

Received: July 28, 1977

## NITROSYL- UND NITRYLOCTAFLUOROPERIODATE (VII)

F. SEEL und M. PIMPL

Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie der  
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Codestillation der entsprechenden Mischungen ließ sich zeigen, daß NOF bzw. NO<sub>2</sub>F und JF<sub>7</sub> miteinander unter Bildung unbeständiger Verbindungen NOF·JF<sub>7</sub> und NO<sub>2</sub>F·JF<sub>7</sub> reagieren, die die für NO<sup>+</sup> und NO<sub>2</sub><sup>+</sup> charakteristischen IR-Banden bei 2260 und 2360 cm<sup>-1</sup> und bei 600 cm<sup>-1</sup> eine Bande des JF<sub>8</sub><sup>-</sup>-Ions aufweisen. IR-Spektren zeigen weiterhin, daß die Verbindungen in der Gasphase vollständig dissoziiert sind. Für NO<sup>+</sup>JF<sub>8</sub><sup>-</sup> werden die Dampfdrucke angegeben. NO und NO<sub>2</sub> ergeben mit JF<sub>7</sub> 1:1 Gemische der Verbindungen NOJF<sub>8</sub> und NOJF<sub>6</sub> bzw. NO<sub>2</sub>JF<sub>8</sub> und NO<sub>2</sub>JF<sub>6</sub>.

Es wird ein neues Verfahren zur Messung von Drucken sehr korrosiver Gase beschrieben.

### SUMMARY

By codestillation of the appropriate mixtures we could prove that NOF or NO<sub>2</sub>F resp. and JF<sub>7</sub> react to yield instable compounds NOF·JF<sub>7</sub> and NO<sub>2</sub>·JF<sub>7</sub> which exhibit IR-bands at 2260 and 2360 cm<sup>-1</sup> resp. indicating NO<sup>+</sup> and NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ions and a band at 600 cm<sup>-1</sup> characteristic for JF<sub>8</sub><sup>-</sup>. Complete dissociation in the vapour phase is proven by IR-spectra. Vapour pressure data of NO<sup>+</sup>JF<sub>8</sub><sup>-</sup> are given. A 1:1 mixture of NOJF<sub>8</sub> and NOJF<sub>6</sub> or NO<sub>2</sub>JF<sub>8</sub> and NO<sub>2</sub>JF<sub>6</sub> is obtained when NO and NO<sub>2</sub> are combined with JF<sub>7</sub>.

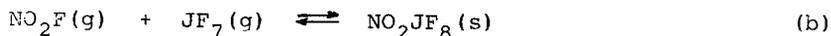
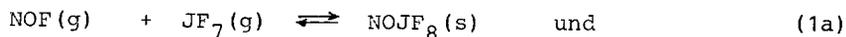
A new method for the estimation of the pressures of highly corrosive gases is described.

## EINLEITUNG

Bereits 1950 versuchten SCHUMB und LYNCH [1] Oktafluoroperjodate herzustellen, jedoch führten die Umsetzungen von flüssigem Jodheptafluorid mit Alkalimetallfluoriden nicht zu den erwarteten Verbindungen. Die Existenz achtfach koordinierten Jods wurde nach der Entdeckung von  $\text{XeF}_8$  [2] und  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$  [3] mehrfach in der Literatur diskutiert [4-6]. 1974 untersuchten SEEL und BUDENZ orientierend das Verhalten von Nitrosyl- und Nitrylfluorid gegenüber Jodheptafluorid. Nachdem aber im gleichen Jahre von ADAMS [7] über die gelungene Synthese von Nitrosyl- und Cäsium-oktafluoroperjodaten berichtet worden war, wurden weitere Untersuchungen zunächst zurückgestellt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden wird nun über eine sorgfältige Untersuchung der temperaturabhängigen Gleichgewichte



berichtet und gezeigt, daß sich die Existenz der Titelverbindungen durch Verfolgen der thermischen Zersetzung in einem Inertgasstrom, durch Messung des Gasdruckes über der festen Phase und IR-spektroskopisch nachweisen läßt.

Der Vorgang der Verflüchtigung von  $\text{NOJF}_8$  und  $\text{NO}_2\text{JF}_8$  wurde mittels einer „Codestillations“-Apparatur, wie sie von CADY und SIEGWARTH [8] erstmals beschrieben worden ist, unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors untersucht. Aus den „Signal“flächen ließ sich bei bekannten Stoffmengen der Zusammenhang zwischen der Detektorspannung und der Beladung des Trägergasstromes ermitteln. (Es wurde angenommen, daß  $\text{NOF}$  und  $\text{JF}_7$  im Gemisch die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff ebenso stark verändern wie als reine Stoffe.) In Abb. 1, a-c sind die Codestillations„auftritts“kurven abgebildet. Man erkennt, daß sich die Bildung von  $\text{NOJF}_8$  und  $\text{NO}_2\text{JF}_8$  dadurch bemerkbar macht, daß der Auftrittsfläche von  $\text{JF}_7$  eine

