

# Die Wechselwirkung von $N_3F$ mit Lewis-Säuren und HF. $N_3F$ als möglicher Vorläufer für die Synthese von $N_3^+$ -Salzen

The Interaction of  $N_3F$  with Lewis-Acids and HF.  
 $N_3F$  as Possible Precursor for the Synthesis of  $N_3^+$  Salts

Gabriele Schatte und Helge Willner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstr. 9,  
D-3000 Hannover 1

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 483–489 (1991); eingegangen am 3. September 1990

Triazadienyl Fluoride, IR Spectra, Lewis Acids, Proton Affinity

Triazadienyl fluoride,  $N_3F$ , forms stable adducts with  $BF_3$  and  $AsF_5$  at low temperatures, as demonstrated by infrared measurements. The Lewis acids are bonded to the  $N_\alpha$ -atom of  $N_3F$ , as deduced from the data for  $^{15}N$ -isotopically enriched  $N_3F$ . The basicity of  $N_3F$  is comparable to that of ethine and ethene, according to the HF stretching frequency of the  $N_3F/HF$  complex isolated in an argon matrix. Despite the low NF bond energy ( $<150$  kJ/mol), abstraction of the fluoride ion and formation of an  $N_3^+$  salt was not possible.

The different behavior of  $N_3F$  and  $ClN_3$  towards Lewis acids is discussed.

Unter den Halogenaziden nimmt das Triazadienylfluorid,  $N_3F$ , eine Sonderstellung ein, da seine  $N_3$ -Gruppe positiv polarisiert ist. Als letzte Verbindung in dieser Substanzklasse wurde  $N_3F$  1942 durch Umsetzung von  $HN_3$  mit  $F_2$  synthetisiert [1]. Da  $N_3F$  in der Gasphase bei Raumtemperatur in  $N_2F_2$  und  $N_2$  zerfällt und im kondensierten Zustand außerordentlich leicht explodiert, gelang die Reindarstellung und eine nähere Charakterisierung erst in jüngster Zeit. Eine verbesserte Synthese ist in [2] beschrieben. In diesem Zusammenhang wurden auch verschiedene spektroskopische Daten sowie die Werte für Schmelz- und Siedepunkt mitgeteilt. Die Gasphasenstruktur, das vollständige Schwingungsspektrum und die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse sind in [3] wiedergegeben. Über die Ergebnisse der Analyse des Photoelektronenspektrums wird in [4] berichtet.  $N_3F$  dissoziiert exotherm in  $N_2$  und elektronisch angeregte  $NF(a^1\Delta)$ -Moleküle, so daß es möglicherweise zum Betrieb energiereicher chemischer Laser eingesetzt werden kann [5, 6].

Zur Darstellung von Nichtmetallkationen werden bevorzugt Fluoridionendonatoren wie  $O_2F$ ,  $N_2F_2$ ,  $ONF$  usw., die schwache Element/Fluor-Bindungen aufweisen, mit starken Lewis-Säuren ( $BF_3$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ) umgesetzt. Auch aus  $N_3F$  sollte

sich aufgrund der geringen NF-Bindungsenergie ( $<150$  kJ/mol [7]) ein  $F^-$ -Ion unter Bildung eines  $N_3^+$ -Salzes abspalten lassen.

Mit der Synthese eines  $N_3^+$ -Salzes würde sich eine Möglichkeit ergeben, die strukturellen, spektroskopischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses bisher präparativ nicht zugänglichen Nichtmetallkations zu analysieren. Besonderes Interesse kommt dabei der Struktur des  $N_3^+$ -Ions zu. Aufgrund von *ab initio* Berechnungen [8, 9] soll das  $N_3^+$ -Ion eine lineare Struktur aufweisen, während das zu  $N_3^+$  isoelektronische Cyclopropenylkation eine Ringstruktur besitzt [10]. In [11] wurde jedoch anhand von theoretischen Berechnungen gezeigt, daß sich die Energien von linearem und cyclischem  $N_3^+$  nicht sehr unterscheiden. Experimentell konnte das  $N_3^+$ -Ion bisher in den Massenspektren kovalenter Azide nachgewiesen werden. Aus dem Photoelektronenspektrum des  $N_3$ -Radikals ließen sich zwei Schwingungsfrequenzen des  $N_3^+$ -Ions zu 1170 und 1395  $cm^{-1}$  abschätzen [12].

