

Oskar Glemser und Udo Biermann

Reaktionen mit Stickstofftrifluorid, IV¹⁾

Über Reaktionen des Stickstofftrifluorids mit einigen Oxychloriden und Oxyfluoriden der Nichtmetalle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 7. Februar 1967)



Bei den Reaktionen der Nichtmetalloxychloride COCl_2 , POCl_3 , SOCl_2 und SO_2Cl_2 mit NF_3 erfolgt ein Chlor-Fluor-Austausch, der den angewandten Reaktionstemperaturen entsprechend zu chlor-fluorhaltigen bzw. vollständig fluorierten Produkten führt. Das NF_3 wird dabei zu N_2 defluoriert. Bei den Umsetzungen mit Nichtmetalloxyfluoriden sind Fluorierungen mit und ohne Sauerstoffzug möglich. Im ersten Fall bilden sich NOF und Nichtmetallfluoride, die gegebenenfalls in einer Sekundärreaktion sich zu Nitrosylverbindungen umsetzen. Im zweiten Fall entstehen Nichtmetalloxyfluoride unter Defluorierung von NF_3 zu N_2 .



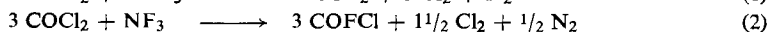
Nachdem wir in der III. Mitteilung¹⁾ über Umsetzungen von NF_3 mit verschiedenen Verbindungen des Vanadins, Chroms, Molybdäns und Wolframs berichteten, teilen wir im folgenden unsere Ergebnisse über den Chlor-Fluor-Austausch bei den Oxychloriden COCl_2 , POCl_3 , SOCl_2 und SO_2Cl_2 sowie über die Reaktion der Oxyfluoride NOF , NO_2F , POF_3 , SOF_2 und SO_2F_2 mit NF_3 mit. Die Versuche wurden teils mit strömendem NF_3 im Nickelrohr, teils im Nickelautoklaven unter Druck vorgenommen.

I. Oxychloride

1. COCl_2

Werden bei 400° NF_3 und Phosgen im Verhältnis 1 : 1 durch ein Nickelrohr geleitet, so bildet sich quantitativ (bezogen auf umgesetztes NF_3) COF_2 neben Chlor (Gleichung (1)). Bei 400° macht sich aber bereits der thermische Zerfall von COCl_2 in CO und Cl_2 bemerkbar, so daß einerseits die Reaktion von CO und NF_3 ²⁾ zu COF_2 nicht auszuschließen, andererseits stets CO in den Reaktionsprodukten nachweisbar ist.

Senkt man die Reaktionstemperatur auf 310° und werden die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1 : 2 eingesetzt, so bilden sich COFCl (65%), COF_2 (35%) und Chlor, gemäß Gleichung (2):



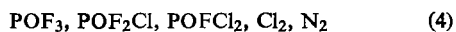
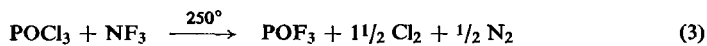
¹⁾ III. Mittel.: O. Glemser, J. Wegener und R. Mews, Chem. Ber. 100, 2474 (1967), vorstehend.

²⁾ Vgl. II. Mittel.: O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber. 100, 1184 (1967) (Reaktion von CO mit NF_3).

Arbeitet man zwischen 310 und 400°, dann liegt der COF₂-Anteil im Reaktionsgemisch entsprechend niedriger als bei 400°, z. B. fallen bei 360° 15% COFCl und 85% COF₂ an (vgl. Tab. 1).

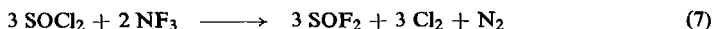
2. POCl₃

Ein äquimolekulares Gemisch aus POCl₃ und NF₃ wandelt sich im Autoklaven bei 250° quantitativ in POF₃ und Chlor um, während bei 195° (Verhältnis NF₃: POCl₃ wie 2 : 3) ein Reaktionsgemisch aus POF₃, POF₂Cl, POFCI₂ und Cl₂ entsteht (Gleichungen (3) und (4), Tab. 1). Wird aber POCl₃ bei 310° mit einem Überschuß an NF₃ im Nickelrohr umgesetzt, dann bilden sich mit 70% Ausbeute NOPF₆ neben POF₃ und Chlor, gemäß Gleichung (3), (5) und (6):



