

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

N R. 16 · SEITE 689–748

21. AUGUST 1965

Chemie der salpetrigen Säure und ihrer Derivate in flüssigem Fluorwasserstoff

VON PROF. DR. F. SEEL

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES, SAARBRÜCKEN

Durch Umsetzung von salpetriger Säure, Distickstofftrioxyd, Distickstofftetroxyd und Nitrosylverbindungen in flüssigem Fluorwasserstoff entstehen unerwartet hoch siedende, unverändert destilliert Lösungen, welche Nitrosylfluorid in Form ungewöhnlich beständiger elektrolytisch dissoziierter Fluorwasserstoff-Solvate, enthalten. Das reine fluorwasserstoff-solvatisierte Nitrosylfluorid ist ein neues wertvolles Reagens der Fluorchemie, das mit vielen Elementen und Verbindungen zu präparativ interessanten Fluorverbindungen reagiert.

1. Einleitung

Fluorwasserstoff ist von -85 bis $19,6^\circ\text{C}$ eine Flüssigkeit, welche viele anorganische und organische Stoffe auflöst. Er hat ähnlich dem Wasser die Fähigkeit, sich an andere bereits abgesättigt erscheinende Verbindungen anzulagern und mit ihnen Solvate zu bilden. Bezogen auf Wasser ist wasserfreier flüssiger Fluorwasserstoff – in auffallendem Gegensatz zu seiner wäßrigen Lösung – eine sehr starke Säure, welche auch mit Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, die sehr schwache Basen sind, Salze bildet und die Derivate schwächerer Säuren solvolytisch zersetzt. Diese Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmen den Charakter und die Anomalien der Chemie in flüssigem Fluorwasserstoff.

Die Erschließung dieses interessanten, jedoch experimentell schwierigen Sondergebietes verdanken wir vor allem K. Fredenhagen und seiner Schule (1929–1939) [1, 2]. Merkwürdigerweise vermißt man unter den vielen Stoffen, deren Verhalten in flüssigem Fluorwasserstoff Fredenhagen untersucht hat, die salpetrige Säure und ihre Derivate. Deshalb konnte ein sehr reizvolles Kapitel der Chemie in flüssigem Fluorwasserstoff, über welches anschließend berichtet wird, erst sehr spät geschrieben werden!

[1] K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z. anorg. allg. Chem. 178, 289 (1929); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 684 (1931); Z. physik. Chem., Abt. A 146, 245 (1930); 164, 176 (1933); K. Fredenhagen u. J. Dahmlos, Z. anorg. allg. Chem. 178, 272 (1929); K. Fredenhagen u. H. Fredenhagen, ibid. 243, 39 (1939); Angew. Chem. 52, 189 (1939); W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. 222, 225 (1935); 232, 393 (1937); 233, 307 (1937); 234, 189 (1937).

[2] K. Fredenhagen, Z. anorg. allg. Chem. 242, 23 (1939).

2. Die Umsetzung von salpetriger Säure mit Fluorwasserstoff

Fredenhagen berichtete, daß sich Kaliumnitrit in flüssigem Fluorwasserstoff unter Entwicklung von Stickoxyden löst [2]. Die Reaktion wurde nicht näher untersucht, vielleicht in der Annahme, es bildeten sich nur Lösungen der Metallfluoride. Wenn Nitrit in tiefgekühlten Fluorwasserstoff vorsichtig eingetragen wird, entweichen jedoch kaum Stickoxyde, und die Lösungen ändern in Gefäßen, welche gegen Fluorwasserstoff widerstandsfähig sind, auch über lange Zeit ihren Gehalt an „dreiwertigem Stickstoff“ nicht. Offensichtlich wird die unbeständige salpetrige Säure unter diesen Bedingungen stabilisiert, so wie sie sich mit konzentrierter Perchlorsäure oder Schwefelsäure zu Nitrosylperchlorat und Nitrosylschwefelsäure (oder deren Monohydraten) umsetzen läßt. Daß die Reaktionen von salpetriger Säure mit den starken Sauerstoffsäuren einerseits und Fluorwasserstoff andererseits tatsächlich gleicher Art sind, läßt sich UV-spektroskopisch besonders eindrucksvoll nachweisen. Löst man Nitrite in Perchlorsäure- [3] oder Schwefelsäureproben [4] mit abnehmendem Wasser gehalt, so verwandelt sich die schwingungsstrukturierte langwelligste Bande der salpetrigen Säure in die „Charge-transfer“-Bande des hydratisierten Stickoxydkations, $\text{NO}^+\cdot\text{OH}_2$, um [4]. Das Gleiche beobachtet man auch in Fluorwasserstoff-Wasser-Gemischen mit 45 bis 60 Gew.-% HF [5] (vgl. Abb. 1).

[3] K. Singer u. P. A. Vamplew, J. chem. Soc. (London) 1956, 3971.

[4] F. Seel u. R. Winkler, Z. physik. Chem. NF 25, 217 (1960).

[5] R. Winkler, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1959.

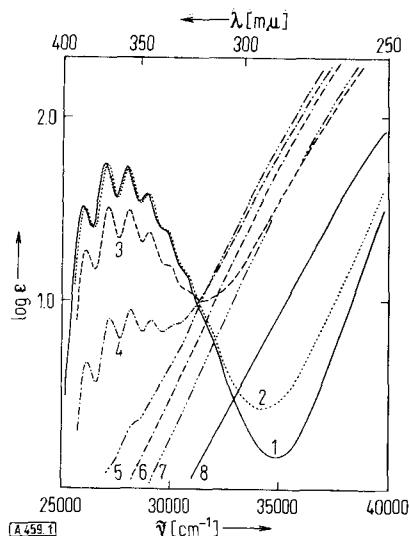


Abb. 1. Lichtabsorption von Natriumnitrit in 30,8- bis 70,5-proz. Flußsäure.