Im folgenden werden die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen über das Verhalten von  $N_3F$  gegenüber  $BF_3$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$  und HF mitgeteilt.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von  $N_3F$  mit den Lewis-Säuren  $BF_3$  und  $AsF_5$  in der Gasphase bei 25 °C ent-

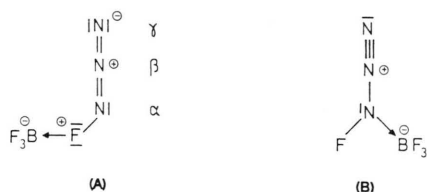
\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Willner.

steht kein N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Salz, vielmehr wird der Zerfall von N<sub>3</sub>F in *cis/trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (erkennbar am Auftreten von IR-Banden bei 989 (*cis*), 952 und 737 cm<sup>-1</sup> (*trans*)) und N<sub>2</sub> stark katalysiert. Somit sind mildere Reaktionsbedingungen (tiefere Temperaturen) für eine Untersuchung der Lewis-Base-Eigenschaften von N<sub>3</sub>F erforderlich. Dazu bedarf es einer speziellen Präparationstechnik, wie z. B. der Cokondensation der Reaktionspartner (Lewis-Säure/N<sub>3</sub>F) auf einen IR-durchlässigen Träger bei -196 °C im Hochvakuum. Langsames Erwärmen des Cokondensats (3 °C/min) und eine laufende IR-spektroskopische Kontrolle gestatten Aussagen über:

1. den Ablauf der Reaktion als Funktion der Temperatur;
2. die thermische Stabilität der entstehenden Spezies;
3. die Struktur und Bindungsverhältnisse der gebildeten Produkte.

Die Cokondensation von N<sub>3</sub>F mit BF<sub>3</sub> bei -196 °C im Molverhältnis 1:1 führt bereits zu einer Reaktion. Neben den Banden des festen BF<sub>3</sub> {1420 vs [ν(BF<sub>3</sub>)], 643 s [ν(BF<sub>3</sub>)] und 490 s [δ(FBF)]}, vgl. [13]} liegt ein Teil des Bortrifluorids adduktgebunden vor, erkennbar an den Banden bei 1243 (vs), 1215 (vs), 832 (s), 607 (s) und 530 (m) cm<sup>-1</sup>.

Die jeweils wichtigsten Resonanzformeln für die beiden möglichen Addukte sind:



Die Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen des adduktgebundenen Triazadienylfluorids gegenüber denen des freien N<sub>3</sub>F-Moleküls geben Aufschluß darüber, ob das BF<sub>3</sub>-Molekül am N<sub>α</sub>- oder F-Atom gebunden ist. Die IR-Banden des adduktgebundenen N<sub>3</sub>F erscheinen bei 2180 [ν(N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)], 972 [ν(N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)] und 875 [ν(N<sub>α</sub>F)] cm<sup>-1</sup>. Die im Bereich von 650 bis 500 cm<sup>-1</sup> zu erwartenden (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>/FN<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)- und (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)<sub>oop</sub>-Deformationsschwingungen können durch Überlagerung mit Banden von festem und adduktgebundenem

Bortrifluorid nicht zugeordnet werden. Bemerkenswert ist die Verschiebung der (N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu N<sub>3</sub>F im festen Zustand (2052 cm<sup>-1</sup>). Da diese Bindung also im Addukt verstärkt wird, ist eine Adduktbildung unter Einbeziehung des N<sub>γ</sub>-Atoms unwahrscheinlich. Auch die (N<sub>α</sub>F)-Valenzschwingung erscheint jetzt bei höherer Frequenz [N<sub>3</sub>F (s): ν(N<sub>α</sub>F) = 853 cm<sup>-1</sup>], dagegen nimmt die Schwingungsfrequenz für ν(N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>) ab [N<sub>3</sub>F (s): 1084 cm<sup>-1</sup>].

Das Vorliegen der Form (B) steht mit dem obigen Befund im Einklang. Die Bildung einer koordinativen (N<sub>α</sub>→B)-Bindung führt zu einer Schwächung der (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)-Bindung und gleichzeitig zu einer Verstärkung der (N<sub>α</sub>F)-Bindung, da die Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren am F- und N<sub>α</sub>-Atom verringert wird.

Aufgrund der ähnlichen Flüchtigkeiten der Edukte und des gebildeten Addukts gelang es nicht, die Spezies [N<sub>3</sub>F ⋯ BF<sub>3</sub>] in reiner Form zu erhalten. Das Addukt sublimiert oberhalb -165 °C im Hochvakuum. Bei reinem Bortrifluorid liegt der Sublimationsbeginn bei ca. -170 °C. Eine Umwandlung Addukt→Salz fand nicht statt, da die für das BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion charakteristischen Banden bei 1070 [ν(BF)] and 533 [δ(FBF)] cm<sup>-1</sup> [14] im Spektrum nicht auftreten.

Im Fall des Bortrifluorids reichen also die Fluoridionen-Akzeptoreigenschaften dieser Lewis-Säure nicht aus, um ein N<sub>3</sub><sup>+</sup>[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]-Salz zu bilden, so daß eine stärkere Lewis-Säure eingesetzt werden muß.

Auch die Cokondensation von N<sub>3</sub>F mit AsF<sub>5</sub> im Molverhältnis 1:1 bei -196 °C führt zu einer Reaktion der beiden Komponenten. Neben festem AsF<sub>5</sub> {825 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>AsF<sub>3</sub> eq), 775 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>AsF<sub>2</sub> ax)}, vgl. [13]} liegt eine große Menge des Arsenpentafluorids adduktgebunden vor. Die Banden des N<sub>3</sub>F-Teils bei 2184, 969 und 924 cm<sup>-1</sup> entsprechen denen des BF<sub>3</sub>-Addukts, so daß auch in diesem Fall das Arsenpentafluorid koordinativ am N<sub>α</sub>-Atom gebunden sein sollte.

