

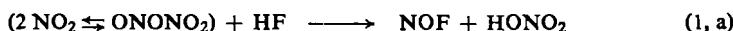
FRITZ SEEL, GERALD FUCHS und DIETMAR WERNER

## Die Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Fluorwasserstoff

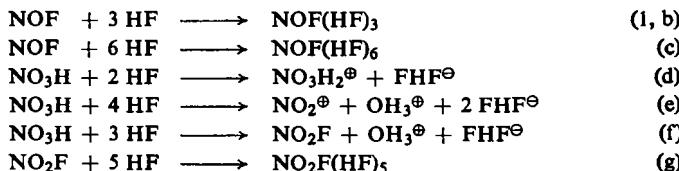
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 3. Juli 1962)

Stickstoffdioxyd-Gas setzt sich mit flüssigem Fluorwasserstoff zu Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid, Nitrosylfluorid-hexahydrogenfluorid und Salpetersäure um, wobei das Verhältnis der beiden Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride durch die Bildungsgeschwindigkeiten bestimmt wird. Destilliert man  $\text{NO}_2/\text{HF}$ -Gemische bis zu einem Molverhältnis 1:3 bei Normaldruck, so stellen sich Gleichgewichte ein, die zur Bildung eines azeotropen, bei 52° siedenden Gemisches  $\text{NOF}(\text{HF})_6 + 1.87 \text{ HNO}_3$  und zu  $\text{NOF}(\text{HF})_3$  führen. Infolge des Gehaltes an Nitrosylfluorid reagieren  $\text{NO}_2/\text{HF}$ -Gemische in ähnlicher Weise wie Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride.

Über das Verhalten von *Stickstoffdioxyd* gegenüber *wasserfreiem Fluorwasserstoff* ist bisher nur wenig bekannt geworden. Daß  $\text{NO}_2$  und HF tatsächlich miteinander reagieren, geht bereits daraus hervor, daß *farblose* Gemische mit bis zu etwa 25 Mol-% Stickstoffdioxyd hergestellt werden können. Es liegt nahe, auf Grund des Verhaltens von Stickstoffdioxyd gegenüber konzentrierter Schwefelsäure ( $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NOSO}_4\text{H} + \text{HNO}_3$ ) an eine *Solvolyse* der Nitrosynitrat-Form des Distickstofftetroxydes<sup>1)</sup> zu Nitrosylfluorid und Salpetersäure zu denken:



Schließlich kann sich eine ganze Reihe von Folgereaktionen an diesen Primär-schritt anschließen:



Für die freie Energie der ersten Reaktion ergibt sich zwar ein ungünstiger Wert, wenn man die  $\Delta F^0$ -Werte für  $\text{NO}_2$ -, HF-, NOF- und  $\text{HNO}_3$ -Gas (+12.4<sup>2)</sup>, -64.7<sup>2)</sup>, -12.5<sup>3)</sup> und -19.0<sup>2)</sup> kcal/Mol einsetzt, jedoch sind die Umsetzungen (1, b), (c)<sup>4)</sup> und (d)<sup>5)</sup> experimentell als exergonische Reaktionen bekannt geworden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. F. SEEL, W. BIRNKRAUT und E. LANGE, Chem. Ber. 94, 1436 [1961].

<sup>2)</sup> Entnommen aus W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, 2<sup>nd</sup> ed, Prentice-Hall, New York 1952.

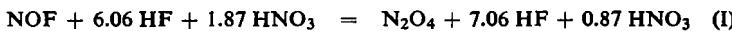
<sup>3)</sup> Berechnet aus der Reaktionswärme der Umsetzung  $2\text{NO} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NOF}$  (s. H. S. JOHNSTON und H. J. BERTIN, J. Amer. chem. Soc. 81, 6402 [1959]), unter der Annahme, daß die Bildungsentropie von NOF gleich der von  $\text{NOCl}$  ist.

<sup>4)</sup> F. SEEL und W. BIRNKRAUT, Angew. Chem. 73, 531 [1961]; F. SEEL, W. BIRNKRAUT und D. WERNER, ebenda 73, 806 [1961]; F. SEEL, W. BIRNKRAUT und D. WERNER, Chem. Ber. 95, 1264 [1962].

<sup>5)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 684 [1931], Z. physik. Chem., Abt. A 146, 245 [1930].