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
HF [%]	30,8	45,2	50,2	52,5	54,6	57,0	59,8	70,5

Ebenso wie in Perchlorsäure- und Schwefelsäure-Wasser-Mischungen wird auch in den Fluorwasserstoff-Lösungen infolge der Bandenverschiebung durch den Mediumeffekt kein scharfer isosbestischer Punkt erhalten, jedoch lässt sich aus der Höhe charakteristischer Bandenmaxima im Extinktionsdiagramm auf die Konzentration der unveränderten salpetrigen Säure schließen. Trägt man den Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen von NO^+OH_2 und $\text{NO}\text{-OH}$ gegen die Aciditätsfunktion H_0 [6] für Fluorwasserstoff-Wasser-Gemische auf, so entsteht eine Gerade, welche parallel zu den entsprechenden Geraden für Lösungen von salpetriger Säure in HClO_4 - und $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Mischungen verläuft. (Vgl. Abb. 2. Aus der Neigung der Geraden, welche ≈ 2 ist, ergibt sich, daß zwischen der Lage des Protolysegleichgewichtes und H_0 kein sinnvoller Zusammenhang besteht. Dies ist darin begründet, daß salpetrige Säure keine Protonacceptor-Base, sondern eine Hydroxylionendonator-Base ist.)

Hier wie auch bei anderen Gelegenheiten ist die Solvenschemie des Fluorwasserstoffs der der Perchlorsäure und

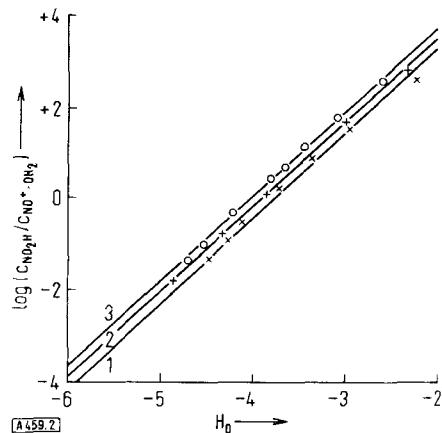
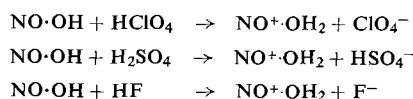


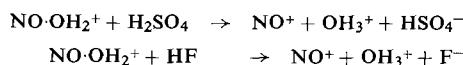
Abb. 2. Abhängigkeit der Beständigkeit der salpetrigen Säure und des hydratisierten Stickoxyd-Kations in starken Säuren von der Säurefunktion H_0 . Kurve 1 (\times): $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$; Kurve 2 (+): $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$; Kurve 3 (O): $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

[6] H. H. Hyman, M. Kilpatrick u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 79, 3668 (1957); vgl. hierzu auch L. P. Hammet, Chem. Rev. 13, 61 (1935); M. A. Paul u. F. A. Long, ibid. 57, 1 (1957).

der Schwefelsäure außerordentlich ähnlich; salpetrige Säure verhält sich in allen starken Säuren basenalog:

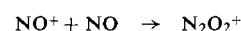


In wasserfreiem Fluorwasserstoff ist die molare Leitfähigkeit von salpetriger Säure doppelt so groß wie die eines 1.1-wertigen Elektrolyten (d.h. die molare Leitfähigkeit von Kaliumnitrit ist dreimal so groß, wie sie bei einer einfachen elektrolytischen Dissoziation zu erwarten wäre) [7]. Offensichtlich spielt sich in diesem Falle eine weitere Protonierungsreaktion der salpetrigen Säure ab, die auch in ihren Lösungen in wasserfreier Schwefelsäure nachgewiesen worden ist [8] und die in der vollständigen Ablösung der Hydroxylgruppe als Oxonium-Ion besteht:



Lösungen von Natriumnitrit in flüssigem Fluorwasserstoff sind bis zum Molverhältnis 1:11 farblos; mehr Nitrit kann ohne Zersetzung der salpetrigen Säure in Stickoxyde nicht gelöst werden. Auch durch Li^+ he Fluoride wird die Lösung der salpetrigen Säure in Fluorwasserstoff zerstört. Fluoridfreie Lösungen von salpetriger Säure in Fluorwasserstoff erscheinen bis zum Molverhältnis 1:9 farblos. Offensichtlich sind die Lösungen der salpetrigen Säure nur beständig, wenn ausreichend Fluorwasserstoff als solvatisierendes Medium zur Verfügung steht.

Ebenso wie die Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure ergeben die Lösungen der salpetrigen Säure in Fluorwasserstoff bei der Einwirkung von Stickoxyd oder bei teilweiser Reduktion mit Schwefeldioxyd oder Methanol tief indigoblaue Lösungen, welche beim Abkühlen die charakteristische Thermochromie des Stickoxyd-nitrosyl-Ions [9] zeigen:



(Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von Schwefeldioxyd in Fluorwasserstoff wurde der „violette Fluorwasserstoff“ entdeckt [10], welcher zu den hier beschriebenen Untersuchungen anregte.)

3. Die Umsetzungen von Distickstofftrioxyd mit Fluorwasserstoff

Lösungen von Distickstofftrioxyd in flüssigem Fluorwasserstoff können durch Einleiten eines äquimolekularen Gemisches von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd in das Lösungsmittel oder auch durch Kondensation eines Gasgemisches aus NO , NO_2 und HF hergestellt werden. Auch in diesem Falle entstehen farblose Lösungen, wenn

[7] B. Medinger, unveröffentlichte Untersuchungen.

[8] R. J. Gillespie, T. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. E. R. A. Peeling, J. chem. Soc. (London) 1950, 24.

[9] F. Seel, B. Ficke u. E. Völkl, Z. Naturforsch. 8b, 607 (1953); F. Seel, Angew. Chem. 68, 276 (1956); F. Seel u. H. Sauer, Angew. Chem. 69, 135 (1957); Z. anorg. allg. Chem. 292, 1 (1957).

