

Oskar Glemser, Joachim Wegener und Rüdiger Mews

Reaktionen mit Stickstofftrifluorid, III<sup>1)</sup>

## 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  $\text{NF}_3$  mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ , Mo, W, VN, MoN und  $\text{MoS}_2$  werden studiert.  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibt bei  $400^\circ$   $\text{NO}[\text{VOF}_4]$  neben  $\text{VOF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei  $430^\circ$  ein Gemisch von  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrF}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  bei  $430^\circ$   $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$  neben  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  und  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WO}_3$  bei  $430^\circ$   $\text{NO}[\text{WOF}_3]$  neben  $\text{WF}_6$ .  $\text{CrO}_3$  reagiert bis zu seinem Zersetzungspunkt von  $200^\circ$  nicht.  $\text{VCl}_3$  setzt sich bei  $70^\circ$  zu  $\text{VCl}_{1,5}\text{F}_{1,5}$ , bei höheren Temperaturen zu  $\text{VF}_3$  und  $\text{VCl}_4$  bzw.  $\text{VF}_5$  und  $\text{VCl}_4$  um. Aus  $\text{CrCl}_3$  entsteht bei  $480^\circ$  reines  $\text{CrF}_3$ . Aus Mo-Pulver erhält man bei  $280^\circ$  über  $\text{MoF}_3$  als Zwischenprodukt  $\text{MoF}_6$ , aus W-Pulver bei  $280^\circ$   $\text{WF}_6$ . VN wandelt sich bei  $200^\circ$  teilweise, bei  $400^\circ$  vollständig in  $\text{VF}_3$  um, während MoN bei  $260^\circ$  über das Zwischenprodukt  $\text{MoF}_3$  in  $\text{MoF}_6$  übergeht. Aus  $\text{MoS}_2$  entstehen die gasförmigen Verbindungen  $\text{MoF}_6$ , NSF,  $\text{SF}_4$  und  $\text{SF}_6$ .



Im Rahmen unserer Arbeiten über das chemische Verhalten des Stickstofftrifluorids berichteten wir über die Umsetzung mit geschmolzenem Schwefel zu NSF und  $\text{SSF}_2$ <sup>2)</sup> sowie über Reaktionen mit verschiedenen Oxiden der Nichtmetalle<sup>1)</sup>. Wir haben nun unsere Untersuchungen auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ , VN, MoN,  $\text{MoS}_2$  sowie auf metallisches Molybdän und Wolfram ausgedehnt.

Alle Versuche wurden mit strömendem  $\text{NF}_3$  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. $\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{V}_2\text{O}_5$  setzt sich bei  $400^\circ$  in 12 Stdn. quantitativ zu Nitrosyl-oxotetrafluorovanadat(V),  $\text{NO}[\text{VOF}_4]$ , das mit etwas  $\text{VOF}_3$  verunreinigt ist, um; daneben sind noch NO,  $\text{NO}_2$ , Spuren von NOF und  $\text{NO}_2\text{F}$  zu beobachten<sup>3)</sup>. Das in langen farblosen Nadeln anfallende  $\text{NO}[\text{VOF}_4]$  ist extrem hygroskopisch; es läßt sich bei  $70^\circ$  nur unter Zer-

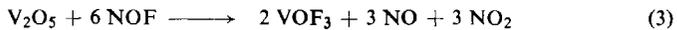
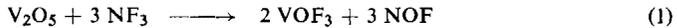
<sup>1)</sup> II. Mittel.: O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber. 100, 1184 (1967).

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

<sup>3)</sup>  $\text{VF}_5$  war auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht nachzuweisen.

setzung sublimieren. Das Massenspektrum zeigt die der Formel entsprechenden Bruchstücke (in Klammern relative Häufigkeit): 124,  $\text{VOF}_3^+$  (83); 108,  $\text{VF}_3^+$  (5.5); 105,  $\text{VOF}_2^+$  (100); 86,  $\text{VOF}^+$  (7); 70,  $\text{VF}^+$  (1.5); 67,  $\text{VO}^+$  (1); 51,  $\text{V}^+$  (5); 30,  $\text{NO}^+$  (9). Im IR-Spektrum findet man die scharfe Bande  $\nu_{\text{NO}^+}$  bei 2330 (mst) und  $\nu_{\text{V=O}}$  bei 1020/cm (st).

