

Oskar Glemser, Joachim Wegener und Rüdiger Mews

Reaktionen mit Stickstofftrifluorid, III¹⁾

Über Reaktionen des Stickstofftrifluorids mit verschiedenen Verbindungen des Vanadins, Chroms, Molybdäns und Wolframs

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 7. Februar 1967)



Die Reaktionen von NF_3 mit V_2O_5 , CrO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , VCl_3 , CrCl_3 , Mo, W, VN, MoN und MoS_2 werden studiert. V_2O_5 gibt bei 400° $\text{NO}[\text{VOF}_4]$ neben VOF_3 , Cr_2O_3 bei 430° ein Gemisch von $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrF}_3$, MoO_3 bei 430° $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ neben MoO_2F_2 und MoF_6 , WO_3 bei 430° $\text{NO}[\text{WOF}_3]$ neben WF_6 . CrO_3 reagiert bis zu seinem Zersetzungspunkt von 200° nicht. VCl_3 setzt sich bei 70° zu $\text{VCl}_{1,5}\text{F}_{1,5}$, bei höheren Temperaturen zu VF_3 und VCl_4 bzw. VF_5 und VCl_4 um. Aus CrCl_3 entsteht bei 480° reines CrF_3 . Aus Mo-Pulver erhält man bei 280° über MoF_3 als Zwischenprodukt MoF_6 , aus W-Pulver bei 280° WF_6 . VN wandelt sich bei 200° teilweise, bei 400° vollständig in VF_3 um, während MoN bei 260° über das Zwischenprodukt MoF_3 in MoF_6 übergeht. Aus MoS_2 entstehen die gasförmigen Verbindungen MoF_6 , NSF, SF_4 und SF_6 .



Im Rahmen unserer Arbeiten über das chemische Verhalten des Stickstofftrifluorids berichteten wir über die Umsetzung mit geschmolzenem Schwefel zu NSF und SSF_2 ²⁾ sowie über Reaktionen mit verschiedenen Oxiden der Nichtmetalle¹⁾. Wir haben nun unsere Untersuchungen auf V_2O_5 , CrO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , VCl_3 , CrCl_3 , VN, MoN, MoS_2 sowie auf metallisches Molybdän und Wolfram ausgedehnt.

Alle Versuche wurden mit strömendem NF_3 unter teilweiser Verwendung von sauerstofffreiem Stickstoff als Trägergas ausgeführt. Die Substrate befanden sich in einem Sinterkorund-Schiffchen, das in die Mitte eines heizbaren Nickelrohrs geschoben wurde.

I. Oxide

1. V_2O_5

V_2O_5 setzt sich bei 400° in 12 Stdn. quantitativ zu Nitrosyl-oxotetrafluorovanadat(V), $\text{NO}[\text{VOF}_4]$, das mit etwas VOF_3 verunreinigt ist, um; daneben sind noch NO, NO_2 , Spuren von NOF und NO_2F zu beobachten³⁾. Das in langen farblosen Nadeln anfallende $\text{NO}[\text{VOF}_4]$ ist extrem hygroskopisch; es läßt sich bei 70° nur unter Zer-

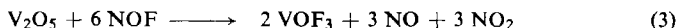
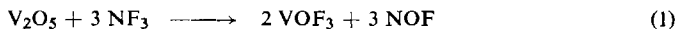
¹⁾ II. Mittel.: O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber. 100, 1184 (1967).

²⁾ O. Glemser, U. Biermann, J. Knaak und A. Haas, Chem. Ber. 98, 446 (1965).

³⁾ VF_5 war auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht nachzuweisen.

setzung sublimieren. Das Massenspektrum zeigt die der Formel entsprechenden Bruchstücke (in Klammern relative Häufigkeit): 124, VOF_3^+ (83); 108, VF_3^+ (5.5); 105, VOF_2^+ (100); 86, VOF^+ (7); 70, VF^+ (1.5); 67, VO^+ (1); 51, V^+ (5); 30, NO^+ (9). Im IR-Spektrum findet man die scharfe Bande ν_{NO^+} bei 2330 (mst) und $\nu_{\text{V=O}}$ bei 1020/cm (st).