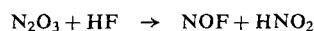
[10] Unveröffentlichtes Ergebnis von F. Seel u. L. Riehl, zitiert in Angew. Chem. 69, 135 (1957).

ausreichend Fluorwasserstoff für die chemische Umsetzung zur Verfügung steht. Die farblose Lösung der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$ oder $\text{NOF} \cdot 5,4 \text{ HF} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ kann unter Normaldruck bei 68°C , ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, destilliert und auch aus Lösungen anderer Zusammensetzung durch Destillation abgetrennt werden. Im Dampf des „ 68°C -Produktes“ können IR-spektroskopisch Distickstofftrioxyd, dessen Spaltprodukte Stickoxyd und Stickstoffdioxyd sowie Fluorwasserstoff nachgewiesen werden; dies bedeutet, daß der Destillationsvorgang auf einer reversiblen Zersetzung der Flüssigkeit beruht. (Sehr auffallend ist im Hinblick darauf, daß die Flüssigkeit sogar beim Erhitzen bis zum Siedepunkt nur schwach braunstichig wird.)

Die bei 68°C siedende Flüssigkeit läßt sich auch aus Lösungen von Metallnitriten (NaNO_2 , KNO_2 , AgNO_2) in Fluorwasserstoff destillieren [11]. Offensichtlich beruht diese präparativ besonders einfache Bildungsweise des 68°C -Produktes auf der Spaltung der im Lösungsgleichgewicht enthaltenen salpetrigen Säure in N_2O_3 (oder $\text{NO} + \text{NO}_2$) und Wasser, das durch den Fluorwasserstoff zurückgehalten wird. Metallfluorid-freie Lösungen von salpetriger Säure, welche durch Einleiten von N_2O_3 (oder $\text{NO} + \text{NO}_2$) in wasserhaltigen Fluorwasserstoff erhalten werden, können durch fraktionierte Destillation in das 68°C -Produkt und das bei 112°C siedende azeotrope Gemisch von Fluorwasserstoff und Wasser getrennt werden [12].

Das 68°C -Produkt kann auch durch Umsetzen von Salpetersäure und Fluorwasserstoff mit Stickoxyd sowie durch Umsetzen von Fluorwasserstoff mit Stickoxyd allein unter Druck erhalten werden. (Hierbei beobachtet man bei Gegenwart überschüssigen Stickoxyds zunächst die tiefblaue Lösung des „violetten Fluorwasserstoffs“. Diese Reaktionen beruhen auf der bekannten Umsetzung von Salpetersäure mit Stickoxyd zu salpetriger Säure und Distickstofftrioxyd und der Disproportionierung des Stickoxyds zu Distickstofftrioxyd und Distickstoffmonoxyd).

Die Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$ wird beim Abkühlen unter -12°C zunächst viscos und erstarrt schließlich zu einem Glas, das im Bereich von -17 bis -23°C schmilzt [13]. Daß es sich um eine azeotrope Mischung aus Distickstofftrioxyd und Fluorwasserstoff [14] oder aus einer N_2O_3 -HF-Verbindung und HF handelt, ist äußerst unwahrscheinlich. Sicher verhält sich N_2O_3 auch gegenüber HF ähnlich wie gegenüber H_2SO_4 oder HClO_4 . Dies würde bedeuten, daß N_2O_3 durch HF zunächst zu Nitrosylfluorid und salpetriger Säure solvolytiert wird.



Für das Vorliegen einer Elektrolytlösung spricht die elektrische Leitfähigkeit des 68°C -Produktes, welche der einer Elektrolytschmelze (z.B. einer Zinkchlorid-Schmelze) gleichkommt. Die molare Leitfähigkeit einer wesentlich verdünnteren (etwa $0,1 \text{ M}$) Lösung von N_2O_3 in flüssigem Fluorwasserstoff ist etwa dreimal so groß,

[11] G. Fuchs, Dissertation Universität Saarbrücken 1964.

[12] B. Medinger, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1965.

[13] J. Schmidt, Dissertation Universität Saarbrücken, 1965.

[14] B. Fox, R. Siegel, S. L. Speirs u. R. H. Wiswall jr., Abstr. 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 9 K.

wie die einer gleich konzentrierten Kaliumfluorid-Lösung, so daß sich ohne Berücksichtigung der Ionen-Solvatation die Gesamtreaktion



ergibt. Das IR-Spektrum des flüssigen 68°C -Produktes zeigt die für das Stickoxyd-Kation charakteristische Bande bei 2350 cm^{-1} [15] (vgl. Abb. 3).

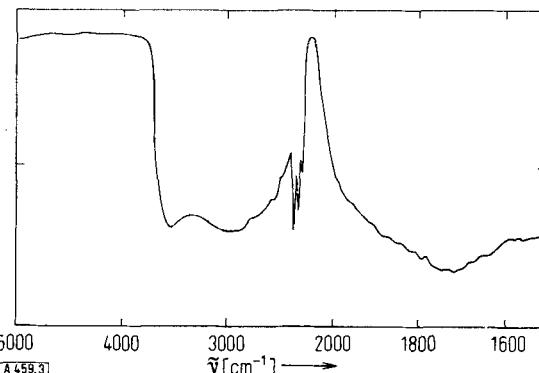


Abb. 3. IR-Spektrum von $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$.

Daß die Lösung von Distickstofftrioxyd in flüssigem Fluorwasserstoff nicht unzersetzte, HF-solvatisierte N_2O_3 -Moleküle enthält, ergibt sich weiterhin daraus, daß bei partiell Einfrieren die feste Phase neben HF und N_2O_3 auch NOF enthält und die flüssige neben HF und N_2O_3 auch H_2O entsprechend einer Anreicherung von Nitrosyl-hydrogenfluorid in der festen und Oxonium-hydrogenfluorid in der flüssigen Phase.

