

## Short Communication

### Das Zustandsdiagramm des Systems Nitrylfluorid-Fluorwasserstoff

F. SEEL UND V. HARTMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 1. Januar 1972)

Im Hinblick darauf, daß Alkalimetallfluoride mit Fluorwasserstoff Solvate im Molverhältnis 1:1 bis 3 bilden, interessierte uns die Frage, ob Nitrylfluorid, das in Fluorwasserstoff vollständig elektrolytisch dissoziiert ist<sup>1</sup>, bei tiefen Temperaturen mit HF ebenfalls feste Verbindungen bildet. Die schwierige Aufgabe der Ermittlung von Schmelzpunkten der äußerst hygroskopischen Mischungen aus NO<sub>2</sub>F und HF konnte im Bereich von 72 bis 100 Mol.-% HF differential-thermoanalytisch gelöst werden. (Ausgefrorene Mischungen, die mehr als 28 Mol.-% NO<sub>2</sub>F enthielten, gaben bereits beim Schmelzen Nitrylfluorid ab.)

Das erhaltene Schmelzpunktsdiagramm des Systems NO<sub>2</sub>F/HF ist in Abb. 1 aufgezeichnet und wird darin mit dem Zustandsdiagramm des Systems Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff<sup>2</sup> verglichen. Im untersuchten Bereich existieren 4 kongruent schmelzende Verbindungen aus NO<sub>2</sub>F und HF sowie 5 Eutektika, deren Schmelzpunkte in der Tabelle 1 angegeben sind. Den Systemen NOF/HF und NO<sub>2</sub>F/HF ist nur eine Verbindung, welche die Komponenten im Molverhältnis 1:4 enthält, gemeinsam. Im Falle des Nitrylfluorids wird offensichtlich mehr Fluorwasserstoff zur Verbindungsbildung benötigt und es sind die Verbindungen

TABELLE 1

VERBINDUNGEN UND EUTEKTIKA IM SYSTEM NITRYL FLUORID-FLUORWASSERSTOFF

	Molverhältnis NO <sub>2</sub> F:HF	Schmelzpunkt (°C)
<i>Verbindung</i>		
A	1:3,50 = 2:7	-28
B	1:4,00 = 1:4	-39
C	1:5,25 = 4:21	-67
D	1:6,66 = 3:20	-96
<i>Eutektikum</i>		
E <sub>1</sub>	1:3,00	-50
E <sub>2</sub>	1:3,76	-46
E <sub>3</sub>	1:4,88	-71
E <sub>4</sub>	1:6,15	-100
E <sub>5</sub>	1:13,3	-116