3. SOCl₂

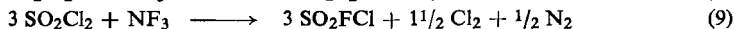
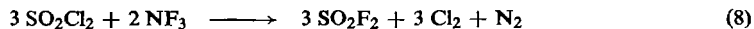
Bei 360° im Nickelrohr mit einem Überschuß von NF₃ umgesetzt, entstehen aus SOCl₂ mit 80% Ausbeute SOF₂ und Cl₂ gemäß



Sinkt die Reaktionstemperatur unter 360°, so nimmt der Anteil an SOF₂ stetig ab, bis bei 280° nur noch Spuren von SOF₂ gebildet werden. Bei den für die Reaktion von NF₃ mit SOCl₂ erforderlichen Temperaturen ist ein teilweiser Austausch des Chlors gegen Fluor zu SOFCl nicht möglich, weil dieses bereits bei Raumtemperatur in SOF₂ und SOCl₂ zerfällt.

4. SO₂Cl₂

SO₂Cl₂ gibt mit NF₃ im Überschuß bei 265 bis 360° im Nickelrohr wechselnde Mengen SO₂F₂, SO₂FCl, Cl₂ und N₂ gemäß



Bei 265° enthält das Gemisch 70% SO₂FCl und 30% SO₂F₂, bei 360° 80% SO₂F₂ und 15% SO₂FCl.

II. Oxyfluoride

(vgl. Tab. 2)

1. NOF und NO₂F

Beim Erhitzen von NOF und NO₂F mit NF₃ (Verhältnis 1 : 1) in Gegenwart von CsF im Autoklaven bis auf 440° tritt keine Reaktion ein.

Tab. 1. Versuchsdaten zur Reaktion von NF_3 mit Nichtmetalloxyhalogeniden

Nr.	Reaktionspartner	Reaktions-temp.	Art der Reaktion ($\text{NF}_3/\text{Oxyhalogenid}$)	NF_3 Min. im Reakt.-Raum	Eingesetztes/nicht umgesetztes NF_3 [g]	Umsatz [%]	Reaktionsprodukte (g, %)*
1	COCl_2	310°	Strömung (1:2)	5.4	11/2	82	COF_2 (4.4, 35%) COFCl (20.2, 65%); Cl_2
2		360°	Strömung (1:1)	5.7	25/7	72	COF_2 (21, 85%) COFCl (9.4, 15%); Cl_2
3		400°	Strömung (1:1)	2.3	20/7.5	62.5	COF_2 (18.5, ca. 100%); Cl_2
4	POCl_3	16 Stdn. 195°** 12 Stdn. 250° 15 Stdn. 240°	Druck (1:1)		14.5/0	100	$\text{POF}_3 + \text{Cl}_2$ (41.5, ca. 100%)
5		18 Stdn. 140° 3 Stdn. 180°	Druck (2:3)				keine Reaktion
6		6 Stdn. 140° 36 Stdn. 210°	Druck (2:3)		9.5/Spuren	100	$\text{POF}_3 + \text{Cl}_2$ (26, ca. 92%); Spuren POFCl_2
7		4 1/2 Stdn. 140° 36 Stdn. 195°	Druck (2:3)		9.5/2	74	$\text{POF}_3 + \text{Cl}_2$ (13.2, 60%) POF_2Cl (4.5, 25%) POFCl_2 (3, 6%)

8	310°		370	31/5	84	NOPF ₆ (28, 70%) POF ₃ + Cl ₂ (31, 30%)
9	300°	SOCl ₂	70	20/17	15	SOF ₂ + Cl ₂ (7.7, 15%)
10	360°		110	30/5	83	SOF ₂ + Cl ₂ (51.4, 80%)
11	265°	SO ₂ Cl ₂	280	42/12	71	SO ₂ F ₂ (19, 30%) SO ₂ FCl (105, 70%); Cl ₂
12	310°		120	30/13	57	SO ₂ F ₂ (18, 50%) SO ₂ FCl (42, 50%); Cl ₂
13	360°		240	25/5	80	SO ₂ F ₂ (34, 80%) SO ₂ FCl (115, 15%); Cl ₂

*) Ausb. bezogen auf umgesetztes NF₃.