Durch Umsetzung mit Schwefeltetrafluorid kann Wasser (oder Oxonium-hydrogenfluorid) aus dem 68°C -Produkt entfernt werden ($\text{SF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SOF}_2 + 2 \text{ HF}$). Es entsteht auf diese Weise nach der Abtrennung von Thionylfluorid eine reine Lösung von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff, aus der durch fraktionierte Destillation das im Abschnitt 5 beschriebene, bei 94°C siedende Produkt der Zusammensetzung $\text{NOF} + 3 \text{ HF}$ erhalten werden kann. Mit der Schwerflüchtigkeit des Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff-Solvates steht im Einklang, daß man Nitrosylfluorid nicht aus den Lösungen des solvolytierten Distickstofftrioxyds in Fluorwasserstoff abdestillieren kann.

Gibt man zu $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$ Natrium- oder Kaliumfluorid, so wird der Lösung durch Bildung von Metallhydrogenfluoriden Fluorwasserstoff entzogen und es werden Stickoxyd und Stickstoffdioxyd entbunden.

4. Die Umsetzungen von Distickstofftetroxyd mit Fluorwasserstoff

Über das Verhalten von Stickstoffdioxyd oder Distickstofftetroxyd gegenüber Fluorwasserstoff war ebenfalls nur sehr wenig bekannt. Daß NO_2 und HF miteinander reagieren, geht bereits daraus hervor, daß farblose Gemische mit maximal 25 Mol-% Stickstoffdioxyd her-

[15] Unveröffentlichte Untersuchung von D. Werner.

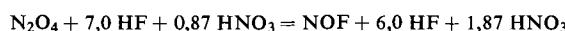
gestellt werden können. Es liegt nahe, auf Grund des Verhaltens von Stickstoffdioxyd gegenüber konzentrierter Perchlorsäure und Schwefelsäure an eine Solvolyse der Nitrosylnitrat-Form des Distickstofftetroxydes zu denken:



Für die freie Energie dieser Umsetzung ergibt sich zwar, wenn man die Bildungsenergien für Distickstofftetroxyd-, Fluorwasserstoff-, Nitrosylfluorid- und Salpetersäure-Gas [16] einsetzt, ein ungünstiger Wert,

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -[\Delta F^{\circ}(N_2O_4) + \Delta F^{\circ}(HF)] + [\Delta F^{\circ}(NOF) + \Delta F^{\circ}(HNO_3)] \\ = -(24,8 - 64,7) + (-12,5 - 19,0) = + 8,4 \text{ kcal/Mol}$$

jedoch erscheint denkbar, daß die in kondensierter Phase mögliche Solvatation das Energiedefizit deckt. Darauf, daß diese Vorstellung tatsächlich zutrifft, deutet, daß man durch fraktionierte Destillation eine (farblose, fluorwasserstoffreiche) Mischung von Stickstoffdioxyd und Fluorwasserstoff in einer bei 52 °C konstant siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung



und das bereits erwähnte, bei 94 °C siedende Produkt NOF·3 HF trennen kann [17]. Das bei Raumtemperatur farblose „52 °C-Produkt“ ist beim Sieden goldgelb. Daraus ist zu schließen, daß es beim Sieden wieder in N₂O₄ und HF zerfällt. Aus der Lösung von N₂O₄ in HF destilliert offensichtlich bei der Gasentbindung die im Vergleich zu NOF·3 HF flüchtigere und im Vergleich zu salpetriger Säure schwächer basische Salpetersäure mit.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der konstant siedenden Produkte, die man durch Umsetzung von N₂O₃ und N₂O₄ mit Fluorwasserstoff erhält.

Tabelle 1. Konstant siedende Produkte

Kp [°C]	Zusammensetzung
52	N ₂ O ₄ + 7,0 HF + 0,87 HNO ₃ oder NOF + 6,0 HF + 1,87 HNO ₃
68	N ₂ O ₃ + 12,8 HF oder NOF + 5,4 HF + 0,5 H ₂ O
94	NOF + 3 HF

5. Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride

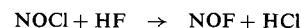
a) Darstellung und Eigenschaften

Während die Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Fluorwasserstoff die unerwartet hoch (94 °C) siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung NOF·3 HF nur mit einer Ausbeute von etwa 20 % liefert, ergibt die Destillation einer Lösung von Nitrosylfluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff das „94 °C-Produkt“ in (auf die Stickstoffverbindung bezogen) quantitativer Ausbeute. Für

[16] Quellen: W. M. Latimer: Oxidation Potentials. 2. Aufl., Prentice-Hall, New York 1952; ΔF°(NOF) wurde aus der Reaktionswärme der Umsetzung 2 NO + F₂ → 2 NOF (H. S. Johnston u. H. J. Bertin, J. Amer. chem. Soc. 81, 6402 (1959)) unter der Annahme, daß die Bildungsentropie von NOF gleich der von NOCl ist, berechnet.

[17] F. Seel, G. Fuchs u. D. Werner, Chem. Ber. 96, 179 (1963).

die präparative Darstellung dieses NOF-HF-Solvates ist vorteilhaft, daß man es auch aus Nitrosylchlorid und Fluorwasserstoff in der flüssigen Phase oder in der Gasphase erhalten kann [18–25] (im letzten Fall bei etwas erhöhter Temperatur [21]). Die Umsetzung



ist vom thermodynamischen Standpunkt aus überraschend, da sich aus den Bildungsenergien der an der Umsetzung beteiligten Stoffe im Gaszustand [16] ebenso wie bei der Umsetzung von N₂O₄ mit HF ein ungünstiger Wert für die Reaktionsaffinität ergibt:

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -[\Delta F^{\circ}(NOCl) + \Delta F^{\circ}(HF)] + [\Delta F^{\circ}(NOF) + \Delta F^{\circ}(HCl)] \\ = -(15,9 - 64,7) + (-12,5 - 22,8) = + 13,5 \text{ kcal/Mol}$$

Hier ist augenscheinlich, daß die Komplexbildung des Nitrosylfluorids mit Fluorwasserstoff die Umsetzung ermöglicht.