Das Auftreten von  $\text{VOF}_3$  und  $\text{NOF}$  sowie die gelungene Synthese von  $\text{NO}[\text{VOF}_4]$  aus  $\text{NOF}$  und  $\text{VOF}_3$  legen folgenden Reaktionsmechanismus nahe:

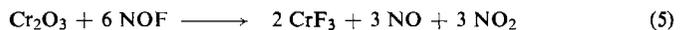
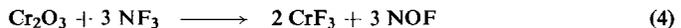


$\text{V}_2\text{O}_5$  verhält sich demnach gegenüber  $\text{NF}_3$  ähnlich wie  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>, jedoch mit dem Unterschied, daß vollständig fluoriertes  $\text{VF}_5$  bzw.  $\text{NO}^+\text{VF}_6^-$  unter den hier gewählten Bedingungen nicht auftreten.

## 2. Chromoxide

a)  $\text{CrO}_3$  zeigt bis 200°, der Temperatur der beginnenden Zersetzung<sup>4)</sup>, keine Reaktion mit  $\text{NF}_3$ .

b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  läßt sich bei 430° nur unvollständig zu  $\text{CrF}_3$  umsetzen, wie aus der Röntgenanalyse hervorgeht. Weiter werden  $\text{NOF}$  in größeren Mengen (10% der gasförmigen Produkte) sowie  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und Spuren von  $\text{NO}_2\text{F}$  festgestellt, so daß der Reaktionsablauf gemäß



formuliert werden kann.

Im Röntgendiagramm des entstandenen Gemisches von  $\text{CrF}_3$  (60.8%) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (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  $\text{CrF}_3$ <sup>5)</sup> sind: 3.618; 2.615; 2.172; 1.809; 1.651; 1.586; 1.464; 1.312; 1.273.

$d$ -Werte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>6)</sup>: 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. $\text{MoO}_3$

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

<sup>4)</sup> Oberhalb des Schmelzpunktes bei 198° wird die Zersetzung von  $\text{CrO}_3$  merkbar, vgl. O. Glemser, A. Müller und U. Stöcker, Z. anorg. allg. Chem. 333, 25 (1964).

<sup>5)</sup> K. Knox, Acta crystallogr. [Copenhagen] 13, 507 (1960).

<sup>6)</sup> ASTM-Kartei.

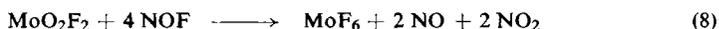
daneben treten noch  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{NOF}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  auf.  $\text{NO}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$  und  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  lassen sich durch Sublimation im Hochvakuum trennen: bei  $120^\circ$  sublimiert  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ , bei  $150^\circ$  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,  $\text{MoO}_2\text{F}_2^+$  (96); 149,  $\text{MoO}_2\text{F}^+$  (61); 130,  $\text{MoO}_2^+$  (9); 114,  $\text{MoO}^+$  (8); 98,  $\text{Mo}^+$  (10).

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

Durch Röntgenstrahlung ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) 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:



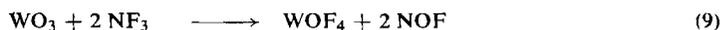
#### 4. $\text{WO}_3$

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie  $\text{MoO}_3$  gibt  $\text{WO}_3$  mit  $\text{NF}_3$  in nahezu quantitativer Ausbeute das in schönen farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen anfallende Nitrosyl-oxopentafluorowolframat(VI),  $\text{NO}^+[\text{WOF}_5]^-$ , neben  $\text{WF}_6$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}[\text{WOF}_5]$  läßt sich nicht durch Sublimation reinigen.

