktionen ab:



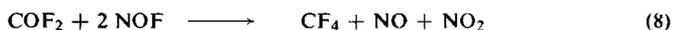
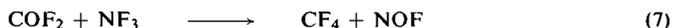
Der Umsatz zu dem hygroskopischen, in schönen farblosen Kristallen auftretenden Nitrosyltetrafluorborat NOBF_4 ist nahezu vollständig (Ausb. 90%), daneben entstehen die Stickoxide NO und NO_2 . Unter den gleichen Bedingungen reagiert SiO_2 mit NF_3 zu farblosem, hygroskopischem Dinitrosylhexafluorosilicat $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$ (Ausb. 90%) gemäß:



¹⁾ I. Mitteil.: O. Glemser, U. Biermann, J. Knaak und A. Haas, Chem. Ber. 98, 446 (1965).

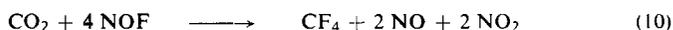
Als Nebenprodukte findet man gemäß Reaktionsgleichung (5) SiF_4 , NO und NO_2 .

Ein äquimolares Gemisch von CO und NF_3 wandelt sich im Nickelrohr bei 450° nur wenig, bei 520° fast ganz (90–95% Ausb.) in COF_2 um. Daneben werden, den Gleichungen (7) und (8) entsprechend, CF_4 , NO und NO_2 gebildet.



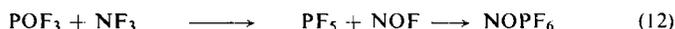
Einen quantitativen Umsatz zu COF_2 erzielt man durch einen leichten Überschuß an CO . Nach dieser Methode ist es möglich, auf bequeme Weise und kontinuierlich größere Mengen an COF_2 herzustellen.

Für die Reaktion mit CO_2 benötigt man erwartungsgemäß eine höhere Temperatur. CO_2 ergibt mit NF_3 (Verhältnis 1:1) bei 825° im Nickelrohr in 80-proz. Ausbeute COF_2 neben CF_4 , NO und NO_2 ²⁾, gemäß



In der V. Gruppe des Periodensystems ist bei den Stickstoffoxiden die technische Verwertung der Reaktion zwischen NF_3 und NO zur Darstellung von Tetrafluorhydrazin N_2F_4 seit einiger Zeit bekannt³⁾. Dagegen erhielten wir im Nickelrohr mit NO_2 bzw. N_2O und NF_3 bei Temperaturen bis 770° nur Spuren von NOF .

Aus P_2O_5 entsteht, wenn es mit NF_3 (Verhältnis 1:1) im Nickelautoklaven auf 480° erhitzt wird, in 40-proz. Ausbeute POF_3 sowie NO und NO_2 .



Bei einem Verhältnis von $\text{NF}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ wie 2 : 1 bildet sich zusätzlich in geringer Ausbeute NOPF_6 gemäß Gl. (12).

In der sechsten Gruppe des Periodensystems gibt Sauerstoff mit NF_3 , im Nickelrohr bis 770° erhitzt, keine Reaktion. Bei den Oxiden des Schwefels, SO_2 und SO_3 , liegen bereits Untersuchungen mit N_2F_4 und N_2F_2 vor. Während SO_2 mit N_2F_4 Difluoramidosulfonylfluorid FSO_2NF_2 ⁴⁾, mit SO_3 *N,N*-Difluor-hydroxylamin-*O*-fluorosulfat FSO_3NF_2 ⁴⁾ gibt, verhält sich N_2F_2 anders. Es bilden sich nur die Oxyfluoride des Schwefels neben entweder Stickstoff oder N_2O ^{5,6)}. Ähnlich reagiert NF_3 .

Aus NF_3 und SO_2 (Verhältnis 1:1), bei 455° im Nickelrohr umgesetzt, erhält man in 60-proz. Ausbeute SOF_2 sowie NO und NO_2 gemäß



²⁾ In der Kondensationsfalle beobachtet.