Reines NOF·3 HF ist eine farblose, hygrokopische Flüssigkeit; eine schwach gelbliche Verfärbung deutet auf eine teilweise hydrolytische Zersetzung. Unerwartet hoch ist die Dichte der Verbindung (1,50); daraus läßt sich errechnen, daß Nitrosylfluorid in der Fluorwasserstoff-Lösung fast keinen Platz benötigt. Die Flüssigkeit ist nicht mischbar mit Kohlenwasserstoffen, Fluor- und Chlorkohlenwasserstoffen sowie Kohlenstoffchloriden und -fluoriden. Sie kann in Gefäßen aus Paraffin, Hostafon C (Kef F), Teflon oder Reinnickel aufbewahrt werden. In Tetrachlorkohlenstoff bildet das Produkt große schwabende Tropfen, die durch Eiskühlung ausgefroren werden können. Bemerkenswert ist, daß NOF·3 HF auf der Haut keineswegs so rasch schmerzende Verätzungen erzeugt wie flüssiger Fluorwasserstoff.

Im Dampf des 94 °C-Produktes können IR-spektroskopisch freies Nitrosylfluorid, Fluorwasserstoff und stets auch offensichtlich durch Hydrolyse entstandene Stickstoffoxyde nachgewiesen werden [11]. Die Dampfdichte deutet darauf, daß Nitrosylfluorid und Fluorwasserstoff auch in der Gasphase assoziiert sind.

NOF·3 HF besitzt wie N₂O₃·12,8 HF die elektrische Leitfähigkeit einer Salzschorze. Verdünnte (etwa 0,5 M) Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff haben die molare Leitfähigkeit der Lösungen eines 1.1-wertigen Elektrolyten [7]. Offensichtlich ist in Fluorwasserstoff gelöstes Nitrosylfluorid in Stickoxyd-Kationen und Fluorid-Ionen dissoziiert.

Wenn man bei Normaltemperatur aus dem 94 °C-Produkt Fluorwasserstoff abpumpt, verbleibt eine Flüssigkeit der Zusammensetzung NOF·2,67 HF, die scharf bei 4,7 °C schmilzt. (NOF·3 HF schmilzt unscharf

[18] F. Seel u. W. Birnkraut, Angew. Chem. 73, 531 (1961).

[19] DBP 1123297 (8. Aug. 1960), Erf.: F. Seel.

[20] L. G. Anello, J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Abstr. 140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 18 M.

[21] F. Seel, W. Birnkraut u. D. Werner, Chem. Ber. 95, 1264 (1962).

[22] Brit. Pat. 941537 (4. Dez. 1961); Franz. Pat. 1310892 (22. Dez. 1961); Belg. Pat. 611544 (14. Dez. 1961), Allied Chemical Corp. USA, Erf.: L. G. Anello u. C. Woolf.

[23] US-Pat. 3062902 (23. Dez. 1960), Allied Chemical Corp. USA, Erf.: L. G. Anello, J. Gordon u. C. Woolf.

[24] US-Pat. 3074781 (23. Dez. 1960); Franz. Pat. 1309590 (22. Dez. 1961), Allied Chemical Corp. USA, Erf.: L. G. Anello u. C. Woolf.

[25] DAS 1160409 (14. Dez. 1961); Franz. Pat. 1317920 (22. Dez. 1961), Allied Chemical Corp. USA, Erf.: L. G. Anello u. C. Woolf.

zwischen 1 und 5,6 °C.) Beim Erwärmen gibt die Schmelze der Molekülverbindung NOF·2,67 HF Nitrosylfluorid ab und bei 94 °C destilliert schließlich wieder NOF·3 HF. Offensichtlich existieren mehrere Nitrosylfluoridhydrogenfluoride, welche in der flüssigen und der Gasphase miteinander im Gleichgewicht stehen.

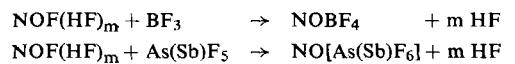
Die kernmagnetischen ^1H - und ^{19}F -Resonanz-Spektren [27] ergaben, daß bei 0 bis 5 °C die Wasserstoff- und Fluor-Atome der Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride und auch des komplexen Materials $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$ rasch ausgetauscht werden: Die Flüssigkeiten ergeben jeweils nur ein Signal (vgl. Tabelle 2) [27]. Die Lage der Fluor-Resonanzen zeigt, daß der Austausch der Fluoratome

Tabelle 2. Kernmagnetische Resonanz-Spektren.

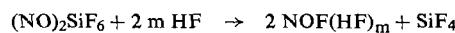
	Chemische Verschiebung [ppm]	
	^1H (TMS = 0)	^{19}F ($\text{CFCl}_3 = 0$)
HF	— 7,6	+ 197,5
NOF		— 478
NOF·3,0 HF	— 12,4	+ 155
NOF·2,67 HF	— 12,6	+ 150
$\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 12,8 \text{ HF}$	— 10,2	+ 173

nicht zwischen undissoziierten Nitrosylfluorid- und Fluorwasserstoff-Molekülen erfolgt, sondern über einen Zwischenzustand, der Fluorwasserstoff und Fluorid-Ionen enthält. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß Nitrosylfluorid mit Fluorwasserstoff salzartige Hydrogenfluoride, $\text{NO}^+\text{F}(\text{HF})_n^-$, bildet.