Das Auftreten von VOF_3 und NOF sowie die gelungene Synthese von $\text{NO}[\text{VOF}_4]$ aus NOF und VOF_3 legen folgenden Reaktionsmechanismus nahe:

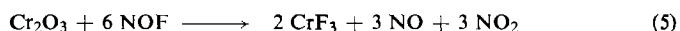
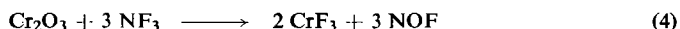


V_2O_5 verhält sich demnach gegenüber NF_3 ähnlich wie B_2O_3 und SiO_2 ¹⁾, jedoch mit dem Unterschied, daß vollständig fluoriertes VF_5 bzw. NO^+VF_6^- unter den hier gewählten Bedingungen nicht auftreten.

2. Chromoxide

a) CrO_3 zeigt bis 200°, der Temperatur der beginnenden Zersetzung⁴⁾, keine Reaktion mit NF_3 .

b) Cr_2O_3 läßt sich bei 430° nur unvollständig zu CrF_3 umsetzen, wie aus der Röntgenanalyse hervorgeht. Weiter werden NOF in größeren Mengen (10% der gasförmigen Produkte) sowie NO , NO_2 und Spuren von NO_2F festgestellt, so daß der Reaktionsablauf gemäß



formuliert werden kann.

Im Röntgendiagramm des entstandenen Gemisches von CrF_3 (60.8%) und Cr_2O_3 (39.2%) wurden folgende d -Werte vermessen (in Å): 3.63; 2.675; 2.62; 2.447; 2.171; 1.814; 1.673; 1.652; 1.592; 1.446; 1.431; 1.312; 1.294; 1.268; 1.237.

Die d -Werte (in Å) von CrF_3 ⁵⁾ sind: 3.618; 2.615; 2.172; 1.809; 1.651; 1.586; 1.464; 1.312; 1.273.

d -Werte von Cr_2O_3 ⁶⁾: 3.633; 2.666; 2.480; 2.176; 1.816; 1.672; 1.579; 1.465; 1.431; 1.296; 1.239.

Bei Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 700° wird keine prinzipielle Änderung des Reaktionsverlaufs erzielt.

3. MoO₃

Aus MoO_3 und NF_3 erhält man bei 430° in 10 Stdn. mit etwa 80% Ausbeute das farblose, stark hygroskopische Nitrosyl-dioxotrifluoromolybdat(VI), $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$;

⁴⁾ Oberhalb des Schmelzpunktes bei 198° wird die Zersetzung von CrO_3 merkbar, vgl. O. Glemser, A. Müller und U. Stöcker, Z. anorg. allg. Chem. 333, 25 (1964).

⁵⁾ K. Knox, Acta crystallogr. [Copenhagen] 13, 507 (1960).

⁶⁾ ASTM-Kartei.

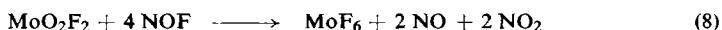
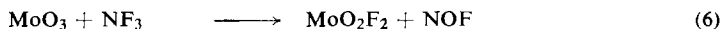
daneben treten noch MoO_2F_2 , MoF_6 , NOF , NO und NO_2 auf. $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ und MoO_2F_2 lassen sich durch Sublimation im Hochvakuum trennen: bei 120° sublimiert MoO_2F_2 , bei 150° die Nitrosylverbindung, letztere allerdings unter schwacher Zersetzung.

Im Massenspektrum von $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ sind nur entsprechende Bruchstücke zu finden (in Klammern relative Häufigkeit): Haupt-Peaks 168, MoO_2F_2^+ (96); 149, MoO_2F^+ (61); 130, MoO_2^+ (9); 114, MoO^+ (8); 98, Mo^+ (10).

Im IR-Spektrum werden die beobachteten Banden wie folgt zugeordnet: ν_{NO^+} 2320; $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ 930, 980; $\nu_{\text{Mo}-\text{F}}$ 640/cm.

Durch Röntgenstrahlung (Cu-K_α) wird $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ zersetzt, so daß bis jetzt eine Debye-Scherrer-Aufnahme nicht gelang.

Entsprechend den Versuchsdaten ist folgender Reaktionsablauf denkbar:



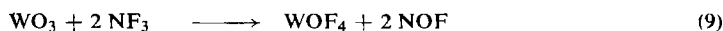
4. WO_3

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie MoO_3 gibt WO_3 mit NF_3 in nahezu quantitativer Ausbeute das in schönen farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen anfallende Nitrosyl-oxopentafluorowolframat(VI), $\text{NO}^+[\text{WOF}_5]^-$, neben WF_6 , NO und NO_2 . $\text{NO}[\text{WOF}_5]$ läßt sich nicht durch Sublimation reinigen.