³⁾ *E. J. Du Pont de Nemours & Cie, Brit. Pat. 895943 (1962), C. A. 57, 5590 b (1962).*

⁴⁾ *M. Lustig, L. L. Bumgardner und J. K. Ruff, Inorg. Chem. 3, 917 (1964).*

⁵⁾ *M. Lustig, Inorg. Chem. 4, 104 (1965).*

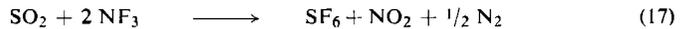
⁶⁾ *H. W. Roesky, O. Glemser und D. Bormann, Chem. Ber. 99, 1589 (1966).*

Die gleichzeitige Bildung von NO und NO₂ kann, wie z. B. bei den Reaktionen von NF₃ mit CO, nur über NOF als Zwischenstufe gedeutet werden. Als Nebenprodukte treten N₂F₄ und SO₂F₂ auf, wofür folgender Reaktionsschritt



anzunehmen ist. Tatsächlich findet man SO₂F₂ und N₂F₄ im Mengenverhältnis 1:1.

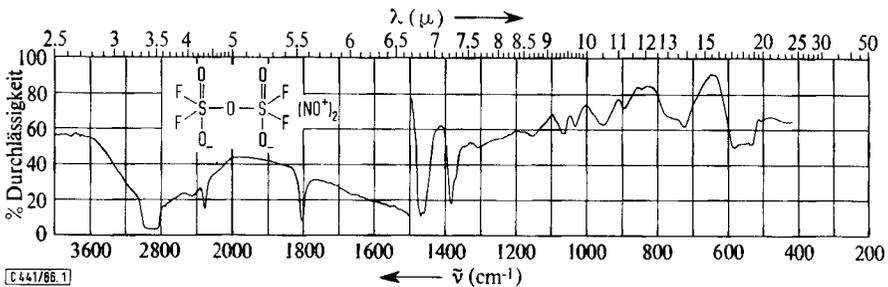
Erhitzt man dagegen NF₃ und SO₂ (Verhältnis 1:1) im Nickelautoklaven auf 440°, so fallen SO₂F₂ (Ausb. 50%) neben SF₆ und NO₂ (Ausb. 50 bzw. 45%) an. Bei gleicher Reaktionstemperatur, aber einem Überschuß an NF₃ (NF₃:SO₂ = 2:1) erhält man fast nur SF₆ und NO₂, gemäß



Aus diesen Versuchsergebnissen kann geschlossen werden, daß bei den Strömungsversuchen ausschließlich SOF₂ neben wenig SO₂F₂ gebildet wird. Unter Druck ist beim Verhältnis SO₂ zu NF₃ wie 1:1, wie aus Gl. (16) unter Berücksichtigung der eingesetzten und erhaltenen Volumina zu folgern ist, das Auftreten von SO₂F₂, im Überschuß von NF₃ jedoch das SF₆ begünstigt. Allerdings verlaufen die Druckversuche auch über die Bildung von SOF₂, wie man dem Versuch, in dem SO₂ und NF₃ wie 2:1 eingesetzt werden, entnehmen kann.

SO₃ gibt mit NF₃ im Nickelrohr bei 520° SO₂F₂ (30%) und SOF₂ (4%) sowie NO und NO₂. Daneben entsteht ein weißer, hygroskopischer Feststoff, der sich als (NO)₂[S₂O₅F₄], Dinitrosyldisulfuryltetrafluorid, erwies.

Das Massenspektrum zeigte die der Formel entsprechenden Bruchstücke: 99 SO₃F⁺ (30); 83 SO₂F⁺ (10); 80 SO₃⁺ (100); 67 SOF⁺ (2.3); 64 SO₂⁺ (28); 48 SO⁺ (34); 32 S⁺ (8); 30 NO⁺ (12); 19 F⁺ (3).



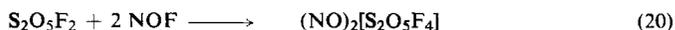
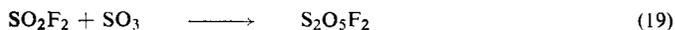
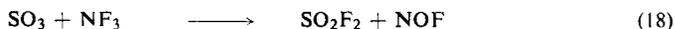
IR-Spektrum von (NO)₂[S₂O₅F₄] (Film)

Das IR-Spektrum der Substanz (Abbild.) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich mittelstarke Banden bei 2320, 1155, 1072, 1038, 955, 900, 770, 725, 585, 555 und 535/cm. Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden ist ohne Kenntnis des Ramanpektrums schwierig. Die Bande bei 2320/cm kann eindeutig dem NO⁺ zugeordnet werden. Die Banden mit den höchsten Wellenzahlen fallen in den Erwartungsbereich der ν_s(OSO)- und ν_{as}(OSO)-Schwingungen mit endständigem Sauerstoffatom (im ganzen sind vier Schwingungen möglich). Anschließend sollte die Bande der ν_{as}(S-O-S)-

Brückenschwingung auftreten. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Banden bei 770 und 725/cm um $\nu_{(S-F)}$ -Schwingungen. Die Banden zwischen 500 und 600/cm fallen in den Bereich der $\delta_{(SO_2)}$ - und $\delta_{(OSF)}$ -Schwingungen.