Langsames Erwärmen des Cokondensats führt zu einer kontinuierlichen Abnahme an nicht umgesetztem N<sub>3</sub>F und AsF<sub>5</sub>. Das Addukt ist bis -110 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur sublimiert es unzersetzt im Hochvakuum. Eine Reaktion Addukt→Salz tritt also auch hier nicht ein. Für ein AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ion würde man eine Bande im Bereich von

689 bis 710 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$ ) [15] erwarten. Ebenso wird ein [N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>]-Salz als mögliches Sekundärprodukt als Folge des N<sub>3</sub>F-Zerfalls nicht gebildet. Die für das N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>-Ion (C<sub>2v</sub>-Symmetrie) charakteristischen Schwingungsfrequenzen liegen bei 2370 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (NN)], 1056 cm<sup>-1</sup> [ $\nu$ (NF)] und 803 cm<sup>-1</sup> [ $\delta$ (N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>)] [16].

Um die oben angenommene Adduktbildung am N<sub>α</sub>-Atom zusätzlich abzusichern, wurden Experimente mit <sup>15</sup>N-isotopangereichertem N<sub>3</sub>F durchgeführt.

Abb. 1 zeigt die IR-Spektren von [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>] und von [NN<sup>15</sup>NF...AsF<sub>5</sub>]/[<sup>15</sup>NNNF...AsF<sub>5</sub>]. In Tab. I sind die gemessenen Schwingungsfrequenzen und ihre Zuordnung zusammengestellt.

Tab. I. Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] der [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>]-Addukte und ihre Zuordnung: natürliche (a), α- (b), β- (c) und γ- (d) <sup>15</sup>N-substituierte Spezies. Zum Vergleich sind die Schwingungsfrequenzen von N<sub>3</sub>F im festen Zustand mit aufgeführt.

N <sub>3</sub> F (s)	a	b	c	d	Zuordnung
2052 vs	2184 s	2181 (3)	2142 (42)	2148 (36)	$\nu$ (N <sub>β</sub> N <sub>γ</sub> )
1084 m	969 m	950 (19)	966 (3)	969 (0)	$\nu$ (N <sub>α</sub> N <sub>β</sub> )
853 s	924 s	907 (17)	923 (1)	922 (2)	$\nu$ (N <sub>α</sub> F)
	743 vs	729	743	740	$\nu$ (AsF <sub>4</sub> , A <sub>1</sub> )
	733 s		733		$\nu$ (AsF <sub>ax</sub> )
649 w	675 w	675	675	675	$\nu$ (AsF <sub>4</sub> , E)
	633 w	632 (1)	623 (10)	631 (2)	$\delta$ (NNN/NNF)
505 vw	524 vw	520 (4)	506 (18)	520 (4)	$\delta$ (N <sub>α</sub> N <sub>β</sub> N <sub>γ</sub> ) <sub>oop</sub>
	515 vw	507 (8)		514 (1)	$\nu$ (N <sub>α</sub> → As)
	380 m				$\delta$ (F <sub>ax</sub> - AsF <sub>4</sub> ) <sub>wagg.</sub>

\* Die Werte in ( ) geben die Isotopenverschiebungen  $\Delta\nu$ (<sup>14</sup>/<sup>15</sup>N) in [cm<sup>-1</sup>] an.

Im Gegensatz zum BF<sub>3</sub>-Addukt sind im AsF<sub>5</sub>-Addukt neben den (N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)-, (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)- und (N<sub>α</sub>F)-Valenzschwingungen auch die beiden Deformationsschwingungen [ $\delta$ (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>/FN<sub>α</sub>N<sub>β</sub>),  $\gamma$ (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)<sub>oop</sub>] des N<sub>3</sub>F-Teils zu beobachten. Sie liegen bei 633 und 524 cm<sup>-1</sup> und werden in bezug auf N<sub>3</sub>F (s) (649, 505 cm<sup>-1</sup>) geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die <sup>15</sup>N-Substitution des N<sub>β</sub>- oder N<sub>γ</sub>-Atoms verursacht bei der Bande bei 2184 cm<sup>-1</sup> eine große Isotopenverschiebung; sie ist