Im IR-Spektrum werden im Bereich von 4000–420/cm folgende Banden beobachtet:  $\nu_{\text{NO}^+}$  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)<sup>7)</sup>.

Für den Reaktionsablauf lassen sich folgende Gleichungen formulieren:



Vielleicht tritt als Zwischenprodukt  $\text{WO}_2\text{F}_2$  auf, das aber bei der hier gewählten Versuchstemperatur von  $430^\circ$  nicht stabil ist<sup>8)</sup>, sondern in  $\text{WOF}_4$  und  $\text{WO}_3$  zerfällt.

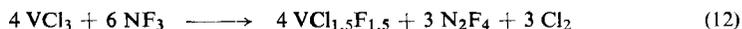
<sup>7)</sup> Als die vorliegende Arbeit experimentell abgeschlossen war, fanden wir zufällig einen Hinweis auf  $\text{NO}[\text{WOF}_5]$  bei *K. Ralston* und *F. J. Musil*, Nucl. Sci. Abstr. 15 (4), Nr. 3994 (1961), C. A. 59, 8215e (1963). Die dort angegebenen  $d$ -Werte der Pulveraufnahme von  $\text{NO}[\text{WOF}_5]$  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.

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

## II. Chloride

### 1. $VCl_3$

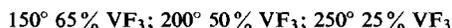
Bereits bei  $70^\circ$  setzt sich  $VCl_3$  mit  $NF_3$  unter teilweisem Ersatz des Chlors durch Fluor zu der neuen dunkelbraunen Verbindung  $VCl_{1,5}F_{1,5}$  um, wobei als gasförmige Produkte  $N_2F_4$  und  $NF_2Cl$  (Spuren) auftreten, so daß folgender Reaktionsverlauf möglich erscheint:



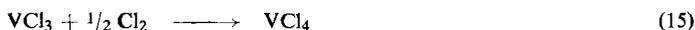
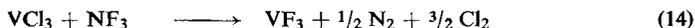
Aus den Interferenzen des Röntgendiagrammes von  $VCl_{1,5}F_{1,5}$  sind folgende  $d$ -Werte (in  $\text{\AA}$ ) zu ermitteln: 5.90 (st); 3.63 (st); 2.58 (sst); 2.33 (s); 1.93 (st); 1.824 (s); 1.713 (m); 1.650 (s); 1.540 (ss); 1.366 (m), 1.276 (s).

$70^\circ$  ist die niedrigste Temperatur, die bis jetzt bei einer Reaktion mit  $NF_3$  beobachtet wurde.  $VCl_{1,5}F_{1,5}$  ist das erste Chlorfluorid des dreiwertigen Vanadins.

Bei Steigerung der Reaktionstemperatur wird bis  $300^\circ$  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:

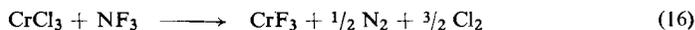


Das entstandene  $VF_3$  ist rein, die Interferenzen der Röntgenpulveraufnahme stimmen mit denen von *Jack* und *Gutmann*<sup>9)</sup> überein,  $d$ -Werte in  $\text{\AA}$ : 3.71; 2.68; 2.59; 2.227; 1.859; 1.687; 1.639; 1.565; 1.510; 1.492; 1.340; 1.283; 1.238; 1.217; 1.190.

Oberhalb  $400^\circ$  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  $480^\circ$  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*<sup>10)</sup> (in  $\text{\AA}$ ): 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  $450-550^\circ$ <sup>11)</sup>, Zersetzung von  $(NH_4)_3CrF_6$  bei  $450-550^\circ$ <sup>11)</sup> sowie die Synthese aus Chrommetallpulver bzw.  $CrF_2$  mit  $HF$  unter

<sup>9)</sup> *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.

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

<sup>11)</sup> *B. J. Sturm*, Inorg. Chem. 1, 665 (1962).