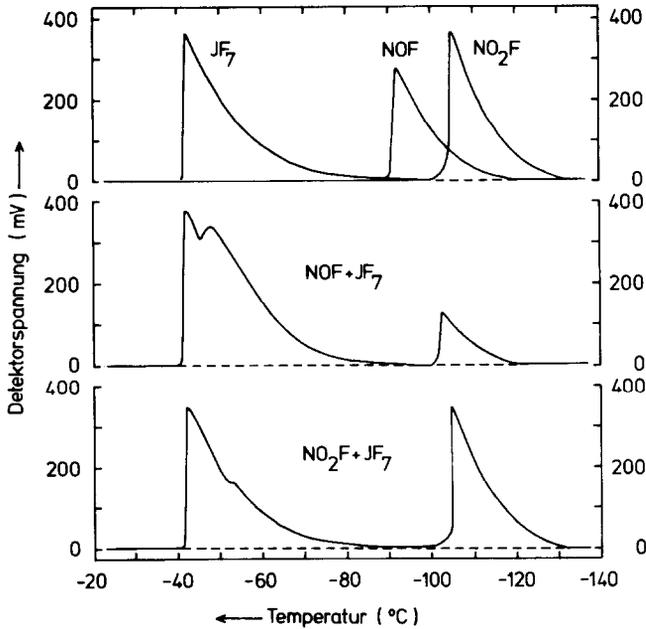


Abb. 1, a-c. Codestillationsdiagramme von NOF, NO<sub>2</sub>F, JF<sub>7</sub>, NO[JF<sub>8</sub>] und NO<sub>2</sub>[JF<sub>8</sub>]

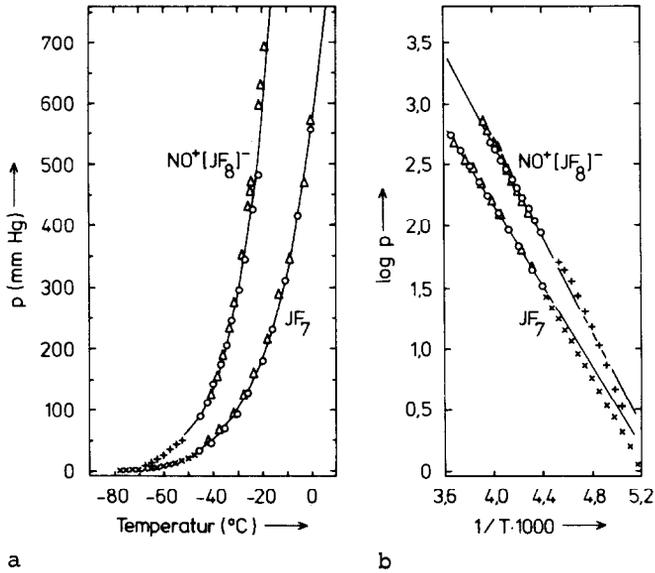
weitere „aufgesetzt“ ist. Wie diese Erscheinung zustande kommt erkennt man durch die Betrachtung der vorliegenden heterogenen Gleichgewichte (1a) und (b) sowie des Verdampfungsgleichgewichtes von JF<sub>7</sub>. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt für NOJF<sub>8</sub>:

$$K = p_{\text{JF}_7} \cdot p_{\text{NOF}} \quad \text{und} \quad K_0 = p_{\text{JF}_7}$$

Hieraus erhält man für den Gesamtdruck:

$$p = p_{\text{JF}_7} + p_{\text{NOF}} = K_0 + \frac{K}{K_0}$$

Die Stufen in den Auftrettskurven zeigen, daß  $K/K_0 > K_0$  ist, d.h. die Partialdrücke von NOF bzw. NO<sub>2</sub>F sind größer als der Partialdruck des JF<sub>7</sub>, NOF und NO<sub>2</sub>F werden bei der Verflüchtigung der beiden „Molekülverbindungen“ rascher verbraucht als JF<sub>7</sub>. An der Position der Stufe der Auftrettskurven erkennt man, daß NO<sub>2</sub>JF<sub>8</sub> instabiler ist als NOJF<sub>8</sub>. Daß die aufgesetzten Flächen trotz des Überwiegens von NOF und NO<sub>2</sub>F viel kleiner sind



a

b

Abb. 2, a, b. Dampfdrucke von Jodheptafluorid und Zersetzungsdrucke von Nitrosyloctafluoroperjodat (o = Messung mit der Druckausgleichsmethode,  $\Delta$  = Messung mit dem Plattenfedermanometer,  $\times$  = Drucke aus Codestillationsdiagrammen)

TABELLE 1

Enthalpien  $\Delta H$  kcal·mol<sup>-1</sup> und Entropiewerte  $\Delta S$  cal·K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> sowie Dampfdruckgleichungen  $\log p(\text{mmHg}) = A/T + B$  für die Sublimation von  $\text{JF}_7$  und  $\text{NOJF}_8$ . a) Messung mittels eines Plattenfedermanometers, b) durch Druckausgleich, c) durch Codestillation, d-g) Literaturwerte [9-12].

		$\Delta H$	$\Delta S$	-A	B
$\text{JF}_7$ :	a)	$7,4 \pm 0,3$	$26,3 \pm 1,3$	$1610 \pm 70$	$8,63 \pm 0,28$
	b)	$7,6 \pm 0,2$	$27,3 \pm 0,8$	$1660 \pm 40$	$8,83 \pm 0,16$
	c)	$8,4 \pm 1,1$	$30,4 \pm 5,1$	$1820 \pm 240$	$9,51 \pm 1,11$
	d)	7,3	26,4	1600	8,66
	e)	7,2	25,9	1580	8,53
	f)	7,5	21,4	1642	7,55
	g)	6,5	23,3	1415	7,97
$\text{JF}_8\text{NO}$ :	a)	$18,1 \pm 1,2$	$80,7 \pm 4,9$	$3950 \pm 270$	$20,51 \pm 1,07$
	b)	$16,2 \pm 1,3$	$71,1 \pm 5,5$	$3550 \pm 290$	$18,85 \pm 1,20$
	c)	$21,3 \pm 4,7$	$96,4 \pm 22,1$	$4640 \pm 1020$	$23,95 \pm 4,83$

als die Auftretensfläche von  $\text{JF}_7$ , erklärt sich daraus, daß  $\text{NOF}$  und  $\text{NO}_2\text{F}$  als kleine und leichte Moleküle die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff weit weniger reduzieren als das schwere  $\text{JF}_7$ -Molekül.