Die Lösungen oder Verbindungen von Nitrosylfluorid und Fluorwasserstoff lassen sich auch chemisch so spalten, daß entweder die eine oder die andere Komponente freigesetzt wird. Fluorwasserstoff wird durch Alkalifluorid abgespalten [20–22]. Zur Darstellung von Nitrosylfluorid leitet man am besten die Dämpfe der aus Nitrosylchlorid und Fluorwasserstoff entstehenden NOF/HF-Lösungen durch eine Kaliumfluorid-Schmelze [22]. Nitrosylfluorid wird durch Umsetzung von Nichtmetall- und Metallfluoriden, welche Fluoro-Komplexsäuren bilden, in Form der Nitrosylsalze dieser Komplexsäuren abgespalten:



Andererseits können weniger beständige Nitrosylsalze, z. B. $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$, durch Fluorwasserstoff in Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid und Fluorid zerlegt werden:



b) Reaktion mit Wasser

Durch Wasser werden die an Nitrosylfluorid reichen NOF/HF-Lösungen sofort unter Entwicklung von Stickstoffoxyden hydrolysiert, während andererseits die an Fluorwasserstoff reichen Lösungen Wasser aufzunehmen vermögen, ohne Stickstoffoxyde zu entbinden.

[26] US-Pat. 3 160 623 (23. Dez. 1960); Brit. Pat. 963 823 (4. Dez. 1961); Franz. Pat. 1 310 192 (22. Dez. 1961), Allied Chemical Corp. USA, Erf.: L. G. Anello u. C. Woolf.

[27] Für die Ermöglichung dieser Untersuchungen dankt der Verfasser Dr. W. Brügel, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

Letzteres beruht sicher darauf, daß salpetrige Säure durch eine ausreichende Menge Fluorwasserstoffs stabilisiert wird. Es ist verständlich, daß das bei 68 °C destillierende Produkt der Zusammensetzung



auch aus NOF·3 HF, Fluorwasserstoff und Wasser erhalten werden kann, und daß NOF·3 HF bei Zugabe eines halben Mols Wasser pro Mol Nitrosylfluorid und Destillation neben dem 68 °C-Produkt nitrose Gase bildet. Lösungen in flüssigem Fluorwasserstoff, welche Nitrosylfluorid und Distickstofftrioxyd – oder mehr als 2 Mol Nitrosylfluorid pro Mol Wasser – enthalten, können durch einfache Destillation in reine Lösungen von NOF einerseits und N_2O_3 andererseits getrennt werden. (Solche Lösungen bilden sich bei der Umsetzung wasserhaltigen Fluorwasserstoffs oder stickoxydhaltigen Nitrosylchlorids.) Auffallend ist, daß hierbei der Eindruck der Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten entsteht (vgl. Abb. 4). Diese Erscheinung hängt sicher damit zusammen, daß die Verflüchtigung und die Kondensation des zuerst übergehenden Produktes auf chemischen Umsetzungen beruhen:

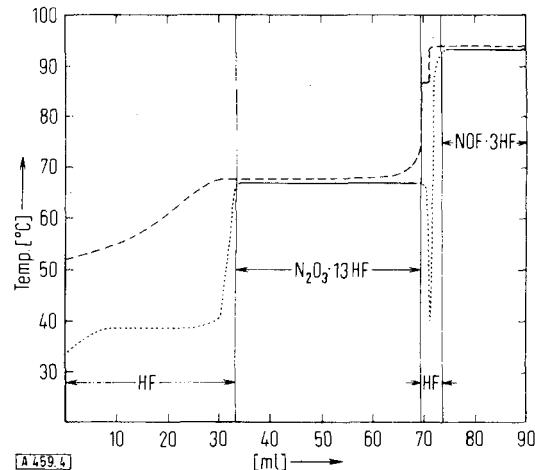
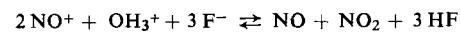


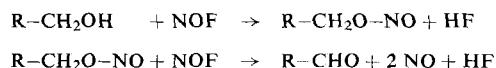
Abb. 4. Temperaturänderungen bei der Destillation einer Lösung von Distickstofftrioxyd und Nitrosylfluorid (oder salpetriger Säure und überschüssigem Nitrosylfluorid) in flüssigem Fluorwasserstoff.
— Kondensat im Dampfraum, ... Dampf, - - - siedende Flüssigkeit.

Das bei der Destillation von wasserhaltigem Fluorwasserstoff mit Nitrosylchlorid oder wasserfreiem HF mit N_2O_3 enthaltendem NOCl gewonnene, bei 68 °C siedende Produkt ist zunächst als ein reines Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid angesehen worden [20, 21]. Die in vielen Patenten [20–24] neben NOF·3 HF zusätzlich beanspruchte Verbindung NOF·6 HF existiert als reiner Stoff sicher nicht. (Möglicherweise kann sie jedoch als Komponente in einem Gemisch flüssiger HF-Solvate des Nitrosylfluorids enthalten sein.) Die richtige Zusammensetzung des 68 °C-Produktes erkannten erstmals unabhängig voneinander B. Fox, R. Siegel, S. L. Speirs und R. H. Wiswall jr. [14] sowie G. Fuchs [11].