Im IR-Spektrum werden im Bereich von 4000–420/cm folgende Banden beobachtet: ν_{NO^+} 2330 (m); $\nu_{\text{W}=\text{O}}$ 1005 (st); $\nu_{\text{W}-\text{F}}$ 625 (st, breit) und 450/cm (st, breit) (m = mittel; st = stark).

Für die Interferenzen der Röntgenpulverdiagramme werden folgende d -Werte ermittelt (s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, in Å): 5.12 (m), 4.865 (m), 4.52 (s), 3.66 (s), 3.53 (sst), 3.39 (s), 2.92 (s), 2.13 (s)⁷⁾.

Für den Reaktionsablauf lassen sich folgende Gleichungen formulieren:



Vielleicht tritt als Zwischenprodukt WO_2F_2 auf, das aber bei der hier gewählten Versuchstemperatur von 430° nicht stabil ist⁸⁾, sondern in WOF_4 und WO_3 zerfällt.

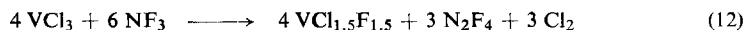
⁷⁾ Als die vorliegende Arbeit experimentell abgeschlossen war, fanden wir zufällig einen Hinweis auf $\text{NO}[\text{WOF}_5]$ bei *K. Ralston* und *F. J. Musil*, Nucl. Sci. Abstr. 15 (4), Nr. 3994 (1961), C. A. 59, 8215e (1963). Die dort angegebenen d -Werte der Pulveraufnahme von $\text{NO}[\text{WOF}_5]$ sind in Å: 5.12; 4.87; 4.55; 3.66; 3.54; 3.40; 2.94; 2.113, also mit den von uns ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

⁸⁾ *O. Ruff*, *F. Eisner* und *W. Heller*, Z. angew. Chem. 52, 256 (1907).

II. Chloride

1. VCl_3

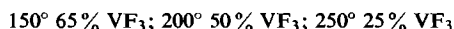
Bereits bei 70° setzt sich VCl_3 mit NF_3 unter teilweisem Ersatz des Chlors durch Fluor zu der neuen dunkelbraunen Verbindung $\text{VCl}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ um, wobei als gasförmige Produkte N_2F_4 und NF_2Cl (Spuren) auftreten, so daß folgender Reaktionsverlauf möglich erscheint:



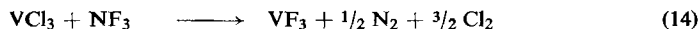
Aus den Interferenzen des Röntgendiagrammes von $\text{VCl}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ sind folgende d -Werte (in \AA) zu ermitteln: 5.90 (st); 3.63 (st); 2.58 (sst); 2.33 (s); 1.93 (st); 1.824 (s); 1.713 (m); 1.650 (s); 1.540 (ss); 1.366 (m), 1.276 (s).

70° ist die niedrigste Temperatur, die bis jetzt bei einer Reaktion mit NF_3 beobachtet wurde. $\text{VCl}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ ist das erste Chlorfluorid des dreiwertigen Vanadins.

Bei Steigerung der Reaktionstemperatur wird bis 300° nur VF_3 gebildet, wobei folgende Ausbeuten erzielt wurden:



VF_3 bleibt im Schiffchen zurück. Das durch die Fluorierung freiwerdende, aus VCl_3 stammende, Chlor setzt sich mit diesem teilweise zu VCl_4 um, so daß folgender Reaktionsablauf möglich ist:

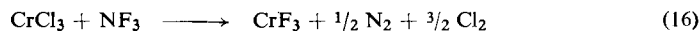


Das entstandene VF_3 ist rein, die Interferenzen der Röntgenpulveraufnahme stimmen mit denen von *Jack* und *Gutmann*⁹⁾ überein, d -Werte in \AA : 3.71; 2.68; 2.59; 2.227; 1.859; 1.687; 1.639; 1.565; 1.510; 1.492; 1.340; 1.283; 1.238; 1.217; 1.190.

Oberhalb 400° bildet sich aus VCl_3 nur noch VF_5 neben VCl_4 und Cl_2 . Daneben wurden Spuren von VF_3 nachgewiesen.