Die Gasdrucke über festem  $\text{JF}_7$  und  $\text{NOJF}_8$  wurden mittels eines Plattenfeder-Manometers und - im Hinblick auf die Aggressivität von  $\text{NOF}$  und  $\text{JF}_7$  gegenüber Metallen - in einer Apparatur, in der die Gase nur mit Polytrifluorchloräthylen (Kel F) in Berührung kamen, mittels eines membranlosen Verfahrens bestimmt, das im experimentellen Teil eingehend beschrieben ist. Die gemessenen Druckwerte sind in Abb. 2,a gegen die Temperatur aufgetragen. Aus der Auftragung von  $\log p$  als Funktion von  $1/T$  (vergl. Abb. 2,b) sind die in der Tabelle 1 enthaltenen Daten bestimmt worden. Man beachte, daß sich die aus den Codestillationskurven erhaltenen niedrigen Druckwerte sehr gut an die unmittelbar gemessenen anschließen. Aus der Dampfdruckgleichung läßt sich ersehen, daß sich über  $\text{NOJF}_8$  bereits bei etwa  $-15^\circ\text{C}$  ein Gasdruck von 760 mm Hg einstellt. (ADAMS [7] gibt für  $25^\circ\text{C}$  einen Druck von 300 mm Hg an.)

In den Abbildungen 3,a-c sowie 4,a-c und Tabelle 2 sind die IR-Spektren äquimolekularer Mischungen von  $\text{NOF}$  bzw.  $\text{NO}_2\text{F}$  im Gaszustand des Primärkondensates der Mischung auf einer Silberchlorid-Scheibe und des Kondensates nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen im Temperaturbereich von  $-196$  bis  $-90^\circ\text{C}$  aufgezeichnet bzw. tabelliert. In der Gasphase treten ohne Verschiebung die charakteristischen IR-Banden der Komponenten auf. Im Einklang damit steht auch der Entropiewert von  $\text{NOJF}_8$ , der anzeigt, daß bei der „Verdampfung“ zwei Mole Gas pro Mol  $\text{NOJF}_8$  entstehen. Die charakteristischen Banden des  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}_2^+$ -Ions treten erst nach dem Tempern auf. Die Bande, die sich nach dem Tempern bei  $600\text{ cm}^{-1}$  ausbildet, ist offensichtlich dem Oktafluoroperjodat-Ion zuzuordnen, da keine andere Jod-Fluor-Verbindung bei dieser Wellenzahl eine Bande aufweist. (Natürlich haben wir uns davon überzeugt, daß nach dem vollständigen Verdampfen der kondensierten Phase wiederum allein die Banden von  $\text{NOF}$  bzw.  $\text{NO}_2\text{F}$  und  $\text{JF}_7$  auftreten.) Interessant ist, daß die charakteristischen Banden des IR-Spektrums des festen Jodheptafluorids (vergl. Abb. 5) im Falle der Primärkondensate nicht zu erkennen sind. Möglicherweise bilden sich zunächst Molekülver-

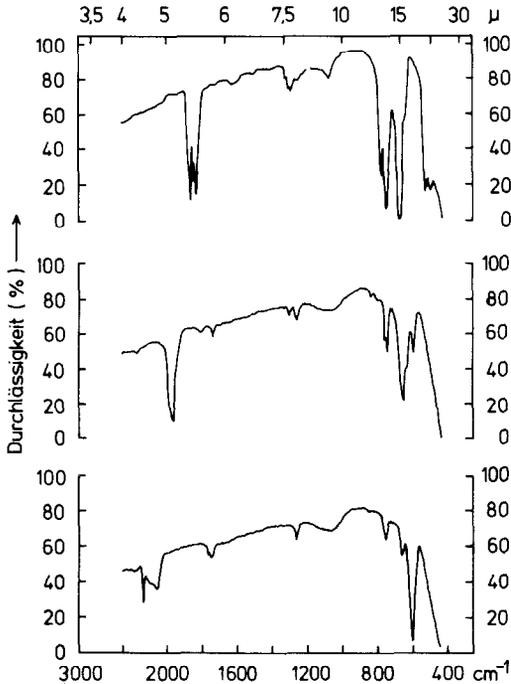


Abb. 3, a-c  
 IR-Spektren von NOF + JF<sub>7</sub>  
 a. Gasmischung  
 b. kondensierte Phase  
 c. nach Temperaturzyklus

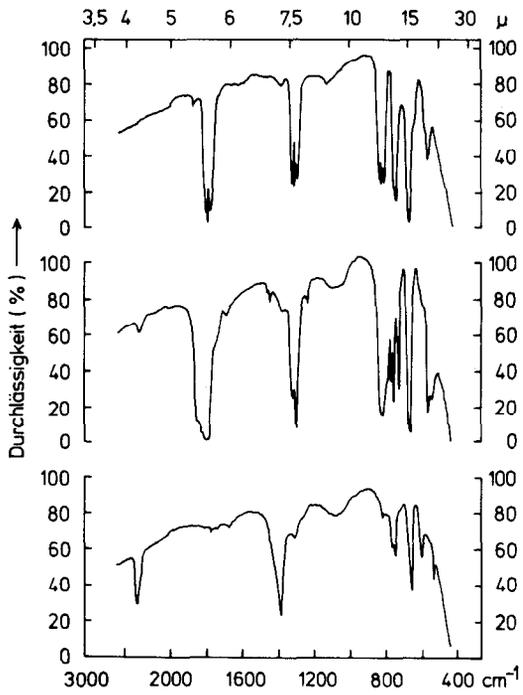


Abb. 4, a-c  
 IR-Spektren von NO<sub>2</sub>F + JF<sub>7</sub>  
 a. Gasmischung  
 b. kondensierte Phase  
 c. nach Temperaturzyklus

