

Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoff-difluorids

Von

A. Engelbrecht, E. Nachbaur und Chr. Pupp

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 7. Dezember 1963)

Die Gasphasenreaktionen von Sauerstoff-difluorid mit Schwefeldioxid, Thionylfluorid und Schwefeltetrafluorid wurden untersucht, und die hauptsächlich gaschromatographisch bestimmten Reaktionsprodukte werden mitgeteilt. Die für diese Umsetzungen notwendigen relativ hohen Reaktionstemperaturen verhindern die Bildung von Substanzen mit einer Sauerstoff—Fluor-Bindung, so daß nur stabile und bereits bekannte Verbindungen gefunden wurden.

Ruff und *Menzel*¹ berichten in einer im Jahre 1931 erschienenen Arbeit über eine Reihe qualitativ-orientierender Versuche zur chemischen Reaktionsweise des Sauerstoff-difluorids. Ihre Befunde haben sie dahingehend zusammengefaßt, daß das Sauerstoff-difluorid im trockenen Zustand eine mehr fluorierende, in wäßriger Lösung mehr oxydierende Wirkung ausübt. *Schumacher* und *Koblitz*² berichten 1934 über die thermische Zersetzung des Sauerstoff-difluorids zwischen 250 und 270°C. Sie fanden, daß es sich dabei um eine monomolekulare Reaktion 2. Ordnung handelt, welche sehr wahrscheinlich unter Bildung von Sauerstoff- und O—F-Radikalen verläuft. Für den Zerfall des Sauerstoff-difluorids wird eine Aktivierungsenergie von 40,6 kcal berechnet.

Einige neuere Arbeiten von *Cady* und Mitarbeitern³ über die Darstellung verschiedener Schwefel—Sauerstoff—Fluor-Verbindungen ließen es nicht als unmöglich erscheinen, solche Verbindungen direkt aus

¹ *O. Ruff* und *W. Menzel*, Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 39 (1931).

² *W. Koblitz* und *H. J. Schumacher*, Z. physik. Chem. **B. 25**, 283 (1934).

³ *F. B. Dudley*, *G. H. Cady* und *D. F. Eggers*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 290, 1553 (1956); *F. B. Dudley* und *G. H. Cady*, l. c. **79**, 513 (1957); **85**, 3375 (1963); *C. E. Merrill* und *G. H. Cady*, l. c. **85**, 909 (1963).

Sauerstoff-difluorid und entsprechenden Schwefel—Sauerstoff-Verbindungen zu gewinnen. So war es *Schumacher*⁴ gelungen, die Verbindung $F-SO_2-O-O-F$ aus Sauerstoff-difluorid und Schwefeltrioxyd in einer photochemischen Reaktion darzustellen.

Wir untersuchten die Gasphasenreaktion von Sauerstoff-difluorid mit Schwefeldioxyd, Thionylfluorid und Schwefeltetrafluorid, wobei wir uns der Gaschromatographie und IR-Spektroskopie als hauptsächlichster Analysemethoden bedienten⁵.

Die jeweils mit Stickstoff verdünnten Gase wurden in einem 60 cm langen und 5 cm weiten Pyrexrohr, welches in einem Röhrenofen erwärmt wurde, zur Reaktion gebracht. Die durchschnittliche Verweilzeit in der heißen Zone betrug etwa 10 Min. Die Analyse erfolgte entweder sofort am Ende des Reaktionsrohres oder nach Auskondensieren in einem Fallensystem.

Die Temperaturen wurden so gewählt, daß die jeweils im Unterschuß befindliche Komponente zum Großteil aus den Reaktionsgasen verschwunden war. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Reaktionen des Sauerstoff-difluorids

Reaktanten Molverhältnis	Temp., °C	Produkte und Molverhältnis						
		SO ₂ F ₂	SOF ₂	SF ₄	SIF ₄	SOF ₄	SO ₃	O ₂
OF ₂ + SO ₂								
1 : 2	300	+	+				+	+
1 : 3	350	6	2		1			+
1 : 3	500	3	3		2			+
2 : 1	350	4			1		+	+
2 : 1	500	3,5			1		+	+
OF ₂ + SOF ₂								
1 : 2	350	2	1	1	1	+		+
	500	4	1	2	2	?		+
2 : 1	350	18	5	1	8		+	+
	500	20	2	2	10		+	+
OF ₂ + SF ₄								
2 : 1	450	+		+	+	+		+

Wie daraus ersichtlich ist, waren die für einen befriedigenden Umsatz erforderlichen Temperaturen relativ hoch, so daß nur stabile und bereits bekannte Verbindungen gebildet wurden. Zusätzliche Versuche bei Gegenwart von versilberter Kupferwolle als Katalysator, um bei niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können, verliefen negativ. Es änderte sich weder die Art der Produkte noch konnte eine Umsatzsteigerung beobachtet werden.

⁴ R. Gatti, E. H. Staricco, J. E. Sicre und H. J. Schumacher, *Angew. Chem.* **75**, 137 (1963).

⁵ A. Engelbrecht, E. Nachbaur und E. Mayer, *J. Chromatogr.*, in Druck.

Alle untersuchten Systeme ergeben Reaktionsprodukte, deren Menge und Natur sich befriedigend unter Annahme einer vorausgehenden thermischen Spaltung des Sauerstoff-difluorids in $O + F_2$ deuten lassen.

Das in den meisten Reaktionen in beträchtlichen Mengen gebildete Silicium-tetrafluorid stammt natürlich aus Reaktionen mit dem Pyrexrohr.

Inwieweit bei diesen Bedingungen doch noch Zwischenverbindungen eine Rolle spielen, ist nicht zu entscheiden. Sicher ist jedenfalls, daß Verbindungen mit einer O—F-Bindung bei den durch die Reaktionsträgheit des Sauerstoff-difluorids erzwungenen relativ hohen Temperaturen nicht mehr beständig sind.

Diese Ergebnisse sind in weitgehender Übereinstimmung mit, an der University of Washington, Seattle, unabhängig davon durchgeführten Experimenten⁶.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des „European Research Contracts Program“ von der Regierung der USA unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

⁶ *G. H. Cady*, priv. Mitteilung.