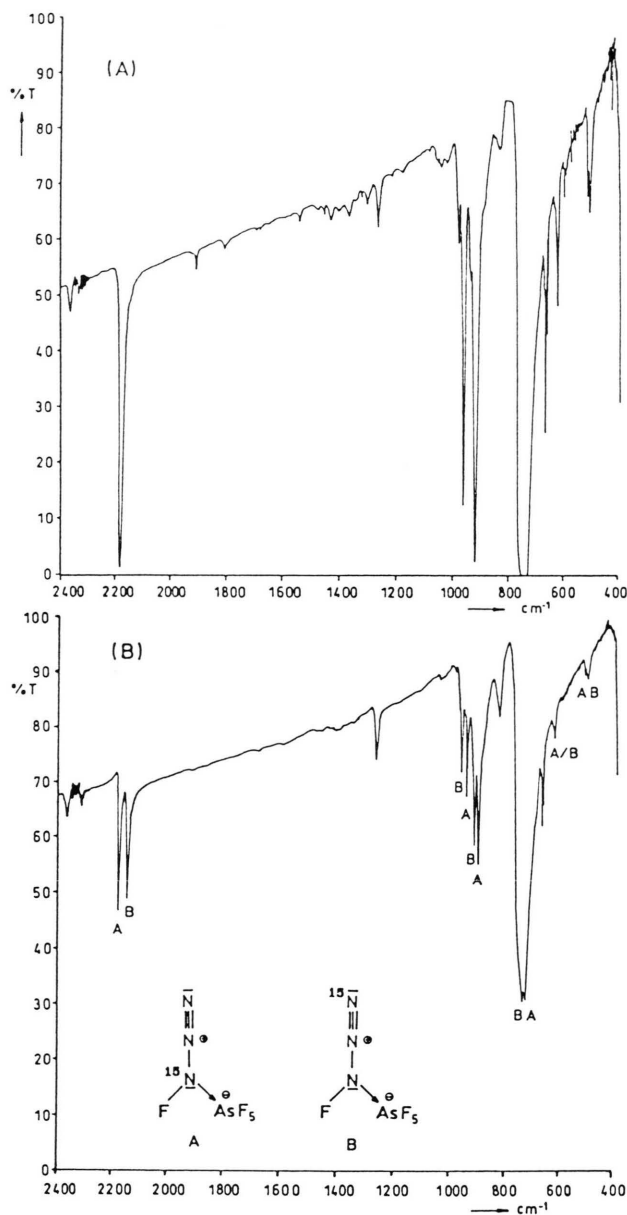


Abb. 1. IR-Spektren von Cokondensaten bei -196 °C, die bis auf -110 °C erwärmt wurden: (A) N<sub>3</sub>F mit AsF<sub>5</sub>; (B) NN<sup>15</sup>NF/<sup>15</sup>NNNF mit AsF<sub>5</sub>.

daher als  $\nu$ (N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>) zu beschreiben. Eine <sup>15</sup>N-Isotopsubstitution in α-Position hat einen großen Einfluß auf die Banden bei 969 und 924 cm<sup>-1</sup>, und entsprechend sind diese den N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>- und N<sub>α</sub>F-Schwingungsbewegungen zuzuordnen. Somit wird die bereits oben getroffene Zuordnung der

Schwingungsfrequenzen für den N<sub>3</sub>F-Teil des BF<sub>3</sub>- und AsF<sub>5</sub>-Addukts bestätigt.

Für eine weitergehende Interpretation des Schwingungsspektrums ist das Addukt [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>] als Molekül mit der Symmetrie C<sub>s</sub> zu betrachten. Von den 24 möglichen Grundschnwingungen entfallen dann 16 auf die Schwingungsrasse A' und acht auf die Schwingungsrasse A''. Das Addukt läßt sich in die Gruppierungen N<sub>α</sub>→AsF<sub>5</sub> und N<sub>3</sub>F gliedern. Man erhält somit für das (N<sub>α</sub>→AsF<sub>5</sub>)-Gerüst die lokale Symmetrie C<sub>4v</sub> (Schwingungsrasse: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E) und für das (N<sub>3</sub>F)-Gerüst C<sub>s</sub> (Schwingungsrasse: A', A''). Damit ergibt sich die folgende Verteilung für die 24 Normalschnwingungen:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4 A_1 + 1 A_2 + 2 B_1 + 1 B_2 + 5 E + 5 A' + 1 A'' \quad (1)$$

Die Trennung der Gesamtsymmetrie in zwei lokale Symmetrien gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Schwingungskopplung zwischen den beiden Bestandteilen des Addukts zu vernachlässigen ist.

Die Zuordnung der Grundschnwingungen des (N<sub>α</sub>→AsF<sub>5</sub>)-Gerüsts auf die Schwingungsrasse unter der Annahme der lokalen Symmetrien C<sub>4v</sub> ist aus Tab. II ersichtlich. Zusätzlich treten noch eine Torsion (A<sub>2</sub>) und eine (N<sub>β</sub>N<sub>α</sub>As)-Deformations-schnwingung (E) auf, die in Gl. (1) bereits berücksichtigt worden sind. Beim Übergang von C<sub>4v</sub> nach C<sub>s</sub> gehen die Schnwingungen der Rassen A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> in die Schnwingungsrasse A' und die der Rassen A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> in die Schnwingungsrasse A'' über. Die E-Schnwingungen spalten in A'- und A''-Schnwingungen auf.