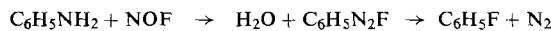
c) Reaktionen mit Alkoholen und Aminen

Die Umsetzung von Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid mit Alkoholen ist an Amyl- und Benzylalkohol untersucht worden. Wie Amyl- und Benzylnitrit werden die

Alkohole zu Aldehyden dehydriert, so daß der folgende zweistufige Reaktionsverlauf wahrscheinlich ist:



(Von der Solvation des Nitrosylfluorids ist in diesen wie in den folgenden Gleichungen abgesehen.) Sowohl die wasserfreien als auch die wasserhaltigen Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff können aromatische Amine diazotieren [21, 26]:



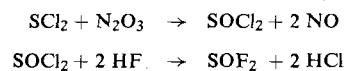
Die entstehenden Diazoniumfluoride zersetzen sich bereits bei niedrigen Temperaturen unter Abspaltung von Stickstoff in die fluorsubstituierten Verbindungen, welche den eingesetzten Aminen entsprechen. (Diazotierungen mit Lösungen von Nitrosylchlorid und Natriumnitrit in flüssigem Fluorwasserstoff sind bereits früher beschrieben worden [28, 29].)

d) Chlor-Fluor-Substitutionen

Ebenso wie mit reinem Fluorwasserstoff können auch mit den Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff zahlreiche Chlor-Fluor-Substitutionen ausgeführt werden [21, 23]. Ein Vorteil des neuen Verfahrens besteht dabei darin, daß man in „offenen“ Gefäßen bei höheren Temperaturen und niedrigeren Dampfdrucken arbeiten kann. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff läßt sich siedendes NOF·3 HF wieder in Nitrosylchlorid und Fluorwasserstoff umwandeln. Die Chlor-Fluor-Substitutionen verlaufen sehr rasch, wenn die Chlorverbindung den Charakter eines Säurechlorides hat. Bei der Umsetzung der Trichloride von Phosphor, Arsen und Antimon erhöht sich die Wertigkeit dieser Elemente; es entstehen die bekannten Nitrosylfluorid-Additionsprodukte der Pentafluoride:



Die Gewinnung von Thionylfluorid aus Schwefelchlorid und einer Mischung des 68 °C- und des 94 °C-Produktes, welche der Wirkung von Nitrosylfluorid-hydrogenfluoriden zugeschrieben wird, ist sicher allein auf die Umsetzung des 68 °C-Produktes zurückzuführen [24]:



Bei der Umsetzung von Jodtrichlorid mit Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid entsteht offensichtlich zunächst das Jodtrifluorid, das in Jod und Jodpentafluorid disproportioniert, welches schließlich Nitrosylfluorid zu NOF₆ addiert [30]. Chlorkohlenstoff-Verbindungen, welche

[28] US-Pat. 2563 796 (26. Mai 1948), Harshaw Chemical Comp., Erf.: *W. J. Shenk u. G. R. Pellan.*

[29] DRP 600 706 (23. März 1933), I. G. Farbenindustrie, Erf.: *Ph. Oßwald u. O. Scherer.*

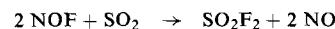
[30] Nach Versuchen von *A. B. Ray.*

keine Säurechloride sind, wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, reagieren erst oberhalb des Siedepunktes von NOF·3 HF. Zahlreiche derartige Umsetzungen bieten deshalb keinen Vorteil gegenüber der Fluorsubstitution mit Fluorwasserstoff allein [23].

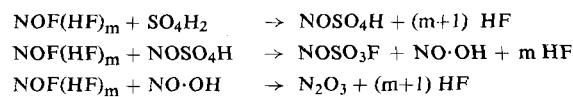
e) Reaktionen mit Oxyden und Sauerstoffsäuren

Auch Oxyde setzen sich mit dem Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff-Solvat um, wobei vorwiegend Fluoride (und Oxydfluoride) entstehen. Derartige Umsetzungen sind insbesondere für den Analytiker interessant. Schwerlösliche Silicate, ja sogar Quarz werden durch das bei 94 °C siedende Produkt in wenigen Minuten aufgeschlossen. Technisch interessant könnte der Aufschluß natürlichen Berylls werden, der zu gasförmigem Siliciumfluorid, in Fluorwasserstoff löslichem Nitrosylfluoroberyllat und unlöslichem Aluminiumfluorid führt.

Auf einer Spaltung des Nitrosylfluorids beruht die Darstellung von Sulfurylfluorid aus Schwefeldioxyd [25]:



Perchlorsäure und Fluoroschwefelsäure fällen Nitrosylperchlorat und Nitrosylfluorosulfat aus. Destilliert man 3 Mol Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid mit 1 Mol absoluter Schwefelsäure, so geht das 68 °C-Produkt über, und es verbleibt als Rückstand Nitrosylfluorosulfat. (Auch durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure und überraschenderweise sogar mit rauchender Schwefelsäure läßt sich das 94 °C-Produkt in das 68 °C-Produkt umwandeln.) Da ebenso Nitrosylschwefelsäure mit NOF·3 HF zu Nitrosylfluorosulfat reagiert, ist die Umsetzung von NOF(HF)_m mit Schwefelsäure wahrscheinlich durch die Reaktionsfolge zu deuten:



f) Reaktionen mit Elementen

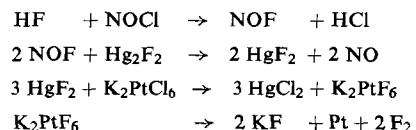
Präparativ noch interessanter als die Chlor-Fluor-Substitutionen sind die Umsetzungen des Nitrosylfluorid-hydrogenfluorids mit den Elementen selbst [21] (vgl. Tabelle 3). Hier ist das Nitrosylfluorid-Fluorwasserstoff-Solvat dem reinen Fluorwasserstoff überlegen, weil sich Nitrosylfluorid leichter in Stickoxyd und Fluor spalten läßt als Fluorwasserstoff in Wasserstoff und Fluor. So wird sogar der rote Phosphor angegriffen. Prinzipiell kann sowohl der Nitrosylfluorid- als auch der Fluorwasserstoff-Anteil des Nitrosylfluorid-hydrogenfluorids reagieren. Insbesondere bei den maximal fünfwertigen Elementen bilden sich die Nitrosylfluorid-Addukte der Pentafluoride (oder Nitrosylsalze der Hexafluorosäuren). Wenn das Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid durch Hydrolyse entstandenes Stickstoffdioxyd enthält, können auch Nitrosylsalze von Oxofluorosäuren, z. B. NOTeOF₅ und NOMoOF₅, entstehen). Unter den Umsetzungsprodukten der Elemente befinden sich

Tabelle 3. Umsetzungen von NOF·3HF in flüssiger Phase mit Elementen (+++ sehr rasche, ++ rasche, + langsame, (+) oberflächliche, — keine Umsetzung bis 94 °C, [+] Umsetzung oberhalb von 94 °C).