TABELLE 2

IR-Spektren gasförmiger (a) und kondensierter Mischungen (b) von Nitrosylfluorid bzw. Nitrylfluorid und Jodheptafluorid sowie ihrer Umsetzungsprodukte  $\text{NO}^+\text{JF}_8^-$  und  $\text{NO}_2^+\text{JF}_8^-$ . Literaturdaten in Klammern: NOF [13],  $\text{NO}_2\text{F}$  [14],  $\text{JF}_7$  [15],  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ ) [16]

gasförmige Mischung (a)	Kondensat		nach Temp.- Zyklus (c)	Zuordnung
	primär (b)			
NOF + $\text{JF}_7$ :				
			2360 (2360) s	$\text{NO}^+$
1844 (1844) vs	1963 (1967) vs			NOF $\nu_1$
1292 (1292) m	1310 (1320) m			NOF 2 $\nu_2$
768 (766) vs	635 (639) s			NOF $\nu_2$
746 (746) s	745 s		750 w	$\text{JF}_7 \nu_s (\text{J-F}_{\text{eq}})$
672 (672) vs	660 s		660 w	$\text{JF}_7 \nu_{\text{as}} (\text{J-F}_{\text{ax}})$
			600 vs	$\text{JF}_8^-$
515 (521) vs	430 (430) vs			NOF $\nu_3$
NO <sub>2</sub> F + $\text{JF}_7$ :				
			2360 (2360) s	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> $\nu_3$
1801 (1793) vs	1790 (1790) vs			NO <sub>2</sub> F $\nu_4$ (B <sub>1</sub> )
			1382 (1396) vs	NO <sub>2</sub> $\nu_1$
	1320 (1319) s			
1311 (1310) vs	1300 (1301) vs			NO <sub>2</sub> F $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )
822 (822) vs	785 (801) vs			NO <sub>2</sub> F $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )
746 (746) s	745 s		745 s	$\text{JF}_7$
672 (672) vs	660 s		660 s	$\text{JF}_7$
570 (570) s				NO <sub>2</sub> F $\nu_5$ (B <sub>1</sub> )
742 (742) s				NO <sub>2</sub> F $\nu_6$ (B <sub>2</sub> )
672 (672) vs	745 s		745 s	$\text{JF}_7$
			600 m	$\text{JF}_8^-$
570 (570) s				NO <sub>2</sub> F $\nu_5$ (B <sub>1</sub> )
			570 (570) m	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> $\nu_3$

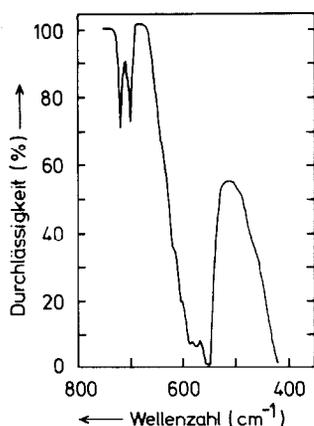


Abb. 5. IR-Spektrum von festem, auf Silberchloridscheiben kondensiertem Jodheptafluorid bei  $-180^{\circ}\text{C}$

bindungen der Art  $\text{ONF}\cdot\text{JF}_7$ . Man erkennt auch aus Abb. 4, c, daß es sehr schwierig ist, reines  $\text{NO}_2\text{JF}_8$  herzustellen, weil beim Tempern im Vakuum  $\text{NO}_2\text{F}$  abgezogen wird. So erklärt sich der im Spektrum zu erkennende Überschuß von  $\text{JF}_7$ . Interessant ist, daß auch die Bande der symmetrischen Valenzschwingung des  $\text{NO}_2^+$ -Ions bei  $1382\text{ cm}^{-1}$  auftritt.

Wenn  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_2$  mit  $\text{JF}_7$  im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht werden, entstehen Gemische aus  $\text{NOJF}_8$  und  $\text{NOJF}_6$  bzw.  $\text{NO}_2\text{JF}_8$  und  $\text{NO}_2\text{JF}_6$ , die sich auf Grund der geringeren Flüchtigkeit der Hexafluorjodate durch Vakuumsublimation leicht trennen lassen. Als Reaktionsprodukt von  $\text{NO}$  und  $\text{JF}_7$  nannten bereits RUFF und KEIM [9]  $\text{NOF}$ ,  $\text{NO}_2\text{F}$  und  $\text{JF}_5$ . Die Bildung von  $\text{NO}_2\text{F}$  wurde offensichtlich durch eine Umsetzung mit den Gefäßwänden verursacht. ( $\text{NOF}$  reagiert mit  $\text{SiO}_2$  unter Bildung von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ .) Eine Wiederholung der Umsetzung in einem passivierten Nickelautoklaven mit einem Stickoxid-Überschuß ergab nur  $\text{JF}_5$  bzw.  $\text{NOJF}_6$  und  $\text{NOF}$ :



Dementsprechend setzt sich ein Überschuß von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{JF}_7$  zu  $\text{NO}_2\text{F}$  und  $\text{JF}_5$  um.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangsverbindungen

Bortrifluorid, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid wurden aus "Lecture-bottles" entnommen<sup>+</sup>. Die Reinheit wurde IR-spektroskopisch überprüft.

Schwefeltetrafluorid, das aus Schwefeldichlorid und aktivem Kaliumfluorid [17] gewonnen wurde, stand in einer Vorratsflasche aus Stahl zur Verfügung. Die Reinheit wurde IR-spektroskopisch und durch Codestillation überprüft.

Fluor wurde einer Stahlflasche entnommen<sup>++</sup>.

Jodheptafluorid wurde in einem Autoklaven aus den Elementen dargestellt.