J. R. GEICHMAN und P. R. OGLE<sup>6)</sup> haben darüber berichtet, daß die Gasdrucke über  $\text{NO}_2/\text{HF}$ -Mischungen beim Molverhältnis 1 : 3 und deren Dichten beim Molverhältnis 1 : 1 ein Maximum erreichen. Diese Ergebnisse könnte man durch die Bildung einer „Molekülverbindung“  $\text{NO}_2 \cdot 3 \text{ HF}$  und einer gesättigten Lösung von Stickstoffdioxyd in dieser (flüssigen) Verbindung erklären. Wir haben nun versucht, die Frage der Natur der  $\text{NO}_2/\text{HF}$ -Mischungen durch Untersuchung der Verhältnisse bei der *Destillation* zu klären.

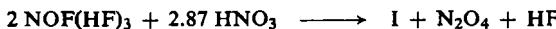
Im Gegensatz zu der Verbindung Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid,  $\text{NOF}(\text{HF})_3$ <sup>4)</sup>, ist die Mischung  $\text{NO}_2 + 3 \text{ HF}$  nicht ohne Phasenänderung destillierbar. Auf Grund der Ergebnisse eines Vorversuches vermuteten wir zunächst, daß Gemische von HF (Sdp. 19°),  $\text{NOF}(\text{HF})_6$  (Sdp. 68°),  $\text{HNO}_3$  (Sdp. 85°) und  $\text{NOF}(\text{HF})_3$  (Sdp. 94°) destillieren würden und daß eine Auftrennung in diese Komponenten möglich sei. Ein Versuch mit einer relativ großen Stoffmenge in einer Destillationsapparatur aus Teflon mit Fraktionierkolonne und Dephlegmator, die nach dem Prinzip der Dampfteilung arbeitete (vgl. Versuchsteil), ergab jedoch ein überraschendes Resultat: Die Lösung von Stickstoffdioxyd in flüssigem Fluorwasserstoff wird durch fraktionierte Destillation bei 735 Torr in eine bei 52° siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung



und  $\text{NOF}(\text{HF})_3$  (II), entspr.



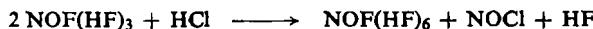
aufgetrennt. Bei Normaldruck ließ sich I wiederholt ohne Änderung seiner Zusammensetzung destillieren. Jedoch ergab die Vakuumdestillation unter eigenem Dampfdruck, daß I keine einheitliche Verbindung ist: bei Auftrennung in drei etwa gleiche Anteile reicherte sich im Vorlauf Fluorwasserstoff im Vergleich zu Nitrosylfluorid in beträchtlichem Maße (10:1) an, im Nachlauf Stickstoffdioxyd. Ebenso wie I verhielt sich bei der Destillation auch eine Mischung von *Nitrosylfluorid-hexahydrogenfluorid*,  $\text{NOF}(\text{HF})_6$ , (III) und Salpetersäure im Molverhältnis 1 : 1.87. Schließlich war es möglich, I durch Destillieren von II mit absoluter Salpetersäure zu gewinnen:



Wir deuten diese Beobachtungen folgendermaßen: a) Die Umsetzung von  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  verläuft in ähnlicher Weise wie die Umsetzung von  $\text{NOCl}$  mit HF über die Teilreaktionen (1, a-c), wobei der Unterschied zwischen den Umsetzungen  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HF}$  einerseits und  $\text{NOCl} + \text{HF}$  andererseits darin besteht, daß  $\text{HNO}_3$  im Gegensatz zu  $\text{HCl}$  in der Reaktionsflüssigkeit verbleibt. b) Bei tieferen Temperaturen wird das Verhältnis II : III durch die *Bildungsgeschwindigkeit* der beiden Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride bestimmt. c) Bei 52° und 735 Torr bildet III mit  $\text{HNO}_3$  und den *Gleichgewichtspartnern*  $\text{NO}_2$ ,  $(\text{NO}_2)_2$ , HF,  $(\text{HF})_n$  ein azeotropes Gemisch, aus dessen Dampf nur III entsprechend der *Lage* des Gleichgewichtes  $\text{II} + 3 \text{ HF} \rightleftharpoons \text{III}$

<sup>6)</sup> Vgl. F. SEEL, Angew. Chem. 68, 272 [1956].

zurückgebildet wird. Tatsächlich läßt sich II auch durch Chlorwasserstoff oberhalb von 70° in III umwandeln:



Für unsere Auffassung spricht auch, daß sich I durch Einleiten von Stickoxyd bis zum Auftreten der violettblauen Farbe des  $\text{N}_2\text{O}_2^{\oplus}$ -Ions und nachfolgende Destillation zu III abbauen läßt:



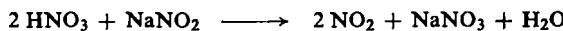
Die Lösungen von Stickstoffdioxyd in flüssigem Fluorwasserstoff geben viele charakteristische Reaktionen des reinen Distickstofftetroxydes, vor allem solche des Stickoxydkations  $\text{NO}^{\oplus}$ <sup>6)</sup>, das implizit im Nitrosylnitrat (und auch Nitrosylfluorid) enthalten ist. Die Anwesenheit von *Nitrosylfluorid* ergibt sich in der Reaktionsweise mit Elementen zu erkennen, wie sie im Falle der Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride<sup>4)</sup> bereits beschrieben worden ist. So werden Silicium und roter Phosphor rasch aufgelöst. Uran setzt sich zu  $\text{NOUF}_6$  um. Natürliche Silikate und Quarz werden in der Wärme in wenigen Minuten aufgeschlossen.

Jedoch zeigen  $\text{NO}_2/\text{HF}$ -Mischungen nicht die typischen Reaktionen des *Nitrylfluorides* bzw. Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorides<sup>7)</sup>, wie die Umsetzung mit Gold(I)-jodid und Platin(II)-jodid<sup>7)</sup>. Hieraus ist zu schließen, daß die Umsetzungen (1, e-g) an der Globalreaktion nicht beteiligt sind.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchung danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Stickstoffdioxyd* in Mengen bis zu 500 g wurde nach einem bisher nicht beschriebenen präparativen Verfahren durch Umsetzung von festem Natriumnitrit mit roter, rauchender Salpetersäure (1.5 ccm/g  $\text{NaNO}_2$ ) dargestellt:



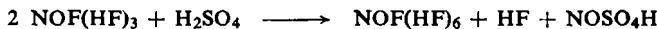
Es ist hierbei notwendig, daß Salpetersäure stets im Überschuß vorhanden ist, da sich im umgekehrten Falle, d. h. bei Nitritüberschuß, außer Stickstoffdioxyd auch Stickoxyd bildet ( $\text{NO}_2 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NaNO}_3$ ).

Die Apparatur bestand aus einem Pyrex-Dreihalskolben, auf den zuerst ein Rührwerk aus Glas mit Teflon-Lagern gesetzt wurde. In die zweite Öffnung wurde unter Zwischenschaltung eines nach außen zeigenden 135°-Winkelstückes mit angeschmolzenem Gaseinleitungsrohr ein drehbarer, retortenähnlicher Glaskolben zur Aufnahme des Natriumnitrits und in die dritte ein Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr eingeführt. Das Ableitungsrohr war mit einem geräumigen Ausfriergefäß (Trockeneiskühlung) mit weitem Einleitungsrohr verbunden. In dem Kolben wurde zunächst die Salpetersäure durch ein Ölbad von 100–110° erwärmt, anschließend wurde Sauerstoff eingeleitet und hierauf bei starkem Rühren durch Drehen des Vorratsbehälters in möglichst kleinen Mengen langsam das Natriumnitrit zugegeben. Das in dem Ausfriergefäß kondensierte Distickstofftetroxyd wurde nochmals über Phosphorpentoxid umdestilliert (Ausbeute etwa 80%, bez. auf eingesetztes Natriumnitrit).

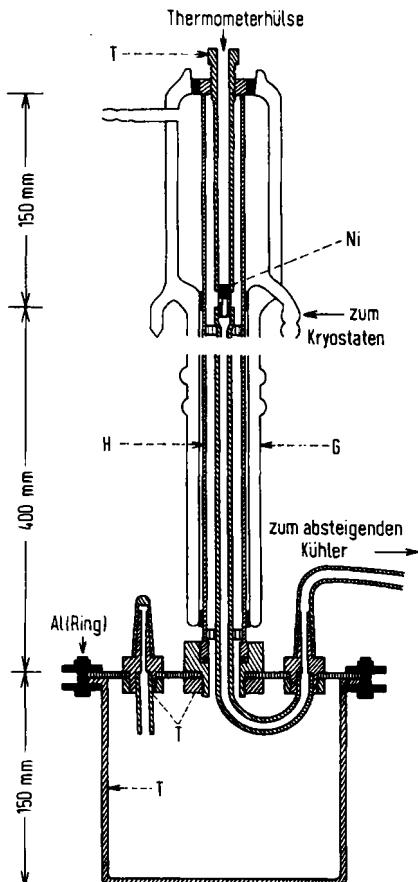
<sup>7)</sup> F. SEEL und H. SEMMLER, Chimia [Zürich] 16, 290 [1962].