Druck<sup>12)</sup>, mit der in dieser Arbeit mitgeteilten Umsetzung von  $\text{CrCl}_3$  mit  $\text{NF}_3$ , so ist sicherlich der letzteren wegen der bequemen Handhabung von  $\text{NF}_3$  der Vorzug zu geben.

### 3. $\text{MoCl}_5$ , $\text{WCl}_6$

Vorläufige Versuche mit den beiden Chloriden  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{WCl}_6$  führten zu entsprechenden Chlorfluoriden<sup>13)</sup>.

## III. Metallpulver

### 1. Molybdän

Molybdänmetallpulver wird bei  $280^\circ$  mit  $\text{NF}_3$  quantitativ in  $\text{MoF}_6$  verwandelt, wobei geringe Mengen  $\text{N}_2\text{F}_4$  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  $\text{MoF}_3$  vor, das noch etwas Molybdän enthält. Die Fluorierung von Molybdänmetallpulver mit  $\text{NF}_3$  zu  $\text{MoF}_6$  verläuft demnach über  $\text{MoF}_3$  gemäß



Die Röntgeninterferenzen lassen sich (vgl. weiter unten) nach dem  $\text{ReO}_3$ -Typ indizieren. Ein in diesem Typ kristallisierendes aus  $\text{MoBr}_3$  und HF gewonnenes  $\text{MoF}_3$  beschrieben erstmalig *Gutmann* und *Jack*<sup>14)</sup>. *La Valle* et al<sup>15)</sup> hingegen fanden bei der Reaktion von  $\text{MoF}_5$  mit Mo ein  $\text{MoF}_3$ , das mit  $\text{VF}_3$  isostrukturell ist. *Schäfer* und *Schnering*<sup>16)</sup> sowie *Schnering*<sup>17)</sup> meinen jedoch,  $\text{MoF}_3$  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  $\text{MoF}_3$  gering sein muß.

$d$ -Werte von  $\text{MoF}_3$  nach *Gutmann* und *Jack*<sup>14)</sup> (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).

<sup>12)</sup> *H. W. Roesky, O. Glemser und K.-H. Hellberg*, Chem. Ber. **99**, 459 (1966).

<sup>13)</sup> Nach Abschluß der Untersuchungen soll hierüber in dieser Zeitschrift berichtet werden.

<sup>14)</sup> *V. Gutmann und K. H. Jack*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **4**, 244 (1951).

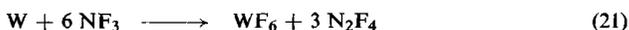
<sup>15)</sup> *D. E. La Valle, R. M. Steele, M. K. Wilkinson und H. Lakel jr.*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2433 (1960).

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

<sup>17)</sup> *H. G. Schnering*, Diskussionsbemerkung bei *J. B. Goodenough*, Bull. Soc. chim. France **1965**, 1200.

## 2. Wolfram

Wolframmetallpulver gibt bei 280° mit  $\text{NF}_3$  quantitativ  $\text{WF}_6$ . In der Gasphase treten kleinere Mengen von  $\text{N}_2\text{F}_4$  auf. Vermutlich läuft die Reaktion auch hier wie bei III., 1. über ein niederes Wolframfluorid, das aber nicht nachzuweisen war.



## IV. Nitride

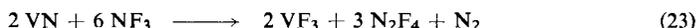
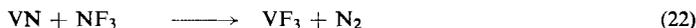
### 1. VN

VN setzt sich bei 200° nicht vollständig um. Im festen graugrünen Reaktionsprodukt sind röntgenographisch VN und  $\text{VF}_3$  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 VN<sup>18)</sup>: 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  $\text{VF}_3$ , das aus dem Schiffchen an die Kühler des Rohres sublimiert. In der Gasphase wird noch etwas  $\text{N}_2\text{F}_4$  beobachtet. Die Röntgeninterferenzen des festen Produktes sind verbreitert, zeigen einen starken Debye-Waller-Effekt (Abnahme der Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel) und eine Untergrundschwärzung.