Nitrosylfluorid wurde in einem Autoklaven aus Stickoxid und Fluor hergestellt. Das Rohprodukt wurde mehrmals fraktioniert kondensiert und dann 12 Stunden lang in einem Quarzgefäß bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über aktivem Kaliumfluorid belassen. Nach erneuter fraktionierter Kondensation wurde die Reinheit IR-spektroskopisch und durch Codestillation überprüft. Reines NOF konnte in einem Kondensationsgefäß aus Quarz bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufbewahrt werden.

Nitrylfluorid wurde durch Einwirken elementaren Fluors auf trockenes Natriumnitrit in einer Apparatur aus Pyrex-Glas hergestellt [18,19]. Nach mehrfacher fraktionierter Kondensation wurde das so vorgereinigte  $\text{NO}_2\text{F}$  in einem Quarzgefäß etwa 12 Stunden lang bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über aktivem Kaliumfluorid stehen gelassen. Das nun völlig HF-freie Produkt wurde in einem Kondensationsgefäß aus Quarzglas bei Stickstofftemperatur aufbewahrt, nachdem IR-spektroskopisch und durch Codestillation die Reinheit überprüft worden war.

Weiterhin wurde Nitrylfluorid durch Umsetzung von  $\text{NO}_2$  mit Bromtrifluorid im Überschuß dargestellt. Die hierbei entstehende thermisch sehr instabile Verbindung  $\text{NO}_2[\text{BrF}_4]$  zerfällt schon

---

<sup>+</sup> Lieferfirma: Baker Chemikalien, Groß-Gerau, BRD

<sup>++</sup> Lieferfirma: Kalichemie AG, Hannover, BRD

bei Temperaturen unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  wieder in Nitrylfluorid und Bromtrifluorid [20]. Da Bromtrifluorid bei dieser Temperatur als Feststoff ohne Sublimationsdruck vorliegt, konnte durch Kühlen des Reaktionsgemisches auf  $-20^{\circ}\text{C}$  das hierbei allein in der Gasphase vorliegende Nitrylfluorid in reiner Form gewonnen werden.

#### Apparaturen, Meßgeräte und Meßtechnik

Für präparative Umsetzungen stand eine Hochvakuumanlage mit zwei getrennten Vakuum-"linien" zur Verfügung. Eine Linie bestand, ebenso wie der Vorvakuumteil, aus Pyrex-Glas. Die zweite Linie war aus Nickel und V4A-Stahl gefertigt und war mittels einer doppelten "Swage-lock"-Verbindung<sup>+</sup> mit dem Glasteil verbunden. Als Ventile wurden im Glasteil Schiff'sche Hähne benutzt, im Metallteil Stopfbuchsenventile<sup>++</sup>, an die "Lecture-bottles" und Nickelautoklaven direkt vakuumdicht angeschraubt werden konnten. Über "Swage-lock"-Verbindungen konnten bei Bedarf Kondensationsgefäße aus Quarzglas angeschlossen werden, die untereinander durch Normschliffe verbunden wurden. Als Schmiermittel für Hähne und Schliffe wurde Kel-F-Fett<sup>+++</sup> verwendet.

Für die Druckmessung bei der gasvolumetrischen Mengenbestimmung aggressiver Gase wurde ein Plattenfederanometer<sup>†</sup> aus V4A-Stahl mit teflonisierter Plattenfeder verwendet. Der Anzeigebereich des Gerätes von -1 bis 0 Bar wurde mit Hilfe eines zwischenkligen Hg-Manometers in Torr geeicht.

Da das Gerät sehr einfach zu handhaben war und auch nach längerem Gebrauch keine Verschleißerscheinungen durch das Einwirken der aggressiven Gase festzustellen waren, wurden auch Dampfdruckmessungen damit durchgeführt. Dazu wurde das Manometer mittels eines etwa 15 cm langen Edelstahlrohres (Außendurchmesser 10 mm) an einen kleinen Nickelautoklaven angeschlossen.

---

<sup>+</sup> Hersteller: Crawford-Fitting-Company, Solon, Ohio, USA

<sup>++</sup> Hersteller: Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr, BRD

<sup>+++</sup> Lieferfirma: Carl Roth, Karlsruhe, BRD

<sup>†</sup> Betriebsmanometer mit teflonisierter Plattenfeder, Klasse 1,6 (DIN 16005), der Firma Haenni und Cie mbH, Stuttgart, BRD

Eine Zweigleitung stellte über ein Stopfbuchsenventil die Verbindung zur Hochvakuumanlage her. Nach sorgfältiger Konditionierung wurde die Substanz, deren Dampfdruck gemessen werden sollte, in den Autoklaven einkondensiert und die Verbindung zur Hochvakuumapparatur geschlossen. Der Autoklav wurde mittels eines Kryostaten temperiert. Nach der Gleichgewichtseinstellung bei der vorgegebenen Temperatur konnte der Dampfdruck unmittelbar am Manometer abgelesen werden.