**) Die in dieser Spalte angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich stets nur auf einen Versuch. Der Autoklav wird in Temperaturintervallen auf die eigentliche Reaktions-
temperatur gebracht.

Tab. 2. Versuchsdaten zur Umsetzung von NF_3 mit Nichtmetalloxyfluoriden unter Druck

Nr.	Reaktionspartner	Reaktionstemperatur	$\text{NF}_3/\text{Oxyfluorid}$	Eingesetztes/nicht umgesetztes NF_3 [g]	Umsatz [%]	Reaktionsprodukte (s. %)	
14	NOF	24 Stdn. 290°*)	1:1			keine Reaktion	
		24 Stdn. 390°	dazu 3 g				
		30 Stdn. 440°	CsF				
15	NO_2F	24 Stdn. 280°	1:1			keine Reaktion	
		24 Stdn. 390°	dazu 4 g				
		30 Stdn. 440°	CsF				
16	POF_3	12 Stdn. 320°	1:1	8.2/0	100	NOPF ₆ (16, 80%) PF ₅ (0.7, 5%)	
		12 Stdn. 400°					
		24 Stdn. 480°					
		24 Stdn. 400°					
		12 Stdn. 240°	1:1	16.3/0	100		SO ₂ F ₂ + SF ₆ + SOF ₂ (20) (SO ₂ F ₂ /SF ₆ ca. 1:3)
		24 Stdn. 360°					
17	SOF_2	24 Stdn. 440°				SO ₂ F ₂ + SF ₆ + SOF ₂ (20) (SO ₂ F ₂ /SF ₆ ca. 1:3)	
		12 Stdn. 400°					
		12 Stdn. 260°	2:3	7/3	57		
18	SO_2F_2	20 Stdn. 340°	dazu 4 g			SO ₂ F ₂ + SF ₆ (2, 1:1)	
		36 Stdn. 400°	CsF				
		18 Stdn. 250°	1:1				Spuren SF ₆ , NO, NO ₂
12 Stdn. 370°	dazu 3.5 g						
24 Stdn. 450°	CsF						
19	SO_2F_2	12 Stdn. 410°					

*) Vgl. Tab. 1, Fußnote **).

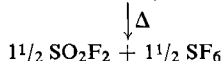
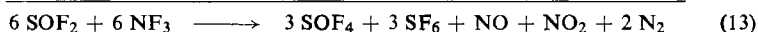
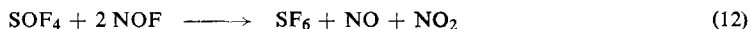
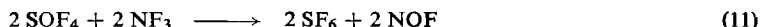
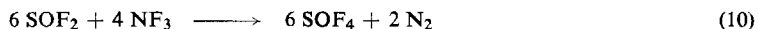
2. POF₃

Aus POF₃ und NF₃ (Verhältnis 1 : 1) entstehen im Autoklaven bei 480° NOPF₆ (80% Ausb.) und wenig PF₅ entsprechend den Gleichungen (5) und (6).

3. SOF₂

Aus SOF₂ erhält man beim Erhitzen mit NF₃ (Verhältnis 1 : 1) im Autoklaven auf 440° SO₂F₂ und SF₆ im Mengenverhältnis von etwa 1 : 3, neben NO und NO₂. Das gleichzeitige Auftreten von SF₆ neben SO₂F₂ legt die Vermutung nahe, daß als Primärprodukt der Fluorierungsreaktion SOF₄ entsteht, das sich dann thermisch in SO₂F₂ und SF₆ spaltet.

Zur Klärung der Frage, ob sich SOF₄ als Primärprodukt bilden kann, wurden SOF₂ und NF₃ im Verhältnis 3 : 2 in Gegenwart von CsF im Autoklaven auf 400° erhitzt. Dabei bilden sich in 50-proz. Ausbeute SOF₄ neben SO₂F₂, SF₆ und N₂. Insgesamt läßt sich daher der Ablauf der Reaktion von SOF₂ mit NF₃ formulieren gemäß



Bemerkenswert ist, daß SO₂F₂ mit NF₃ (Verhältnis 1 : 1) in Gegenwart von CsF bei 450° im Autoklaven nur Spuren von SF₆, NO und NO₂ gibt.