Die (AsF)-Valenzschnwingungen ν(AsF<sub>4</sub>) (A<sub>1</sub>), ν(AsF<sub>ax</sub>) (A<sub>1</sub>) und ν(AsF<sub>4</sub>) (E) im Addukt [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>] sind analog zum [CH<sub>3</sub>CN...AsF<sub>5</sub>] [17] und [F<sub>3</sub>SN...AsF<sub>5</sub>] [18] den Banden bei 743 (s), 733 (s) und 675 (vw) cm<sup>-1</sup> zuzuordnen. Die beiden Schnwingungen ν(AsF<sub>4</sub>, E) und ν(AsF<sub>ax</sub>) werden in den <sup>15</sup>N-isotop-substituierten Addukten

nicht mehr aufgelöst. Sie zeigen jedoch bei α-Substitution eine <sup>14/15</sup>N-Isotopenverschiebung. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß eine koordinative (N<sub>α</sub>→As)-Bindung vorliegt. Als (N<sub>α</sub>→As)-Valenzschnwingung käme die Bande bei 515 cm<sup>-1</sup> in Frage, deren Lage von der „Kristallinität“ des Produktes und der Temperatur abhängt. Daher sind die <sup>15</sup>N-Isotopenverschiebungen wenig aussagekräftig. Für die Addukte [CH<sub>3</sub>CN...AsF<sub>5</sub>] [17] und [F<sub>3</sub>SN...AsF<sub>5</sub>] [18] wird die entsprechende Bandenlage mit 281 und 239 cm<sup>-1</sup> angegeben.

Der Bande bei 380 (m) cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>] wird analog zum [CH<sub>3</sub>CN...AsF<sub>5</sub>] [17] der wagging-Schnwingung δ(F<sub>ax</sub>-AsF<sub>4</sub>)<sub>wagg.</sub> zugeordnet.

Nach Cokondensation von N<sub>3</sub>F und SbF<sub>5</sub> bei -196 °C erfolgte bei den Versuchen, das Gemisch IR-spektroskopisch zu untersuchen, immer ein explosiver Zerfall. Möglicherweise kommt es tatsächlich zur Bildung eines N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Salzes, das bei Tempern, IR-Bestrahlung oder leichten Erschütterungen explodiert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Fluoridionator-Eigenschaften des Triazadienylfluorids nicht ausreichen, in Gegenwart der Lewis-Säuren BF<sub>3</sub> und AsF<sub>5</sub> die entsprechenden N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Salze zu bilden. Vielmehr entstehen immer nur die Addukte, die eine koordinative (N<sub>α</sub>→M)-Bindung (M = B, As) aufweisen. Die Zunahme der Elektronenpaar-Akzeptoreigenschaften vom BF<sub>3</sub> zum AsF<sub>5</sub> kommt auch in dem Anstieg der (N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)- und (N<sub>α</sub>F)-Schnwingungsfrequenzen bzw. in der Abnahme der (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)-Schnwingungsfrequenz zum Ausdruck. Dabei wird die Lage der (N<sub>α</sub>F)-Schnwingung am stärksten beeinflußt (vgl. Tab. III). Sie verschiebt sich mit zunehmender Stärke der Lewis-Säure in Richtung der Schnwingungsfrequenz des NF-Moleküls {NF: ν(NF) = 1115 cm<sup>-1</sup> [19]}.

Um nun die Basizität des N<sub>α</sub>-Atoms im N<sub>3</sub>F näher zu charakterisieren, wurde ein N<sub>3</sub>F/HF-Komplex in einer Argonmatrix isoliert und IR-spektroskopisch untersucht.

A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E
ν(AsF <sub>ax</sub> )		ν <sub>as</sub> (AsF <sub>4</sub> )	δ <sub>as</sub> (AsF <sub>4</sub> ) <sub>oop</sub>	ν <sub>e</sub> (AsF <sub>4</sub> )
ν(AsF <sub>4</sub> ) <sub>eq</sub>		δ <sub>as</sub> (AsF <sub>4</sub> ) <sub>oop</sub>		δ <sub>e</sub> (AsF <sub>4</sub> )
δ <sub>s</sub> (AsF <sub>4</sub> ) <sub>eq,oop</sub>				δ(F <sub>ax</sub> -AsF <sub>4</sub> ) <sub>wagg.</sub>
ν(N <sub>α</sub> →As)	Torsion			δ(N <sub>α</sub> →AsF <sub>4</sub> ) <sub>wagg.</sub>
				δ <sub>e</sub> (N <sub>β</sub> N <sub>α</sub> →As)

Tab. II. Definition der Grundschnwingungen für das (N<sub>α</sub>→AsF<sub>5</sub>)-Gerüst im [N<sub>3</sub>F...AsF<sub>5</sub>] in den Schnwingungsrasse A<sub>1</sub> (IR, Ra p), A<sub>2</sub> (-, -), B<sub>1</sub> (-, Ra dp), B<sub>2</sub> (-, Ra dp) und E (IR, Ra dp).

Tab. III. Frequenzen [cm<sup>-1</sup>] der (N<sub>α</sub>N<sub>β</sub>)-, (N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub>)- und (N<sub>α</sub>F)-Valenzschwingungen im adduktgebundenen Triazadienylfluorid im Vergleich zu N<sub>3</sub>F (s).