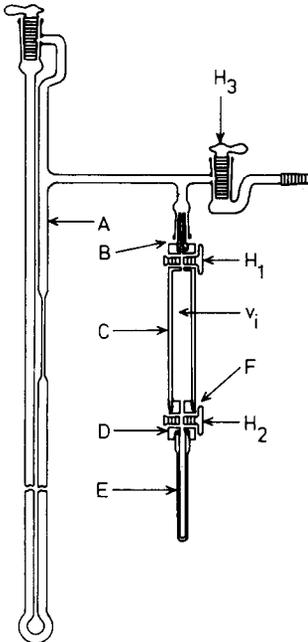


Abb. 6. Apparatur zur Dampfdruckmessung aggressiver Gase durch Druckausgleich mit einem Inertgas

Zur Messung der Dampfdrucke aggressiver Gase wurde zusätzlich ein neues Verfahren entwickelt, das auf einem Druckausgleich mit einem Inertgas beruht. Dabei wurde ein abgeschlossener Gasraum, in dem der zu messende Dampfdruck herrschte, über ein Ventil vorsichtig mit einem zweiten, etwa gleich großen Gasraum verbunden, in dem ein Inertgas mit einem Druck bis zu 740 Torr vorlag. Unmittelbar nach dem Druckausgleich wurde das Ventil wieder geschlossen. Aus der Druckabnahme im Gasraum des

Inertgases konnte der Dampfdruck bestimmt werden, der vor dem Druckausgleich im anderen Gasraum geherrscht hatte.

Die verwendete Apparatur (siehe Abbildung 6) bestand aus einem zweiseitigen Hg-Manometer aus Pyrex-Glas (A), das über einen Schiff'schen Hahn mit der Hochvakuumapparatur verbunden war. Über einen Normschliff (B) war an das Manometer eine Apparatur aus "Hostafilon C" angeschlossen, die aus vier Teilen zusammengesetzt war: einem Normschliff-Kern (B), einem Quader (C) mit eingearbeitetem Teflon-Küken  $H_1$  und zylindrischer Bohrung  $v_i$ , einem Quader (D) mit eingearbeitetem Teflon-Küken  $H_2$  und einem Ausfrierfinger (E). Die einzelnen Teile konnten zusammengeschraubt werden, wobei Viton-Dichtungsringe (F) durch den Schraubdruck die Apparatur abdichteten.

Die Dampfdruckmessungen wurden folgendermaßen durchgeführt. Der Kunststoffteil wurde an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und nach sorgfältiger Evakuierung und Konditionierung wurde in den Ausfrierfinger (E) eine größere Menge der Substanz, deren Dampfdruck gemessen werden sollte, einkondensiert. Über den Normschliff (B) wurde dann der Kunststoffteil an das Hg-Manometer (A) angeschlossen und der Ausfrierfinger (E) mit der Probe mittels eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach dem Öffnen des Durchgangshahnes  $H_2$  ( $H_1$  blieb geschlossen) stellte sich nun in dem Volumen  $v_i$  der Dampfdruck der Substanz bei der vorgegebenen Temperatur ein. Durch den Schiff'schen Hahn  $H_3$  wurde dann der rechte Schenkel des zuvor evakuierten Hg-Manometers (A) bis zu einem Druck von 740 Torr mit trockenem Stickstoff gefüllt und  $H_3$  geschlossen. Zur eigentlichen Druckmessung des in  $v_i$  befindlichen Gases wurde nun  $H_2$  geschlossen und  $H_1$  vorsichtig geöffnet. Da im Glasteil der Apparatur ein wesentlich höherer Druck herrschte als im Kunststoffteil, strömte durch  $H_1$  Stickstoff in das Volumen  $v_i$ , bis ein Druckausgleich erfolgt war. Aus der Druckabnahme im Glasteil konnte nun aus einer zuvor aufgenommenen Eichkurve der Druck ermittelt werden, der zu Beginn in  $v_i$  geherrscht hatte.

Nachdem der Glasteil und das Volumen  $v_i$  evakuiert worden waren (durch  $H_3$ ), konnte eine weitere Druckmessung vorgenommen werden.

Während des Meßvorganges gelangte eine geringe Menge des aggressiven Gases durch Diffusion durch den geöffneten Hahn  $H_1$  in

den Glasteil, jedoch war dies so wenig, daß erst nach etwa 30 Messungen die Quecksilberoberfläche im Manometer geringfügig angegriffen war.

Als Trennsäule der Codestillationsanlage wurde ein U-Rohr aus Gold benutzt. Der 50 cm lange absteigende Ast hatte einen Innendurchmesser von 7 mm und war mit 1 mm dickem Lötdraht gleichmäßig umwickelt, um eine Stabilisierung der Säulenerwärmung zu erreichen. Etwa 1,5 mm breite und 10 mm lange Streifen aus dünner Goldfolie wurden zu Ringen gebogen und in den absteigenden Ast als Füllung gegeben. Der aufsteigende Ast der Trennsäule bestand aus einem leeren Goldrohr von etwa 2,5 mm Innendurchmesser.

Zur Temperaturmessung wurde am tiefsten Punkt der Säule ein Platinwiderstand Pt 100<sup>+</sup> als Meßfühler angebracht, der den Bestandteil einer Wheatstone-Brücke (Speisespannung 10,0 V) bildete. Deren Diagonalspannung wurde von einem Zweikanalschreiber<sup>++</sup> als "Temperaturlinie" gleichzeitig mit der Wärmeleitfähigkeit des die Codestillationsanlage verlassenden Gasstromes aufgezeichnet.

Nach dem Evakuieren der Anlage wurde das Innere mehrmals mit Schwefeltetrafluorid "konditioniert", das heißt von anhaftendem Wasser befreit. Das gebildete, leicht flüchtige Thionylfluorid wurde im Hochvakuum abgezogen, Fluorwasserstoff wurde durch Ausheizen bei laufender Pumpe aus der Trennsäule entfernt. Schließlich wurden so lange Proben von SF<sub>4</sub> codestilliert, bis in den Codestillationsdiagrammen kein SOF<sub>2</sub> mehr auftrat.

Vor Beginn der Codestillation einer Versuchssubstanz wurde das Innere der Anlage nochmals mehrere Stunden lang dem Angriff des jeweils zu codestillierenden Gases ausgesetzt. Erst nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen der Säule wurden dann die später ausgewerteten Codestillationsdiagramme aufgenommen.