Diskussion der Ergebnisse

Die bis jetzt erzielten Ergebnisse lassen erkennen, daß NF₃ als mildes und selektives Fluorierungsmittel wirkt. So wird mit Nichtmetalloxychloriden ein Chlor-Fluor-Austausch erzielt, wobei je nach Reaktionstemperatur ein (Gleichungen (2), (9)), zwei (Gleichung (4)) oder alle Chloratome (Gleichungen (1), (3), (7), (8)) durch Fluor ersetzt werden können. Bei diesen Reaktionen wird NF₃ bis zu N₂ defluoriert, und das durch Fluor ersetzte Chlor findet man in elementarer Form wieder.

Bei der Umsetzung von Nichtmetalloxyfluoriden mit NF₃ findet man die von uns bei der Reaktion von NF₃ mit Nichtmetalloxyden²⁾ festgestellten Regeln für den Reaktionsablauf wieder:

a) Bei der Fluorierung unter Sauerstoffentzug bilden sich primär NOF und das entsprechende Nichtmetallfluorid (Gleichungen (5), (11)), wobei dann NOF mit diesem weiterhin sich zu einer Nitrosylverbindung vereinigen kann (Gleichung (6)).

b) Bei der Fluorierung ohne Sauerstoffentzug entstehen die entsprechenden Nichtmetalloxyfluoride unter Defluorierung von NF₃ zu N₂ (Gleichung (10)).

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

Beschreibung der Versuche

1. *Reaktion mit strömendem NF_3 ³⁾ im Nickelrohr*: An einem Ende des Nickelrohres (650 mm lang, 3 mm dick, 34 mm Durchmesser) ist von außen ein aufgesetzter, wassergekühlter Messingring angebracht. Zur Heizung wird ein elektrischer Ofen benützt, der sich über das Nickelrohr schieben läßt. In eine Glasfalle vor dem Rohr, in die das *Nichtmetalloxyhalogenid* eingefüllt und das kurz unterhalb seiner Siedetemperatur gehalten wird, leitet man NF_3 ein. Dabei dient die Glasfalle als Blasenähler und NF_3 als Trägergas. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einem System von Quarzfallen, die durch verschiedene Kühlbäder auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden, auskondensiert. Den Abschluß des Systems bilden zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen. In der vorletzten Falle wird NF_3 ausgefroren, die letzte dient zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit.

Versuch 8 (Tab. 1): Am kalten Ende des Nickelrohres setzt sich $NOPF_6$ in schönen, farblosen Kristallen ab.

$NOPF_6$ (175.0) Ber. F 65.2 N 8.0 P 17.72 Gef. F 65.0 N 7.8 P 17.5

$NOPF_6$ wurde in *Wasser* hydrolysiert, wobei HPF_6 und *Stickoxide* entstehen. Von HPF_6 wurde das ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum in wäßriger Lösung aufgenommen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum wurde gegen CCl_3F und das ^{31}P -NMR-Spektrum gegen 85-proz. *Phosphorsäure* als äußeren Standard gemessen.

HPF_6 Lit.⁴⁾ ^{19}F J_{P-F} 713 – 700 Hz, ^{31}P J_{P-F} 708 Hz
Gef. ^{19}F J_{P-F} 702 Hz, ^{31}P J_{P-F} 705 Hz

2. *Reaktionen mit NF_3 unter Druck*: Die Umsetzungen in einem Nickelautoklaven (130 ccm)⁵⁾ wurden, wie bereits beschrieben²⁾, ausgeführt.

Die Reaktionsprodukte wurden durch Tieftemperaturdestillation i. Hochvak. getrennt und durch Molmassenbestimmung sowie das charakteristische IR-Spektrum identifiziert. Alle Einzelheiten über Versuchsbedingungen, Ausbeuten usw. sind aus den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

³⁾ Darstellung bei O. Glemser, J. Schröder und J. Knaak, Chem. Ber. **99**, 371 (1966).

⁴⁾ H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. chem. Physics **21**, 279 (1953).

⁵⁾ Beschreibung bei O. Glemser, H. W. Roesky, K. H. Hellberg und H. U. Werther, Chem. Ber. **99**, 2652 (1966).