	N <sub>3</sub> F (s)	[N <sub>3</sub> F ⋯ BF <sub>3</sub> ]	[N <sub>3</sub> F ⋯ AsF <sub>5</sub> ]
$\nu(\text{N}_{\beta}\text{N}_{\gamma})$	2052	2180	2184
$\nu(\text{N}_{\alpha}\text{N}_{\beta})$	1084	972	969
$\nu(\text{N}_{\alpha}\text{F})$	853	875	924

Charakteristisch für HF-Komplexe ist die Verschiebung der HF-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen verglichen mit dem freien HF-Molekül in der entsprechenden Matrix. Die Verschiebung der HF-Valenzschwingung ist um so größer, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung kann dabei direkt mit der Protonenaffinität der betrachteten Base korreliert werden (vgl. dazu [20]).

In Tab. IV sind die gemessenen Schwingungsfrequenzen des freien N<sub>3</sub>F und des N<sub>3</sub>F/HF-Komplexes zusammengestellt.

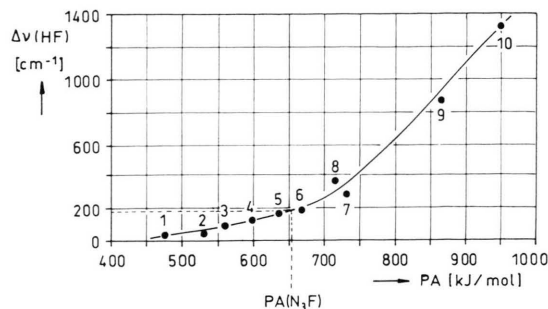
Tab. IV. Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] von N<sub>3</sub>F und [N<sub>3</sub>F ⋯ HF] isoliert in Ar-Matrix.

	N <sub>3</sub> F (Ar)	[N <sub>3</sub> F ⋯ HF]
$\nu(\text{HF})$		3740,5
$\nu(\text{N}_{\beta}\text{N}_{\gamma})$	2031,0	2050,1
$\nu(\text{N}_{\alpha}\text{N}_{\beta})$	1085,6	1070,0
$\nu(\text{N}_{\alpha}\text{F})$	868,1	893,3

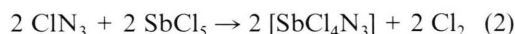
Die Wechselwirkung zwischen dem HF- und dem N<sub>3</sub>F-Molekül ist im Vergleich zu den oben genannten Addukten schwächer, da hier die Bandenverschiebungen von N<sub>3</sub>F geringer ausfallen.

Die Schwingungsfrequenz des freien HF-Moleküls isoliert in Ar-Matrix (3920 cm<sup>-1</sup>, [21]) liegt 180 cm<sup>-1</sup> höher als die des N<sub>3</sub>F/HF-Komplexes. Für einige HF-Komplexe sind Werte für die HF-Frequenzverschiebung [ $\Delta\nu_1(\text{HF})$ ] und die Protonenaffinität (PA) bekannt [20, 22] und in Abb. 2 graphisch dargestellt. Mit  $\Delta\nu_1(\text{HF}) = 180 \text{ cm}^{-1}$  für N<sub>3</sub>F ergibt sich für die Protonenaffinität ein Wert von 660 kJ/mol. Die Basizität des N<sub>3</sub>F-Moleküls ist damit zwischen der von Ethin und Ethen einzuordnen.

Es ist interessant, die Wechselwirkung von N<sub>3</sub>F gegenüber BF<sub>3</sub> oder AsF<sub>5</sub> mit dem Reaktionsverhalten von ClN<sub>3</sub> gegenüber SbCl<sub>5</sub> und AsF<sub>5</sub> zu ver-

Abb. 2. Verschiebung der (HF)-Valenzschwingung  $\Delta\nu_1(\text{HF})$  [cm<sup>-1</sup>] als Funktion der Protonenaffinität (PA) [kJ/mol]: 1: [N<sub>3</sub> ⋯ HF]; 2: [CO<sub>2</sub> ⋯ HF]; 3: [HF ⋯ HF]; 4: [OC ⋯ HF]; 5: [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ⋯ HF]; 6: [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ⋯ HF]; 7: [HCN ⋯ HF]; 8: [H<sub>2</sub>O ⋯ HF]; 9: [H<sub>3</sub>N ⋯ HF]; 10: [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ⋯ HF]. Die Zahlenwerte wurden aus [20, 22] entnommen.

gleichen. Setzt man ClN<sub>3</sub> mit SbCl<sub>5</sub> oder anderen chlorhaltigen Lewis-Säuren um, so wird durch den Angriff der Lewis-Säure am N<sub>α</sub>-Atom die Elektrophilie am Cl-Atom weiter verringert und das Halogenatom stärker positiv polarisiert. Da die Cl-Atome der Lewis-Säure negativ polarisiert sind, kommt es im nächsten Schritt zur Abspaltung von Cl<sub>2</sub> infolge des Redoxausgleiches der entgegengesetzt polarisierten Chlorspezies. Das Ergebnis ist also eine Substitution eines Halogenatoms der Lewis-Säure durch eine N<sub>3</sub>-Gruppe:

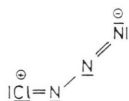


Das primär gebildete [SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>] dimerisiert zu (SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von (SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> mit Pyridin, so entsteht ein [SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ⋯ Pyridin]-Komplex [23, 24 und dort zitierte Literatur].