Der $\nu_{s(SOS)}$ -Brückenschwingung, die bei anderen Verbindungen bei ca. 730/cm liegt, läßt sich schwerlich eine gemessene Bande zuordnen.

Das Dinitrosyldisulfuryltetrafluorid konnte auch noch wie folgt dargestellt werden: Läßt man NOF bei Raumtemperatur auf Pyrosulfurylfluorid $S_2O_5F_2$ (Verhältnis 2:1) einwirken, so bildet sich quantitativ rein weißes $(NO)_2[S_2O_5F_4]$.



Unter Druck setzen sich NF_3 und SO_3 im Verhältnis 1:1 zu SO_2F_2 und SF_6 um, während bei einem Verhältnis von NF_3 zu SO_3 wie 2:1 ausschließlich SF_6 gebildet wird.

Im Nickelautoklaven erhält man durch Umsetzung von SeO_2 mit NF_3 (Verhältnis 1:1) bei 440° $SeOF_2$ (Ausb. 50%) neben SeF_6 , NO und NO_2 . Man kann den Reaktionsablauf analog Gl. (13) und (14) formulieren. Das Auftreten von Stickoxiden spricht wieder für NOF als Primärprodukt.

Eine Reaktion von NF_3 mit J_2O_5 bei 320° im Autoklaven wird nicht beobachtet; J_2O_5 zerfällt bei dieser Temperatur in Jod und Sauerstoff und diese reagieren unter den genannten Bedingungen nicht mit NF_3 .

Diskussion der Ergebnisse

Bei den untersuchten Umsetzungen der Nichtmetalloxide mit NF_3 sind zwei Reaktionstypen zu unterscheiden:

I. Fluorierung unter Sauerstoffentzug,

II. Fluorierung ohne Sauerstoffentzug.

I. Die Fluorierung unter Sauerstoffentzug führt zu den entsprechenden Nichtmetalloxyfluoriden oder Nichtmetallfluoriden und primär zu NOF. Dieses wirkt entweder weiter fluorierend, wobei NO und/oder NO_2 entstehen⁷⁾, oder es bilden sich Nitrosylverbindungen gemäß nachstehenden Modellgleichungen (M = Nichtmetall).



[Gl. (7) (8) (9) (10) (12) (13) (14) (17)]

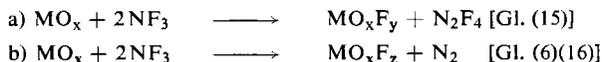


[Gl. (1) (2) (3) (4) (5) (12) (18) (19) (20)]

II. Die Fluorierung führt ohne Sauerstoffentzug zu dem entsprechenden Oxyfluorid, wobei NF_3 entweder zu N_2F_4 oder zu N_2 defluoriert wird. Die Bildung von

⁷⁾ NO kann auch unter den gewählten Versuchsbedingungen durch thermische Zersetzung von NO_2 entstehen.

N_2F_2 ist wegen der angewandten Reaktionstemperatur nicht möglich⁸⁾. Folgende Modellgleichungen sollen diesen Befund formulieren:



Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle und apparative Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

1. Reaktionen mit strömendem NF_3 ⁹⁾ im Nickelrohr

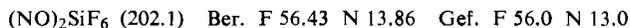
An beiden Enden des Nickelrohres (500 mm lang, 5 mm dick, 30 mm Durchmesser) sind mit Hilfe von Gewinden wassergekühlte, mit Teflonringen gedichtete Metallschliffstücke angebracht. Zur Heizung wird ein elektrischer Ofen benutzt, der sich über das Nickelrohr schieben läßt. Vor dem Rohr befindet sich ein mit Kel-F-Öl gefüllter Sicherheitsblasenzähler aus Quarz. Hinter dem Rohr sind 3 Quarzfallen angebracht; die erste wird mit flüssigem Pentan auf -110 bis -100° , die beiden anderen werden mit flüssiger Luft gekühlt. Die letzte Quarzfalle dient zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit.