2. CrCl_3

In 60-proz. Ausbeute erhält man reines CrF_3 , wenn sublimiertes CrCl_3 mit NF_3 bei 480° umgesetzt wird. Als Nebenprodukt erscheint Cl_2 , und Spuren von Stickoxiden sind nachzuweisen.



Die aus der Röntgenaufnahme ermittelten d -Werte sind in Übereinstimmung mit denen von *Knox*¹⁰⁾ (in \AA): 3.62, 2.62, 2.50, 2.17, 2.05, 1.81, 1.65, 1.59, 1.465, 1.446, 1.315.

Vergleicht man die bekannten Methoden zur Darstellung von reinem CrF_3 , z. B. Reaktion von sublimiertem CrCl_3 mit HF bei $450-550^\circ$ ¹¹⁾, Zersetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ bei $450-550^\circ$ ¹¹⁾ sowie die Synthese aus Chrommetallpulver bzw. CrF_2 mit HF unter

⁹⁾ *K. H. Jack* und *V. Gutmann*, Acta crystallogr. [Copenhagen] 4, 246 (1951). Der von den beiden Autoren angegebene d -Wert = 1.291 ist in unseren Aufnahmen nicht enthalten.

¹⁰⁾ *K. Knox*, Acta crystallogr. [Copenhagen] 13, 507 (1960).

¹¹⁾ *B. J. Sturm*, Inorg. Chem. 1, 665 (1962).

Druck¹²⁾, mit der in dieser Arbeit mitgeteilten Umsetzung von CrCl_3 mit NF_3 , so ist sicherlich der letzteren wegen der bequemen Handhabung von NF_3 der Vorzug zu geben.

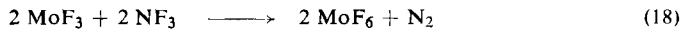
3. MoCl_5 , WCl_6

Vorläufige Versuche mit den beiden Chloriden MoCl_5 und WCl_6 führten zu entsprechenden Chlorfluoriden¹³⁾.

III. Metallpulver

1. Molybdän

Molybdänmetallpulver wird bei 280° mit NF_3 quantitativ in MoF_6 verwandelt, wobei geringe Mengen N_2F_4 festgestellt werden. Bricht man den Versuch vorzeitig so ab, daß eine kleine Menge Restsubstanz im Korund-Schiffchen zurückbleibt, dann liegt bei dieser aufgrund der Röntgenanalyse MoF_3 vor, das noch etwas Molybdän enthält. Die Fluorierung von Molybdänmetallpulver mit NF_3 zu MoF_6 verläuft demnach über MoF_3 gemäß



Die Röntgeninterferenzen lassen sich (vgl. weiter unten) nach dem ReO_3 -Typ indizieren. Ein in diesem Typ kristallisierendes aus MoBr_3 und HF gewonnenes MoF_3 beschrieben erstmalig *Gutmann* und *Jack*¹⁴⁾. *La Valle* et al¹⁵⁾ hingegen fanden bei der Reaktion von MoF_5 mit Mo ein MoF_3 , das mit VF_3 isostrukturell ist. *Schäfer* und *Schnering*¹⁶⁾ sowie *Schnering*¹⁷⁾ meinen jedoch, MoF_3 sei nicht als solches, sondern nur bei einem gewissen Ersatz von Fluor durch Sauerstoff stabil: $\text{Mo}(\text{O}, \text{F})_3$. Auf eine solche Möglichkeit weisen die von uns ermittelten a -Werte hin, die je nach Präparation zwischen 3.96 und 4.01 Å schwankten. Unsere Analysen zeigen jedoch, daß der eventuell vorhandene Gehalt an Sauerstoff des von uns dargestellten MoF_3 gering sein muß.

d -Werte von MoF_3 nach *Gutmann* und *Jack*¹⁴⁾ (Intensitäten in Klammern): 3.87 (100); 2.75 (41); 2.24 (6); 1.938 (33); 1.735 (66); 1.585 (23); 1.375 (21); 1.295 (38); 1.230 (15); 1.173 (8); 1.124 (11); 1.078 (23); 1.040 (34).

Eigene d -Werte: 4.015 (sst); 2.84 (st); 2.32 (ss); 1.99 (st); 1.78 (st); 1.62 (m); 1.41 (m); 1.32 (st); 1.26 (s); 1.18 (ss); 1.15 (s); 1.10 (m); 1.059 (st). Errechnet $a = 4.01$ Å (Extremwerte $a = 3.96$ und 4.01 Å).