Produkte			Produkte		
Be	++	BeF ₂ ·2NOF	Ti, Zr	++	Ti(Zr)F ₄ +
Mg	(+)	MgF ₂			Ti(Zr)F ₄ ·2NOF
B	[+]	BF ₃ ·NOF	V	[+]	VF ₄ ·2NOF
Al	(+)	AlF ₃	Nb, Ta	[+]	Nb(Ta)F ₅ ·NOF
Ga	+	GaF ₃	Mo	++	MoF ₅ ·NOF
C Graphit	—		Cr	[+]	CrF ₃ ·3NOF·3HF
Si, Ge, Sn	++	Si(Ge, Sn)F ₄ +	W	+	WF ₆ ·NOF
		Ge(Sn)F ₄ ·2NOF	U	++	UF ₅ ·NOF
Pb	(+)	PbF ₂	Mn	+	MnF ₃
P ₄ , Prot	+++	PF ₅ ·NOF	Fe	++	FeF ₃ ·NOF
As, Sb	+++	As(Sb)F ₅ ·NOF	Co, Ni	—	
Bi	++	BiF ₃	Pt	—	
S	—		Cu	+	CuF ₂
Se, Te	++	Se(Te)F ₄ ·NOF	Ag	+	AgF
Cl, Br, J	—		Au	—	
			Zn, Cd	+	Zn(Cd)F ₂
			Hg	+++	Hg ₂ F ₂ , HgF ₂

viele interessante Verbindungen, so das CrF₃·3NOF·3HF, das sich stufenweise zu (NO)₂CrF₅ und CrF₃ abbauen lässt [11], und das Nitrosyl-hexafluorouranat(V), NOUF₆, das durch Umsetzen von Uranmetall und auch UF₄, UO₂F₂ sowie UO₃ mit dem 94 °C-, 68 °C- und 52 °C-Produkt hergestellt [9] und mit Fluor oder Chlor-trifluorid in Uranhexafluorid bzw. UF₇NO umgewandelt werden kann. Quecksilber(II)-fluorid, ein besonders

leistungsfähiges Reagens für Chlor-Fluor-Substitutionen, ist nun durch die Möglichkeit seiner Herstellung aus Quecksilber(I)-fluorid (das aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden kann) und NOF·3HF leicht zugänglich geworden. Über Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid, Quecksilber(II)-fluorid und Kalium-fluoroplatinat(IV), das oberhalb 500 °C pyrolytisch zersetzt werden kann, führt ein rein chemischer Weg von Fluorwasserstoff zu elementarem Fluor [31]:



(Nitrosylfluorid kann in Fluorwasserstoff-Lösung auch elektrolytisch in Fluor und Stickoxyd zerlegt werden.)

Auch an dieser Stelle danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für die Förderung dieser mehrjährigen Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern für die sorgfältige Ausführung oftmais schwieriger Versuche.

Eingegangen am 22. Februar 1964 [A 459]

[31] M. Brill, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1965.

Fluorsulfonsäure als Reaktionsmedium und Fluorierungsmittel in der anorganischen Chemie

von PROF. DR. A. ENGELBRECHT

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE
DER UNIVERSITÄT INNSBRUCK (ÖSTERREICH)

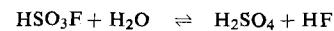
Fluorsulfonsäure, HSO₃F, ist in wässriger Lösung und als wasserfreie Substanz bekannt. Die wasserfreie Säure leitet den elektrischen Strom, was auf eine Eigendissoziation schließen lässt. Selbst starke Säuren wie H₂SO₄ oder HClO₄ wirken in wasserfreier Fluorsulfonsäure als Protonenacceptoren, d. h. als Basen. Fluorsulfonsäure ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Darstellung flüchtiger anorganischer Säurefluoride.

1. Fluorsulfonsäure in wässriger Lösung

Fluorsulfonsäure wurde erstmals 1892 von Thorpe und Kirman [1] aus Schwefeltrioxyd und wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellt:



Da die Reaktion zwischen Fluorsulfonsäure und Wasser sehr heftig ist, wurde damals angenommen, daß die Verbindung sofort und vollständig hydrolysiert, wenn man sie mit Wasser zusammenbringt:



Erst 21 Jahre später fand Traube [2], daß Salze der Säure in wässriger Lösung ziemlich stabil sind und auch die

[1] T. E. Thorpe u. W. Kirman, J. chem. Soc. (London) 1892, 921.

Säure selbst nicht vollständig hydrolysiert, wenn man sie langsam und unter Kühlung zu Wasser fließen läßt. Später hat Woolf [3] reine wässrige Lösungen der Fluorsulfonsäure aus den Salzen mit Hilfe eines stark sauren Ionenaustauschers hergestellt. Hayek und Czaloun [4] gelang es, vom Anhydrid der Fluorsulfonsäure, dem Disulfurylfluorid, S₂O₃F₂, zu reinen verdünnten wässrigen Lösungen der Säure zu kommen.

Die wässrige Säure ist etwa ebenso stabil wie wässrige Tetrafluorborosäure, jedoch stabiler als die komplexen Fluorosäuren der Elemente der 5. Hauptgruppe [3].

[2] W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2513 (1913).

[3] A. A. Woolf, J. chem. Soc. (London) 1954, 2840.

[4] E. Hayek u. A. Czaloun, Mh. Chem. 87, 790 (1956).