Alle bekannten flüchtigen Verbindungen wurden durch Molmassebestimmungen¹⁰⁾ und durch das IR-Spektrum charakterisiert. Weitere Einzelheiten sind aus der Tab. zu entnehmen.

Versuch Nr. 1: In die Reaktionszone des Nickelrohres wird ein Nickelschiffchen mit B_2O_3 eingeführt. Alle Quarzfallen sind mit flüssiger Luft gekühlt. Das gebildete $NOBF_4$ setzt sich an den gekühlten Enden des Nickelrohres ab.

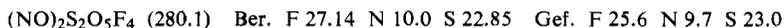


Versuch Nr. 2: Ein Drittel des Rohres wird mit SiO_2 gefüllt und durch feine Nickelgaze festgehalten. Auch in diesem Falle setzt sich $(NO)_2SiF_6$ an den kalten Rohrenden ab.



Versuch Nr. 3: In der ersten Quarzfalle (mit Pentan auf -110 bis -100° gekühlt) kondensiert das gebildete COF_2 neben NO und NO_2 . Diese Fraktion ist stets mit etwas SiF_4 verunreinigt, das sich aus COF_2 und der Quarzfalle bildet. Durch Destillation i. Hochvak. kann reines COF_2 erhalten werden. In der zweiten Quarzfalle (flüssige Luft) befinden sich nicht umgesetztes NF_3 , CO und CF_4 .

Versuch Nr. 10: Dem Blasenähler folgt eine Quarzfalle, in der sich SO_3 befindet und die auf $+50^\circ$ gehalten wird. Auf diese Weise dient NF_3 als Trägergas für SO_3 . Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einer mit Aceton/Trockeneis auf -80° und in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen aufgefangen. An den kalten Enden des Rohres setzt sich ein gelbweißer Feststoff ab, der durch Sublimation in rein weißes $(NO)_2[S_2O_5F_4]$ übergeführt wird.



⁸⁾ M. Lustig, *Inorg. Chem.* **4**, 104 (1965).

⁹⁾ Darstellung bei O. Glemser, J. Schröder und J. Knaak, *Chem. Ber.* **99**, 371 (1966).

¹⁰⁾ Beschreibung bei O. Glemser, H. W. Roesky, K. H. Hellberg und H. U. Werther, *Chem. Ber.* **99**, 2652 (1966).

Daten für die Umsetzung von NF_3 mit Nichtmetalloxiden

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3/Oxid)	Art der Reaktion	Reaktions-temp.	Verweilzeit von NF_3 im Reaktionsraum [Min.]	g eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3	Umsatz [%]	Reaktionsprodd. [g]	% Ausb. (bez. auf umges. NF_3)	
1	B_2O_3 (3:1)	Strömung	615°	145	26 (0)	100	NOBF_4 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	29 3.2	90
2	SiO_2 (2:1)	Strömung	615°	157	30 (0)	100	$(\text{NO})_2\text{SiF}_6$ SiF_4 $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}$	36 2.2	90 7
3	CO (1:1)	Strömung	520°	42	71 (47)	36	COF_2 CF_4 NO, NO_2	30 4	90—95 15—20
	(1:1)		520°	80	50 (10.2)	80	COF_2 CF_4 NO, NO_2	50 8	90—95 15—20
	Überschuß CO			80	50 (ca. 2)	96	COF_2	67	100
4	CO_2 (1:1)	Strömung	825°	2120	10 (Spuren)	100	COF_2 CF_4 NO_2, NO	11 1.8	80 20
5	N_2O (1:1)	Strömung	bis 770°	557	10 (9)	10	Spuren NOF		
6	NO_2 (1:1)	Strömung	bis 770°	300	10 (10)	0	Spuren NOF		
7	P_2O_5 (1:1)	Druck	6 Stdn., 210°, 13) 12 Stdn., 320°, 25 Stdn., 415°, 24 Stdn., 480°		6 (0)	100	POF_3 NO, NO_2	3.5	40

13) Die angegebenen Versuchszeiten und -Temperaturen beziehen sich auf jeweils einen Versuch, bei dem diese nacheinander eingestellt wurden.