¹²⁾ H. W. Roesky, O. Glemser und K.-H. Hellberg, Chem. Ber. 99, 459 (1966).

¹³⁾ Nach Abschluß der Untersuchungen soll hierüber in dieser Zeitschrift berichtet werden.

¹⁴⁾ V. Gutmann und K. H. Jack, Acta crystallogr. [Copenhagen] 4, 244 (1951).

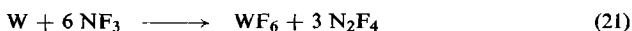
¹⁵⁾ D. E. La Valle, R. M. Steele, M. K. Wilkinson und H. Lakel jr., J. Amer. chem. Soc. 82, 2433 (1960).

¹⁶⁾ H. Schäfer und H. G. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 353 (1964).

¹⁷⁾ H. G. Schnering, Diskussionsbemerkung bei J. B. Goodenough, Bull. Soc. chim. France 1965, 1200.

2. Wolfram

Wolframmetallpulver gibt bei 280° mit NF_3 quantitativ WF_6 . In der Gasphase treten kleinere Mengen von N_2F_4 auf. Vermutlich läuft die Reaktion auch hier wie bei III., 1. über ein niederes Wolframfluorid, das aber nicht nachzuweisen war.



IV. Nitride

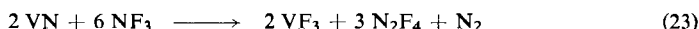
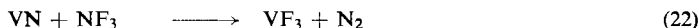
1. VN

VN setzt sich bei 200° nicht vollständig um. Im festen graugrünen Reaktionsprodukt sind röntgenographisch VN und VF_3 nachzuweisen.

d-Werte des Gemischs: 3.69 (st); 3.20 (m); 2.37 (m); 2.23 (s); 2.045 (st); 1.873 (ss); 1.848 (m); 1.686 (s); 1.453 (st); 1.241 (m); 1.214 (s); 1.187 (s); 0.942 (ss); 0.920 (m); 0.841 (m).

d-Werte für VN¹⁸⁾: 2.38 (m); 2.062 (st); 1.459 (st); 1.244 (m); 1.192 (ss); 1.033 (s); 0.959 (s); 0.922 (m); 0.842 (m); 0.795 (s).

Bei 400° entsteht farbloses, hygroskopisches VF_3 , das aus dem Schiffchen an die Kühler des Rohres sublimiert. In der Gasphase wird noch etwas N_2F_4 beobachtet. Die Röntgeninterferenzen des festen Produktes sind verbreitert, zeigen einen starken Debye-Waller-Effekt (Abnahme der Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel) und eine Untergrundschwärzung.

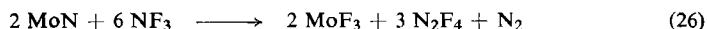
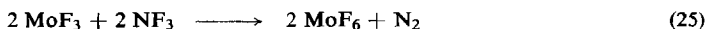
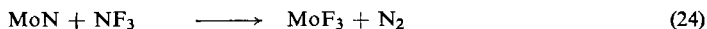


2. MoN

MoN reagiert bei 260° mit NF_3 quantitativ zu MoF_6 . Unterbricht man den Versuch, wie bei III., 1. beschrieben, dann lassen sich verschiedenfarbige Reaktionsprodukte aus dem Schiffchen entnehmen: oben rotbraun, dann braun und unten schwarzbraun. Die Analysen dieser Produkte weisen unterschiedliche Mo-, F- und N-Werte auf; es handelt sich dabei nach der Röntgenanalyse um Gemische von MoN und MoF_3 unterschiedlicher Zusammensetzung. Nebenbei tritt wieder N_2F_4 in geringen Mengen auf.

Im Röntgendiagramm eines Gemisches von 83% MoF_3 und 17% MoN¹⁹⁾ findet man die gleichen *d*-Werte wie im Gemisch von Mo + MoF_3 .

Wie bei der Umsetzung mit Molybdänmetallpulver verläuft die Fluorierung des Molybdännitrids zu MoF_6 über MoF_3 als Zwischenprodukt.



¹⁸⁾ H. Hahn, Z. anorg. Chem. **258**, 58 (1941), gibt für VN $a = 4.126 \text{ \AA}$ an; wir fanden $a = 4.124 \text{ \AA}$.

¹⁹⁾ Die Werte für MoN stimmen mit denen der ASTM-Kartei überein; sie sind identisch mit den Werten von Mo.