Die sehr umständliche und zeitraubende Konditionierung der Codestillationsanlage vor jeder Messung war aus zwei Gründen notwendig. Einerseits wurden damit unerwünschte Wandreaktionen praktisch vollständig unterdrückt, und andererseits wurde da-

---

<sup>+</sup> Lieferfirma: Degussa, Hanau, BRD

<sup>++</sup> Typ RE 520 der Firma Goerz Elektro GmbH, Wien, Austria

durch die Lebensdauer der verwendeten Thermistoren<sup>+</sup> entscheidend verlängert. Die Thermistoren wurden von NOF, NO<sub>2</sub>F und JF<sub>7</sub> kaum angegriffen, wenn diese Stoffe frei von HF waren. In Gegenwart von HF wurde der Glasüberzug der Thermistoren nach zwei bis drei Codestillationsprozessen so stark angegriffen, daß ein Abgleich der Brücke nicht mehr möglich war und die Thermistoren ausgetauscht werden mußten.

Die bei den einzelnen Codestillationen eingesetzten Substanzmengen wurden gasvolumetrisch unter Verwendung eines an die Apparatur angeschlossenen Rundkolbens aus Quarzglas bestimmt.

### IR-spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren wurden mittels eines Doppelstrahlspektrometers des Typs IR-20-AX der Firma Beckman Instruments GmbH, München, im Meßbereich von 4000 bis 300 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

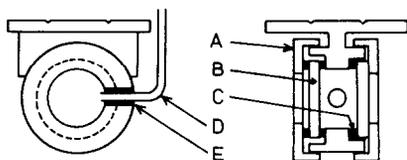


Abb. 7. Innere Zelle der Anlage zur Messung von IR-Spektren bei tiefen Temperaturen

Für Tieftemperaturaufnahmen, bei denen ein Temperaturzyklus durchlaufen werden sollte, stand ein Gerät der Firma Oxford Instrument Company zur Verfügung, das an eine Hochvakuumanlage angeschlossen war. Mittels eines Durchflußkryostaten (CF 100 Continuous Flow Cryostat) in Verbindung mit einem Temperatursteuergerät (Harwell Temperature Controller Mark 2 und Electro Mechanical Sweep Generator) konnte die Temperatur stufenlos von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bis Raumtemperatur

<sup>+</sup>Lieferfirma: Gow-Mac Instrument Company, Madison, N.J., USA

eingestellt werden. Der serienmäßige Probenhalter, in den nur Preßlinge eingespannt werden konnten, wurde durch eine kleine vakuumdichte Zelle aus Reinsilber ersetzt (siehe Abbildung 7). Durch Überwurfmuttern (A) wurden Silberchloridscheiben (B) (Durchmesser 20 mm, Dicke 3 mm) auf Viton-Dichtungsringe (C) gepreßt. Eine Scheibe stand in innigem Kontakt mit der Überwurfmutter, wodurch ein Kälteübergang vom Silber auf die Silberchloridscheibe ermöglicht wurde. Das Evakuieren der Zelle und der Probeneinlaß erfolgten durch ein Röhrchen aus "Hostaflon C" (D), das durch eine Muffe aus Teflon (E) vakuumdicht ins Zelleninnere geführt wurde.

Vor Aufnahme eines IR-Spektrums wurden die äußere und die innere Zelle etwa 3 Stunden lang evakuiert. Nach Inbetriebnahme des Kryostaten war der Probenhalter nach etwa 15 Minuten auf  $90^{\circ}\text{K}$  abgekühlt. Die abgemessene Probe konnte nun einkondensiert und IR-spektroskopisch untersucht werden. Nach Abschluß der Untersuchung ließ man die kondensierte Probe vollständig auftauen und pumpte das Gas ab. Bedingt durch das enge "Hostaflon-C"-Röhrchen dauerte das Entfernen der Gase aus der inneren Zelle bis zu zwei Stunden.

### Orientierende Umsetzungen

Die Umsetzungen von  $\text{JF}_7$  mit  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  wurden in einem kleinen Nickelautoklaven (Inhalt etwa 10 ml) durchgeführt, der über ein gebogenes Metallrohr an das Stopfbuchsenventil der IR-Gaszelle aus Edelstahl angeschlossen war.

Nach sorgfältiger Konditionierung mit  $\text{SF}_4$  und daran anschließend mit  $\text{JF}_7$  wurden zwischen 2,5 und 7,5 mmol  $\text{JF}_7$  und  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_2$  in äquimolaren Mengen einkondensiert und etwa 6 Stunden lang bei Raumtemperatur belassen. Danach wurde auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und etwa 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach weiterem Abkühlen auf  $-100^{\circ}\text{C}$  wurde nochmals evakuiert und sodann der Autoklav in ein Kältebad von  $-70^{\circ}\text{C}$  gebracht, das man langsam, d.h. mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Grad pro Stunde, erwärmen ließ.

Die Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur des Reaktionsgemisches konnte sehr einfach dadurch bestimmt werden, daß man während des Erwärmens laufend durch das Stopfbuchsenventil Gasproben aus dem Autoklaven entnahm, diese IR-spektroskopisch untersuchte und dann im Vakuum abkondensierte. Durch Sammeln der Gasproben war es sogar möglich, ein Gemisch von  $\text{NO}[\text{JF}_8]$  und  $\text{NO}[\text{JF}_6]$  quantitativ zu trennen.