*Fluorwasserstoff* der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 1% (Leitfähigkeitsbestimmung) wurde einer Stahlflasche entnommen und über ein Dosiergefäß unmittelbar in die Reaktionsgefäß einkondensiert.

*Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorid* und *-hexahydrogenfluorid* wurden in der bereits beschriebenen Weise gewonnen<sup>8)</sup>. Letzteres konnte auch in sehr vorteilhafter Weise durch Destillieren eines Gemisches von 2 Mol  $\text{NOF}(\text{HF})_3$  mit 1 Mol absolut. Schwefelsäure erhalten werden:



Die Umsetzung von *Stickstoffdioxyd* mit *Fluorwasserstoff* wurde unmittelbar in dem 2.5 l fassenden zylindrischen Gefäß der unten abgebildeten Destillationsapparatur



Destillationsapparatur aus  
Teflon und Hostaflon C  
T, H, Ni, Al, G = Teile aus Teflon,  
Hostaflon C, Reinnickel, Aluminium, Glas.  
Kolonnenfüllung: Teflon-Drehspäne

aus Teflon und Hostaflon C durch Einleiten von 560 g Stickstoffdioxyd in 1000 g flüss. Fluorwasserstoff (Molverhältnis  $\sim 1 : 4$ ) bei Kühlung mit Trockeneis ausgeführt. Hierauf wurde unter Durchleiten eines langsamen Stromes trockener Luft zunächst 3 Std. zur Entfernung des überschüss. Fluorwasserstoffs auf  $40^\circ$  erwärmt. Bei weiterer Temperatursteigerung destillierte bei  $52^\circ$  mehrere Stunden lang ein Produkt, das in der Kolonne gelbbraun, im Dephlegmator fast farblos aussah, und im absteigenden Kühler zu einer blaßgelben Flüssig-

<sup>8)</sup> F. SEEL, W. BIRNKRAUT und D. WERNER, Chem. Ber. 95, 1264 [1962].

keit kondensierte. Zur Destillation des zurückbleibenden Nitrosylfluorid-trihydrogenfluorides erwies sich die lange Trennsäule der Destillationskolonne als hinderlich. Nach völliger Abtrennung des 52°-Produktes wurde deshalb in der früher beschriebenen Destillationsapparatur mit Goldkolben<sup>8)</sup> rektifiziert.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des 52°-Produktes wurden Gesamtstickstoff nach ULSCH (Ammoniakreduktion), dreiwertiger Stickstoff permanganometrisch, Fluor als PbFBr und schließlich die Säureäquivalente von 1 g des mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydierten Hydrolysates bestimmt (vgl. Tab.).

Analyse des „52°-Produktes“

		1. Probe	2. Probe	
		mMol/g	mg/g	mMol/g
Gef.:	N <sup>3+</sup> = NOF	3.48		3.44
	ΣN = NOF + HNO <sub>3</sub>	9.97		9.90
	F = NOF + HF	24.63		24.30
	H <sup>0</sup> = 2NOF + HNO <sub>3</sub> + HF	34.9		33.85
	NOF	3.48	171	3.44
	HNO <sub>3</sub>	6.49	409	6.46
	HF	21.15	423	20.86
Ber.:	H <sup>0</sup>	34.6		34.2
			1003	993

Die beschriebenen Umsetzungen von NOF(HF)<sub>3</sub> und NOF(HF)<sub>6</sub> mit absolut. Salpetersäure wurden unmittelbar in dem Siedekolben einer Apparatur aus Teflon mit kurzer Fraktionierkolonne ausgeführt, die nach dem Prinzip einer klassischen Destillationsanlage mit Liebig-Kühler gestaltet war. Es ist beabsichtigt, über die Technik des Arbeitens mit Teflon-Apparaturen in einer gesonderten Abhandlung zu berichten.