Auch bei dem aus MoN mit NF_3 hergestellten MoF_3 ist nach der chemischen Analyse bezüglich eines eventuell vorhandenen Sauerstoffgehaltes das gleiche zu bemerken, wie für das aus Molybdänmetallpulver gewonnene MoF_3 .

V. MoS_2

Bei der Reaktion von MoS_2 mit NF_3 bei 280° findet man an gasförmigen Reaktionsprodukten MoF_6 (50%, bez. auf umgesetztes NF_3) neben SF_4 , SF_6 und NSF (5%, bez. auf umgesetztes NF_3). Weiterhin bildet sich eine Mo—F—S-haltige, zähe Flüssigkeit, die aber nicht in definierte Verbindungen aufgetrennt werden konnte.

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

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders vermerkt, wurden entstandene bekannte Verbindungen durch ihr charakteristisches IR-Spektrum nachgewiesen, das mit einem Leitz-Gerät vermessen wurde.

Bei hydrolytisch empfindlichen Verbindungen wurde die in Nujol aufgenommene Substanz in der Trockenbox zwischen zwei Polyäthylenfolien gebracht, die zwischen KBr-Platten lagen.

Für die Aufnahme der Massenspektren diente das CH 4-Gerät der Atlas-Werke, für die Röntgenpulverdiagramme wurde Cu-K_α -Strahlung verwendet.

Apparatur: Die in ein Korund-Schiffchen eingefüllten festen Substanzen wurden in einem durch einen elektrischen Ofen heizbares Nickelrohr (400 mm lang, 30 mm Durchmesser, 5 mm dick), das an beiden Seiten mit abnehmbaren Wasserkühlern versehen war, mit strömendem NF_3 ²⁰ umgesetzt. Übergangsstücke aus Glas bzw. Nickel mit Ansätzen zur Entnahme der festen Reaktionsprodukte stellten die Verbindung nach vorne zu Sicherheitsblasenzählern (gefüllt mit Kel-F-Öl) und nach hinten zu drei Quarzfallen her, die nacheinander mit Kohlendioxid/Aceton und flüssiger Luft gekühlt wurden. Die letzte Quarzfall diente zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

1. Umsetzung von NF_3 mit Oxiden

1. V_2O_5 : Über 5.0 g V_2O_5 wird bei 400° 12 Stdn. NF_3 (Strömungsgeschwindigkeit 0.15 bis 0.3 l/Stde.) geleitet. Der Umsatz erfolgt quantitativ zu *Nitrosyl-oxotetrafluorovanadat(V)*, $\text{NO}[\text{VOF}_4]$, das mit etwas VOF_3 verunreinigt ist und sich bei der Sublimation i. Hochvak. geringfügig zersetzt. Weiter wurden noch NO , NO_2 sowie Spuren von NOF und NO_2F beobachtet.

$\text{NO}[\text{VOF}_4]$ (172.9) Ber. V 29.5 F 43.9 N 8.1 Gef. V 30.4 F 44.8 N 7.1

Synthese von $\text{NO}[\text{VOF}_4]$: 1.0 g VOF_3 ²¹ läßt man mit dem fünffachen Überschuß an NOF (NOF -Druck ca. 10 at) 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen und zieht danach das überschüss. NOF i. Hochvak. bei Raumtemp. ab.

Gef. V 29.4 F 44.1 N 9.7

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist mit dem des oben aufgeführten Reaktionsproduktes identisch.

²⁰ Darstellung bei O. Glemser, J. Schröder und J. Knaak, Chem. Ber. 99, 371 (1966).

²¹ Peninsular Chem. Res. Inc., Gainesville, Florida, USA.

2. a) CrO_3 : Bei Umsetzung entsprechend b) erfolgt bis 200° keine Reaktion.

b) Cr_2O_3 : 4.0 g Cr_2O_3 werden 3 Stdn. bei 430° mit NF_3 (0.5 l/Stde.; N_2 als Trägergas) erhitzt. Das gebildete hellgrüne Reaktionsprodukt (5.1 g) ist nach der Röntgenanalyse ein Gemisch aus Cr_2O_3 und CrF_3 . Weiterhin sind NOF (Hauptprodukt der gasförmigen Bestandteile, ca. 10%), NO , NO_2 und geringe Mengen NO_2F nachzuweisen.