### Analytische Untersuchungen

Zur Analyse wurden zwischen 2,5 und 7,5 mmol der Substanz in ein Gefäß aus "Hostaflon C" (Fassungsvermögen etwa 150 ml) einkondensiert. Nach dem Einlassen von Luft wurde dieses von der Hochvakuumapparatur abgetrennt, das Kondensat mit überschüssiger 1 N Natronlauge versetzt und das Gefäß mit einem Stopfen verschlossen. Die Natronlauge fror zunächst teilweise aus und erst beim Auftauen setzte die Hydrolyse ein. Aus 7-wertigem Jod wurde Perjodat gebildet, aus 5-wertigem Jodat.  $\text{N}^{3+}$  hydrolysierte zu Nitrit,  $\text{N}^{5+}$  zu Nitrat. Das Hydrolysat wurde in einen 100 ml-Meßkolben überführt, aus dem abgemessene Mengen für die Einzelbestimmung entnommen wurden.

Zur Reduktion des Perjodats bzw. Jodats wurden 40 ml der Hydrolyse-Lösung mit 10 ml 4 N Schwefelsäure und 1 g Zinkstaub versetzt und so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinks wurde mit Natriumacetat gepuffert und das entstandene Jodid nach Fajans bestimmt.

Fluorid wurde nach der Willard-Winter-Tananaev-Destillation [21,22] in einer von Seel, Steigner und Burger [23] entwickelten Apparatur bestimmt. Nitrit und Nitrat wurden zuvor durch Zugabe von Zinkstaub und konzentrierter Natronlauge zu Ammoniak reduziert, das durch mehrstündiges Erhitzen der Lösung im Wasserbad entfernt wurde.

In Gegenwart von Nitrat und/oder Nitrit ergab sich mit der oben beschriebenen Methode zur Fluorid-Bestimmung stets ein zu hoher Fluorgehalt. "Modellanalysen" von Gemischen aus Natriumfluorid und Natriumnitrat bzw. Natriumnitrit zeigten,

daß bei der Fluorid-Bestimmung das Nitrat stets quantitativ miterfaßt wurde. Im Gegensatz dazu wurde Nitrit nur teilweise erfaßt, konnte aber quantitativ bestimmt werden, wenn es zuvor in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Nitrat oxidiert wurde. Der Stickstoffgehalt der Probelösungen ergab sich aus der Differenz zweier Fluorid-Bestimmungen, wobei im einen Fall die Summe Fluorid-Nitrat bestimmt wurde und im zweiten Fall Fluorid nach Entfernen von Nitrat und/oder Nitrit. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 3 notiert.

TABELLE 3

## Analysenergebnisse

	<u>ml 0,1 N NH<sub>4</sub>SCN</u>		<u>ml 0,1 N AgNO<sub>3</sub></u>	N : J : F
	ml Probelösung		ml Probelösung	
	F+N	F	J	
JF <sub>7</sub>	2,825	-	0,4025	1 : 7,02
NOJF <sub>6</sub>	1,025	0,880	0,146	0,99 : 1 : 6,03
NOJF <sub>8</sub>	1,030	0,910	0,1213	1,00 : 1 : 7,60
NO <sub>2</sub> + JF <sub>7</sub>	2,670	2,340	0,335	0,99 : 1 : 6,98

## DANK

Für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen danken wir dem Verband der Chemischen Industrie.

## LITERATUR

- 1 W.C. Schumb, M.A. Lynch, Ind. Eng. Chem. 42, 1383 (1950).
- 2 J. Slivnik, B. Volavsek, J. Marsel, V. Vrscaj, A. Smalc, B. Frlec, Z. Zemljic, Croat. Chem. Acta 35, 81 (1963).
- 3 R.D. Peacock, H. Selig, J. Sheft, Proc. Chem. Soc. 1964, 285.
- 4 A.G. Sharpe, in "Non aqueous Solvent Systems" (ed. T.C. Waddington) Academic Press 1965, S. 285.

- 5 H. Meinert, Z. Chem. 7, 41 (1967).
- 6 A.J. Downs, C.J. Adams, in "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 2, Pergamon Press Ltd. 1973, S. 1525.
- 7 C.J. Adams, Inorg. Nucl. Chem. Letters 10, 831 (1974).
- 8 G.H. Cady, D.P. Siegarth, Anal. Chem. 31, 619 (1959).
- 9 O. Ruff, R. Keim, Z. anorg. allg. Chem. 193, 176 (1930).
- 10 C.J. Schack, D. Pilipovich, S.N. Cohz, D.F. Sheehan, J. Phys. Chem. 72, 4697 (1968).
- 11 N. Bartlett, L.E. Levchuk, Proc. Chem. Soc. 1963, 342.
- 12 N. Bartlett, S.B. Beaton, private Mitteilung an L. Stein, in "Halogen Chemistry" (ed. V. Gutmann), Vol. 1, Academic Press 1967, S. 133 ff.
- 13 E.A. Jones, P.J.H. Woltz, J. Chem. Phys. 18, 1516 (1950).
- 14 D.L. Bernitt, R.H. Miller, T.C. Hisatsune, Spectrochim. Acta 23A, 237 (1967).
- 15 H.H. Eysel, K. Seppelt, J. Chem. Phys. 56, 5081 (1972).
- 16 J.R. Soulen, W.F. Schwartz, J. physic. Chem. 66, 2066 (1962).
- 17 F. Seel, H.D. Göllitz, Z. anorg. allg. Chem. 327, 32 (1964).
- 18 E.E. Aynsley, G. Hetherington, P.L. Robinson, J. Chem. Soc. 1954, 1119.
- 19 V. Hartmann, Dissertation, Saarbrücken 1971.
- 20 A.A. Woolfe, H.J. Emeleus, J. Chem. Soc. 1950, 1050.
- 21 I. Tananaev, J. angew. Chem. (russ.) 5, 834 (1932).
- 22 H.H. Willard, O.B. Winter, Ind. Eng. Chem. analyt. Edit. 5, 7 (1933).
- 23 F. Seel, E. Steigner, I. Burger, Angew. Chem. 76, 532 (1964).