Im Gegensatz dazu ist bei einer Reaktion von N<sub>3</sub>F mit einer Lewis-Säure eine positive Polarisierung des Fluoratoms nicht möglich und sie bleibt auf der Stufe des Molekülkomplexes stehen.

Die Cokondensation von ClN<sub>3</sub> mit AsF<sub>5</sub> bei -196 °C führt aufgrund der höheren Aktivierungsenergie für eine ClF-Abspaltung ebenfalls nur zu einem Addukt. Neben der breiten IR-Absorption von adduktgebundenem AsF<sub>5</sub> bei 740 cm<sup>-1</sup> erscheinen die Banden von ClN<sub>3</sub> im Addukt bei 2190, 1096, 670, 517, 478 cm<sup>-1</sup>; die entsprechenden Banden des ClN<sub>3</sub> im festen Zustand liegen bei 2072, 1130, 716, 536, 518 cm<sup>-1</sup>. Auffällig im IR-Spektrum des Addukts [ClN<sub>3</sub> ⋯ AsF<sub>5</sub>] ist die

Verschiebung der (NCl)-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu  $CIN_3$  (s). Die (NCl)-Bindung wird also durch die Adduktbildung geschwächt. Dies ist damit zu erklären, daß beim Übergang von isoliertem  $CIN_3$  zum Addukt  $[CIN_3 \cdots AsF_5]$  die im Gegensatz zum  $N_3F$



mögliche Grenzstruktur nicht mehr zur Stabilität des  $CIN_3$  beitragen kann.

Abschließend kann festgehalten werden, daß vermutlich die überraschend hohe Basizität des  $N_\alpha$ -Atoms im  $N_3F$  für die nicht gelungene Abspaltung des Fluoridions verantwortlich ist. Es müssen daher andere Wege zur Synthese von  $N_3^+$ -Salzen eingeschlagen werden. Aber auch die Oxidation von  $HN_3$  mit  $S_2O_6F_2$  in  $HSO_3F$ -Lösung bei  $-80^\circ C$  führte nur zur quantitativen Bildung von  $N_2$ .

Somit bleibt die Synthese von  $N_3^+$ -Salzen weiterhin eine Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker.

## Experimentelles

Alle flüchtigen Verbindungen wurden in einer Vakuumapparatur aus Duranglas mit Teflonventilen (Young, London) quantitativ gasvolumetrisch abgemessen und umgesetzt. Die Druckmessung erfolgte mit Kapazitätsmanometern mit Meßbereichen von 0 bis 1,7 bar (Modell SETRA, USA; Auflösung: 0,1 mbar) und von 0 bis 17 mbar (Modell 221 A-10, MKS Baratron, USA; Auflösung: 0,01 mbar). Über ein Glasrohr wurde die Vakuumapparatur mit einer IR-Gasküvette ( $\varnothing = 40$  mm,  $l = 220$  mm) aus Duranglas verbunden. Als Fenster dienten aus Si-Einkristallen geschnittene polierte Scheiben in einer Stärke von 0,5 mm (Wacker-Chemie, Burghausen).

Für die IR-spektroskopische Analyse der Gasphasenreaktionen zwischen  $N_3F$  und den Lewis-Säuren ( $AsF_5$ ,  $BF_3$ ) wurde eine IR-Gasküvette bei  $25^\circ C$  mit einem Partialdruck zwischen 5 und 10 mbar mit  $N_3F$  gefüllt und danach die jeweilige Lewis-Säure ( $BF_3$ ,  $AsF_5$ ) so zudosiert, daß das molare Mischungsverhältnis  $N_3F$ /Lewis-Säure im Bereich von 1:1 bis 1:3 lag.

Die für die Untersuchung des Verhaltens von  $N_3F$  gegenüber Lewis-Säuren bei tiefen Temperaturen verwendete Tieftemperatur-IR-Meßzelle ist in [25] näher beschrieben. In Vorratsgefäße aus Duranglas mit Schiffchem Hahn ( $V = 500$  ml) werden die für eine Messung erforderlichen Substanzmengen (0,02 bis 0,2 mmol) abgefüllt, auf  $-78^\circ C$  temperiert und über zwei konzentrische Rohre auf den auf  $-196^\circ C$  gekühlten Substratträger geleitet. Als Substratträger dienen Si- ( $d = 0,5 \cdots 1$  mm;  $\varnothing = 30$  mm) oder CsI-Scheiben ( $d = 2,5$  mm,  $\varnothing = 30$  mm). Anschließend wird das Cokondensat langsam erwärmt (Aufheizrate:  $3^\circ C/min$ ) und sein Verhalten IR-spektroskopisch verfolgt. Durch das langsame Erwärmen des Substratträgers verdampft ein Teil der anhaftenden Substanz und noch vorhandene Ausgangssubstanzen mit höherem Dampfdruck als das Produkt ließen sich abtrennen. Die durchschnittliche Schichtdicke des Cokondensats liegt je nach gewählten Stoffmengen bei *ca.* 0,1 mm.