CrF_3 (109.0) Ber. Cr 47.7 F 52.3

Gemisch ($Cr_2O_3 + CrF_3$) Gef. Cr 49.0 F 38.5

Daher Zusammensetzung: 2.0 g Cr_2O_3 ; 3.1 g CrF_3

[39.2%] [60.8%]

3. MoO_3 : 5.0 g MoO_3 werden 10 Stdn. bei 430° mit NF_3 (Bedingungen wie bei 2. b) erhitzt. Unter den Kühlern des Nickelrohres setzen sich etwa 6 g $NO[MoO_2F_3]$ in Form farbloser, stark hygroskopischer Kristalle ab. Nebenbei gebildetes MoO_2F_2 läßt sich durch Sublimation davon abtrennen. Bei 120°/10⁻² Torr sublimiert zuerst MoO_2F_2 , dann bei 150°/10⁻² Torr $NO[MoO_2F_3]$. Bei dieser Sublimation zersetzt sich stets etwas $NO[MoO_2F_3]$. Weiter sind MoF_6 , NOF , NO und NO_2 nachzuweisen.

MoO_2F_2 (165.9) Ber. Mo 57.8 F 22.9 Gef. Mo 56.2 F 23.35

$NO[MoO_2F_3]$ (214.9) Ber. Mo 44.7 F 26.5 N 6.5 Gef. Mo 44.7 F 26.2 N 5.5

Synthese von $NO[MoO_2F_3]$: Das nach der Vorschrift bei 3. sublimierende MoO_2F_2 läßt man mit NOF im Autoklaven bei 25° reagieren. Das entstandene farblose Produkt ist nach dem IR-Spektrum identisch mit $NO[MoO_2F_3]$.

4. WO_3 : Reaktionsbedingungen wie bei MoO_3 . Aus 5.0 g WO_3 erhält man ca. 7.0 g $NO[WO_2F_3]$, das sich durch Sublimation nicht mehr reinigen läßt. Als gasförmige Produkte sind WF_6 , NO und NO_2 nachzuweisen.

$NO[WO_2F_3]$ (324.8) Ber. W 56.5 F 29.2 N 4.3 Gef. W 56.9 F 29.0 N 4.0

II. Umsetzung von NF_3 mit Chloriden

1. VCl_3 : Darstellung von VCl_3 durch Erhitzen von V_2O_5 mit S_2Cl_2 unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Kolben mit Rückflußkühler²²⁾.

VCl_3 (157.3) Ber. V 32.3 Cl 67.6 Gef. V 32.4, 32.3 Cl 67.1, 67.4

d-Werte der Röntgenaufnahme²³⁾: 5.90 (m), 2.94 (m), 2.69 (st), 2.495 (m), 2.098 (st), 1.949 (s), 1.764 (st), 1.678 (m), 1.631 (m), 1.499 (s), 1.463 (m), 1.344 (s), 1.220 (ss), 1.185 (ss), 1.120 (m), 1.061 (ss).

a) *Reaktion bei 70°*: Durch ein mit einem Ölbad heizbares U-Rohr aus Glas, in dem sich 10 g VCl_3 befinden, wird bei 70° ein NF_3 -Strom (0.1–0.3 l/Stde.) 70 Stdn. geleitet. Das entstandene dunkelbraune Produkt zeigt im Röntgenpulverdiagramm weder die Linien von VCl_3 noch von VF_3 . Es hat die Zusammensetzung $VCl_{1.5}F_{1.5}$.

$VCl_{1.5}F_{1.5}$ (132.6) Ber. V 38.4 Cl 40.1 F 21.5

Gef. V 37.9, 38.2 Cl 39.9, 40.0 F 21.7, 21.6

²²⁾ Vorschrift bei G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, Bd. II, S. 1099, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1962.

²³⁾ W. Klemm und E. Krose, Z. anorg. Chem. 253, 218 (1947).

b) *Reaktion bei höherer Temperatur*: Je 3.0 g VCl_3 werden in einem Korund-Schiffchen im Nickelrohr mit NF_3 (Strömungsgeschwindigkeiten 0.1–0.3 l/Stde.) umgesetzt. Das entstandene VF_3 bleibt im Schiffchen, während VCl_4 und Chlor verflüchtigt werden. Ausb.:

150°: 1.35 g (65% Ausb.)

200°: 1.0 g (50% Ausb.)

250°: 0.5 g (25% Ausb.)