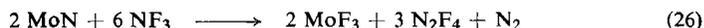
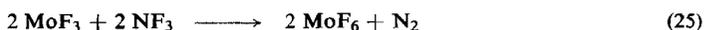
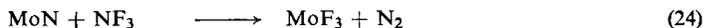


### 2. MoN

MoN reagiert bei 260° mit  $\text{NF}_3$  quantitativ zu  $\text{MoF}_6$ . 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  $\text{MoF}_3$  unterschiedlicher Zusammensetzung. Nebenbei tritt wieder  $\text{N}_2\text{F}_4$  in geringen Mengen auf.

Im Röntgendiagramm eines Gemisches von 83%  $\text{MoF}_3$  und 17% MoN<sup>19)</sup> findet man die gleichen *d*-Werte wie im Gemisch von Mo +  $\text{MoF}_3$ .

Wie bei der Umsetzung mit Molybdänmetallpulver verläuft die Fluorierung des Molybdännitrids zu  $\text{MoF}_6$  über  $\text{MoF}_3$  als Zwischenprodukt.



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

<sup>19)</sup> 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  $\text{NF}_3$  hergestellten  $\text{MoF}_3$  ist nach der chemischen Analyse bezüglich eines eventuell vorhandenen Sauerstoffgehaltes das gleiche zu bemerken, wie für das aus Molybdänmetallpulver gewonnene  $\text{MoF}_3$ .

## V. $\text{MoS}_2$

Bei der Reaktion von  $\text{MoS}_2$  mit  $\text{NF}_3$  bei  $280^\circ$  findet man an gasförmigen Reaktionsprodukten  $\text{MoF}_6$  (50%, bez. auf umgesetztes  $\text{NF}_3$ ) neben  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  und NSF (5%, bez. auf umgesetztes  $\text{NF}_3$ ). 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  $\text{Cu-K}_\alpha$ -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  $\text{NF}_3$ <sup>20</sup> 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 $\text{NF}_3$ mit Oxiden

1.  $\text{V}_2\text{O}_5$ : Über 5.0 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  wird bei  $400^\circ$  12 Stdn.  $\text{NF}_3$  (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  $\text{VOF}_3$  verunreinigt ist und sich bei der Sublimation i. Hochvak. geringfügig zersetzt. Weiter wurden noch  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  sowie Spuren von  $\text{NOF}$  und  $\text{NO}_2\text{F}$  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  $\text{VOF}_3$ <sup>21</sup> läßt man mit dem fünffachen Überschuß an  $\text{NOF}$  ( $\text{NOF}$ -Druck ca. 10 at) 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen und zieht danach das überschüss.  $\text{NOF}$  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.

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

<sup>21</sup> 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<sup>-2</sup> Torr sublimiert zuerst  $MoO_2F_2$ , dann bei 150°/10<sup>-2</sup> 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 Rückflußkühler<sup>22)</sup>.

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

*d*-Werte der Röntgenaufnahme<sup>23)</sup>: 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

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

<sup>23)</sup> 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):

$\text{MoF}_3$  (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 [ $\Sigma$  100.34]

Daher Zusammensetzung: 0.083 g  $\text{MoF}_3$  + 0.017 g  $\text{MoN}$

[83%]

[17%]

#### V. $\text{MoS}_2$

Reaktionsbedingungen: Einsatz 3.0 g  $\text{MoS}_2$  (Riedel de Haen), 280°,  $\text{NF}_3$ -Strömungsgeschwindigkeit 0.5 l/Stde. Nach 10 Stdn. findet man an gasförmigen Reaktionsprodukten ca. 2 g  $\text{MoF}_6$  (50%) neben  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NSF}$  (5%, auf umgesetztes  $\text{NF}_3$  bezogen) und  $\text{SOF}_2$ . Eine Mo-S-F-haltige zähe Flüssigkeit konnte nicht aufgearbeitet werden.

[68/67]