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer (MX-1, Nicolet, Meßbereich:  $4400$  bis  $380$   $cm^{-1}$ , Auflösung: 2 bzw.  $1$   $cm^{-1}$ , Strahlteiler: KBr/Ge, Detektor: DTGS).

Die für die Charakterisierung der  $[N_3F \cdots HF]$ -Komplexe verwendete Matrixanlage und ihre Kopplung an das FT-IR-Spektrometer 113v (BRUKER, Karlsruhe) ist in [26] beschrieben. Zur Präparation der Matrices werden  $N_3F/Ar$  und  $HF/Ar$  im molaren Verhältnis 1:250 in Hochvakuumapparaturen aus Duranglas und Edelstahl vermischt. Anschließend werden beide Mischungen über Nadelventile durch eine Quarzglaskapillare ( $N_3F/Ar$ ) bzw. eine Edelstahlkapillare ( $HF/Ar$ ) auf den auf 15 K gekühlten Matrixträger cokondensiert. Bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von *ca.* 2 mmol/h variierten die jeweils aufkondensierten Probenmengen für  $N_3F/Ar$  zwischen 0,5 und 0,7 mmol und für  $HF/Ar$  lagen sie bei 0,9 mmol. Zur Erhöhung der Konzentration des  $N_3F/HF$ -Addukts werden die Matrices drei Minuten auf 20 K getempert und anschließend wieder auf 15 K abgekühlt.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $HN_3$ ,  $N_3F$  [2],  $AsF_5$ ,  $SbF_5$  [25],  $S_2O_6F_2$  [26] erfolgte nach Literaturvorschriften.

Die kommerziell erhältlichen Substanzen  $BF_3$ ,  $HSO_3F$ ,  $Ar$  (6,0),  $F_2$  wurden mit Ausnahme von  $BF_3$  ohne weitere Reinigung direkt verwendet.  $BF_3$  wurde zuvor durch fraktionierende Kondensation gereinigt.

Wasserfreies HF (Kali Chemie, Bad Wimpfen, FRG) wurde in einem Edelstahlzylinder über  $BiF_5$



aufbewahrt. Die leichtflüchtigen Verunreinigungen ( $CO_2$ ,  $SiF_4$ ) wurden bei  $-78^\circ C$  einige Minuten im Hochvakuum abgepumpt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung.

- 
- [1] J. H. Haller, Ph. D. Dissertation Cornell Univ. Ithaca, N. Y. USA (1942).
- [2] K. Gholivand, G. Schatte und H. Willner, *Inorg. Chem.* **26**, 2137 (1987).
- [3] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte und H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 707 (1988).
- [4] P. Rademacher, A. J. Bittner, G. Schatte und H. Willner, *Chem. Ber.* **121**, 555 (1988).
- [5] D. J. Bernard und R. H. Cohn, „Model Studies of CBES Decomposition“; Technical Report 87-071; Air Force Astronautics Laboratory: Edwards AFB, CA, Februar 1988.
- [6] D. J. Bernard, B. K. Winker, T. A. Seder und R. H. Cohn, *J. Phys. Chem.* **93**, 4790 (1989).
- [7] H. Baumgärtel, H.-W. Jochims, G. Schatte und H. Willner, unveröffentlicht.
- [8] T. W. Archibald und J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **55**, 1821 (1971).
- [9] R. T. J. C. Facelli und J. Michl, *J. Phys. Chem.* **92**, 4073 (1988).
- [10] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **28**, 11 (1971).
- [11] J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4753 (1974).
- [12] J. M. Dyke, N. B. H. Jonathan und A. E. Lewis, *Mol. Phys.* **47**, 1231 (1982).
- [13] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin (1966).
- [14] A. S. Quist, J. B. Bates und G. E. Boyd, *J. Chem. Phys.* **54**, 4896 (1971).
- [15] C. Naulin und R. Bougon, *J. Chem. Phys.* **64**, 4155 (1976).
- [16] K. O. Christe, R. D. Wilson und W. Sawodny, *J. Mol. Struct.* **8**, 245 (1971).
- [17] D. M. Byler und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **13**, 2697 (1974).
- [18] A. Müller, O. Glemser und K. Scherf, *Chem. Ber.* **99**, 3568 (1966).
- [19] D. E. Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **40**, 2461 (1964).
- [20] L. Andrews, *J. Mol. Struct.* **100**, 281 (1983).
- [21] L. Andrews und G. L. Johnson, *J. Phys. Chem.* **88**, 425 (1984).
- [22] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6921 (1975).
- [23] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **79**, 253 (1967).
- [24] K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **26**, 169 (1983).
- [25] H. G. Schnöckel und H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 247 (1974).
- [26] D. Hoge, E. Knözinger, O. Schrems, G. Schatte und H. Willner, *J. Phys. Chem.* **93**, 6025 (1989).
- [27] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., S. 463, Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [28] G. H. Cady und J. M. Shreeve, *Inorg. Synth.* **7**, 124 (1963).