400°: Es bilden sich VF_5 , VCl_4

VF_3 (107.9) Ber. V 47.2 F 52.8 Gef. V 46.5 F 53.0

2. $CrCl_3$: Reaktionsbedingungen: Einsatz 5.0 g sublimiertes $CrCl_3$, 480°, NF_3 -Strömungsgeschwindigkeit 0.1 l/Stde. Ausb. 3.0 g (60%) CrF_3 ; daneben wird Cl_2 nachgewiesen.

CrF_3 (109.0) Ber. Cr 47.7 F 52.3 Gef. Cr 48.3 F 51.5

III. Umsetzung von NF_3 mit Metallpulver

1. *Molybdän*: Reaktionsbedingungen: Einsatz 3.0 g *Molybdän-Pulver* (Riedel de Haen, 99.9%), 280°, NF_3 -Strömungsgeschwindigkeit 0.5 l/Stde. während 9 Stdn. Reaktionsprodukt 5.0 g MoF_6 , neben 0.3 g N_2F_4 und NF_3 . Im Schiffchen sind bei vorzeitigem Abbruch des Versuchs (nach ca. 8 Stdn.) noch 0.1 g eines rotbraunen, nicht hygroskopischen Pulvers zu finden, das nach der Röntgenanalyse aus MoF_3 und Mo besteht.

MoF_3 (152.9) Ber. Mo 62.7 F 37.3

Gemisch ($MoF_3 + Mo$) Gef. Mo 65.7 F 34.8 [Mo + F = 100.5]

Daher Zusammensetzung: 0.093 g MoF_3 ; 0.007 g Mo

[93%] [7%]

2. *Wolfram*: Reaktionsbedingungen: Einsatz 3.0 g *Wolfram-Pulver* (Riedel de Haen, 99.9%), 280°, 10 Stdn. 0.5 l/Stde. NF_3 , quantitativ. Umsatz zu WF_6 (ca. 4.5 g); daneben ist N_2F_4 in geringen Mengen nachzuweisen. Bricht man den Versuch vorzeitig ab, dann beobachtet man Spuren eines niedrigen Wolframfluorids, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

IV. Umsetzung von NF_3 mit Nitriden

1. VN

a) *Reaktionstemperatur 200°*: Bedingungen: Einsatz 3.0 g VN (K. u. K. Laboratories, New York, USA), 10 Stdn. NF_3 (0.1–0.3 l/Stde.). Die entstandene, zusammengesinterte, graugrüne, wasserunlösliche Masse ist nach der Röntgenanalyse ein Gemisch von $VN + VF_3$.

b) *Reaktionstemperatur 400°*: Bedingungen wie bei a). Das erhaltene farblose Produkt ist hygroskopisch, nach der Röntgenaufnahme handelt es sich um schlecht kristallisiertes VF_3 .

VF_3 (107.9) Ber. V 47.2 F 52.8 Gef. V 46.6, 46.2 F 53.0, 53.2

2. MoN : Reaktionsbedingungen: Einsatz 3.0 g MoN (K. u. K. Laboratories, New York, USA), 260°, NF_3 -Strömungsgeschwindigkeit 0.5 l/Stde. In 10 Stdn. ist quantitativ MoF_6 (ca. 4.3 g) entstanden. Unterbricht man den Versuch vorzeitig, so bleiben im Korund-Schiffchen rotbraune bis schwarzbraune Produkte zurück, die sich nach Röntgenanalyse als Gemisch von MoN und MoF_3 unterschiedlicher Zusammensetzung erweisen.

Beispiel einer Analyse (Einwaage 0.1 g):

MoF_3 (152.9) Ber. Mo 62.7 F 37.3

Gemisch ($\text{MoN} + \text{MoF}_3$) Gef. Mo 68.2 F 29.7 N 2.44 [Σ 100.34]

Daher Zusammensetzung: 0.083 g MoF_3 + 0.017 g MoN

[83%]

[17%]

V. MoS_2

Reaktionsbedingungen: Einsatz 3.0 g MoS_2 (Riedel de Haen), 280° , NF_3 -Strömungsgeschwindigkeit 0.5 l/Stde. Nach 10 Stdn. findet man an gasförmigen Reaktionsprodukten ca. 2 g MoF_6 (50%) neben SF_4 , SF_6 , NSF (5%, auf umgesetztes NF_3 bezogen) und SOF_2 . Eine Mo-S-F-haltige zähe Flüssigkeit konnte nicht aufgearbeitet werden.

[68/67]