Fortsetzung der Tabelle

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF ₃ /Oxid)	Art der Reaktion	Reaktions-temp.	Verweilzeit von NF ₃ im Reaktionsraum [Min.]	g eingeseztes (nicht umgesetztes NF ₃)	Umsatz [%]	Reaktionsprod. [g]	% Ausb. (bez. auf umges. NF ₃)
8	(2:1)	Strömung	3 Std., 210°, 13	100	6 (0)	100	POF ₃	45
			20 Std., 320°				NOPF ₆	4
9	O ₂ (1:1)	Strömung	20 Std., 410°	72	24 (6)	75	NO, NO ₂	ca. 0.5
			24 Std., 480°				NO, NO ₂	1
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	bis 770°	100	34 (34)	0	SO ₂ F ₂	20
			455°				SO ₂ F ₂	1
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	10 Std., 240°, 13	72	24 (6)	75	N ₂ F ₄	1
			16 Std., 340°				NO, NO ₂	1
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	25 Std., 440°	72	24 (6)	75	SO ₂ F ₂	18.3
			24 Std., 400°				SF ₆	8.5
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	10 Std., 240°, 13	100	17 (0)	100	NO ₂	2.6
			16 Std., 340°				N ₂	
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	25 Std., 440°	100	17 (0)	100	SF ₆	15.5
			24 Std., 400°				NO ₂ , NO, N ₂	
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	10 Std., 240°, 13	100	17 (0)	100	Spuren SO ₂ F ₂	
			16 Std., 340°					
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	25 Std., 440°	100	17 (0)	100	SO ₂ F ₂	9.3
			24 Std., 400°				SOF ₂	7.8
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	10 Std., 240°, 13	100	8.6 (0)	100	NO ₂ , NO, N ₂	
			16 Std., 340°					
9	SO ₂ (1:1)	Strömung	25 Std., 440°	100	8.6 (0)	100	SO ₂ F ₂	50
			24 Std., 400°				SOF ₂	50
10	SO ₃ Überschub NF ₃	Strömung	520°	80	30 (20)	33	SO ₂ F ₂	7
							SOF ₂	2.5
10	SO ₃ Überschub NF ₃	Strömung	520°	80	30 (20)	33	(NO) ₂ [S ₂ O ₅ F ₄]	7
							NO, NO ₂	30
10	SO ₃ Überschub NF ₃	Strömung	520°	80	30 (20)	33	Spuren SF ₆	

Die Umsetzung zwischen Pyrosulfurylfluorid und NOF wird in einem Stahlautoklaven, der innen mit Teflon ausgekleidet ist, vorgenommen. Der Autoklav wird mit 13.4 g $S_2O_5F_2$ ¹¹⁾ gefüllt und anschließend bei der Temperatur der flüssigen Luft 7.2 g NOF¹²⁾ einkondensiert. Danach läßt man den Autoklaven auf Raumtemp. auftauen, beläßt ihn 2 Tage bei dieser Temp. und erhitzt anschließend ca. 2 Stdn. auf 35°. Es bilden sich 20 g $(NO)_2/S_2O_5F_4$.

2. Reaktionen mit NF_3 unter Druck

In einem Nickelautoklaven¹⁰⁾ von ca. 100 ccm Inhalt werden die Ausgangsprodukte bei der Temp. der flüssigen Luft einkondensiert, der Autoklav dann langsam auf Reaktionstemp. erhitzt und dort einige Stdn. belassen (vgl. Tab.). Nach Abkühlung auf Raumtemp. fängt man die Reaktionsprodukte in mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen auf und trennt durch fraktionierte Destillation i. Hochvak.

Bei *Versuch Nr. 11* wurden die Reaktionsprodukte in Teflonfallen kondensiert, da das gebildete $SeOF_2$ stark mit Glas oder Quarz reagiert.

Wie bei 1. wurden auch hier die bekannten Verbindungen durch Molmassebestimmungen und das IR-Spektrum charakterisiert. Alle weiteren Einzelheiten findet man in der Tab.

¹¹⁾ $S_2O_5F_2$ wurde aus $ClCN$ und Fluorsulfonsäure dargestellt, *R. Appel* und *G. Eisenhauer*, *Angew. Chem.* **70**, 742 (1958).

¹²⁾ NOF wurde von Ozark-Mahoning Co. bezogen.