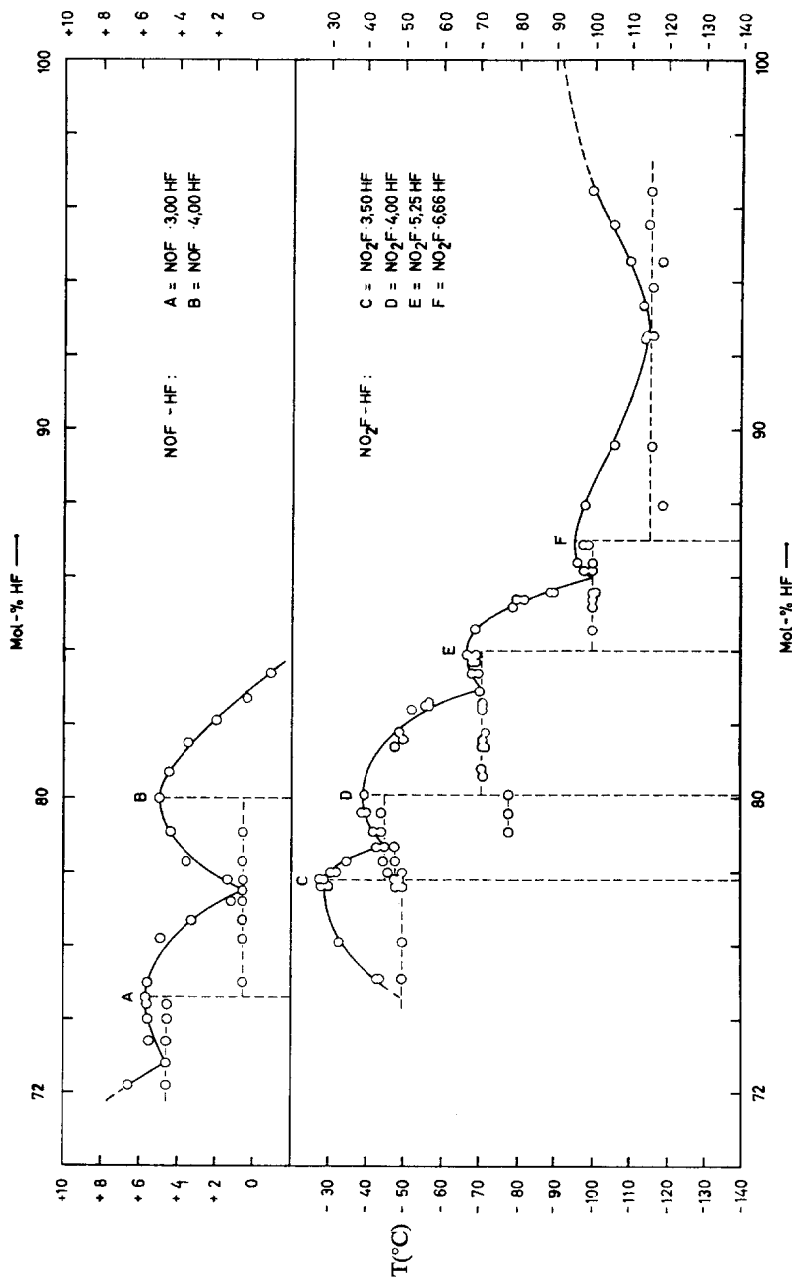


Abb. 1 Zustandsdiagramme der Systeme Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff und Nitrylfluorid-Fluorwasserstoff.

unbeständiger. Bemerkenswert ist, daß die bei Normaltemperatur siedenden Azeotrope  $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$  (Sdp.  $94^\circ$ ) und  $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5,25\text{HF}$  (Sdp.  $62^\circ/735\text{ Torr}$ ) die gleiche Zusammensetzung haben, wie die bei tiefen Temperaturen existierenden Verbindungen. Daß die entsprechenden Schmelzen bei  $0^\circ$  keine definierten Solvate enthalten, geht daraus hervor, daß sie sich beim Abkondensieren der Dampfphase an  $\text{NOF}$  bzw.  $\text{NO}_2\text{F}$  anreichern. (Aus  $\text{NO}_2\text{F} + 5,25\text{--}5,40\text{HF}$  läßt sich durch isotherme Destillation bei  $0^\circ$  schließlich die Mischung  $\text{NO}_2\text{F} + 4,20\text{HF}$  erhalten.) Zwischen dem zweiten Eutektikum  $E_2$  und der Verbindung  $\text{NO}_2\text{F} \cdot 4\text{HF}$  bei  $-80^\circ$  auftretende DTA-Signale sind offensichtlich einer endothermen Umwandlung zuzuordnen.

#### EXPERIMENTELLES

Unterschiedlich zusammengesetzte Mischungen aus Nitrylfluorid und Fluorwasserstoff wurden aus dem Azeotrop  $\text{NO}_2\text{F} \cdot 5,25\text{HF}$  durch Hinzu- oder Abkondensieren von  $\text{HF}$  bei tiefen Temperaturen in der Vakuumapparatur hergestellt, die in der vorangegangenen Abhandlung beschrieben ist<sup>1</sup>, und in einem Strom trockenen Stickstoffs in die Substanzbehälter einpipettiert, welche in die DTA-Apparatur eingeführt wurden. Diese waren aus Reinnickel-Stäben gedrehte 25 mm lange und 6 mm weite, äußerst dünnwandige zylindrische Hohlkörper mit einer Kappe aus Teflon. Die DT-analytisch untersuchten Flüssigkeitsmengen hatten ein Volumen von 0,5 bis 0,7 ml. Die genaue Zusammensetzung der Proben wurde nach den Messungen in der bereits beschriebenen Weise analytisch bestimmt.

Über die benützte Apparatur für DTA-Messungen und Einzelheiten der Meßtechnik ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet worden<sup>3</sup>.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung durch Sachmittel danken wir der Stiftung Volkswagenwerk.

#### LITERATUR

- 1 F. SEEL UND V. HARTMANN, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/3) 27.
- 2 F. SEEL UND J. SCHMIDT, unveröffentlichte Versuche.
- 3 F. SEEL, K. VELLEMAN UND E. HEINRICH, *Z. anorg. Chem.*, 382 (1971) 61; vergl. insbesondere auch A. GÄUMANN, *Chimia (Switz.)*, 18 (1964) 300, 20 (1966) 82.