

Oskar Glemser, Johann Schröder und Joachim Knaak

Notiz zur Darstellung von Stickstofftrifluorid durch Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
und dem Philips Zentrallaboratorium Aachen

(Eingegangen am 11. Juni 1965)

Seit einiger Zeit untersuchen wir Reaktionen von Stickstofftrifluorid mit Nichtmetallen, Metallen und Verbindungen¹⁾. Für diesen Zweck benötigten wir größere Mengen des Ausgangsmaterials NF_3 . Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung von NF_3 , z. B. Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid²⁾, Elektrofluorierung von Pyridin, Piperidin u. a.³⁾, Reaktion von Ammoniak mit Fluor^{4,5)}, Elektrofluorierung von Harnstoff⁶⁾, Fluorierung von N_2F_2 ⁷⁾, Umsetzung von N_3F ⁸⁾ bzw. NOF ⁹⁾ mit OF_2 , Fluorierung von Natriumamid¹⁰⁾ und Synthese aus den Elementen durch elektrische Entladung¹¹⁾ hielten wir die Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid nach einigen Vorversuchen für besonders geeignet. Bei diesem Verfahren sind aber einige Faktoren zu berücksichtigenden, die für den Verlauf der Elektrolyse wesentlich sind.

1) Es muß ein möglichst wasserfreier Elektrolyt verwendet werden¹²⁾. In Gegenwart größerer Mengen Feuchtigkeit entwickeln sich an der Anode Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffoxide; NF_3 bildet sich erst nach Tagen oder nach einer Woche.

2) Für eine gute NF_3 -Ausbeute ist eine Zusammensetzung der Schmelze von $\text{NH}_3 \cdot (\text{HF})_{2,2}$ bis $\text{NH}_3 \cdot (\text{HF})_{2,8}$ günstig¹³⁾.

3) Nickel¹⁴⁾ ist als Anodenmaterial besser als Kohle, weil diese je nach Herkunft unterschiedliche Ergebnisse liefert und gegebenenfalls noch Verunreinigungen produziert.

4) Die Abscheidungsspannung von 5.6–5.9 Volt muß eingehalten werden.

1) Darstellung von Thiothionylfluorid und Thiazylfluorid: O. Glemser, U. Biermann, J. Knaak und A. Haas, Chem. Ber. **98**, 446 (1965); J. Schröder, Philips' techn. Rdsch. **25**, 359 (1963/64); J. Schröder und L. M. Nijland, Angew. Chem. **76**, 890 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 747 (1964).

2) O. Ruff, J. Fischer und F. Luft, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 417 (1928).

3) J. H. Simons, J. electrochem. Soc. **95**, 47 (1949); J. H. Simons und R. D. Dresdner, ebenda **95**, 64 (1949).

4) O. Ruff und E. Hanke, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 395 (1931).

5) S. J. Morrow, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6338 (1959); **82**, 5301 (1960).

6) M. Schmeisser (Erf. M. Schmeisser und F. Huber), DAS 1052369 (1957).

7) J. F. Haller, Dissertat., Cornell Univ. Ithaca, New York 1942.

8) Allied Chem. Corp. (Erf. J. Gordon und B. Sukornich), Amer. Pat. 3055817 (1961), C. A. **58**, 2189 g (1963).

9) J. G. Ryss, The Chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds I, S. 255, Moskau 1956 [russ.], C. A. **52**, 6052a (1958).

10) A. V. Pankratov und E. Ya. Chananova, Z. anorg. Chem. (USSR) **7**, 1743 (1962), C. A. **57**, 9444c (1962).

11) W. Maya, Inorg. Chem. **3**, 1063 (1964).

12) Vgl. auch G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, S. 175, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960; P. Sartori, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1960.

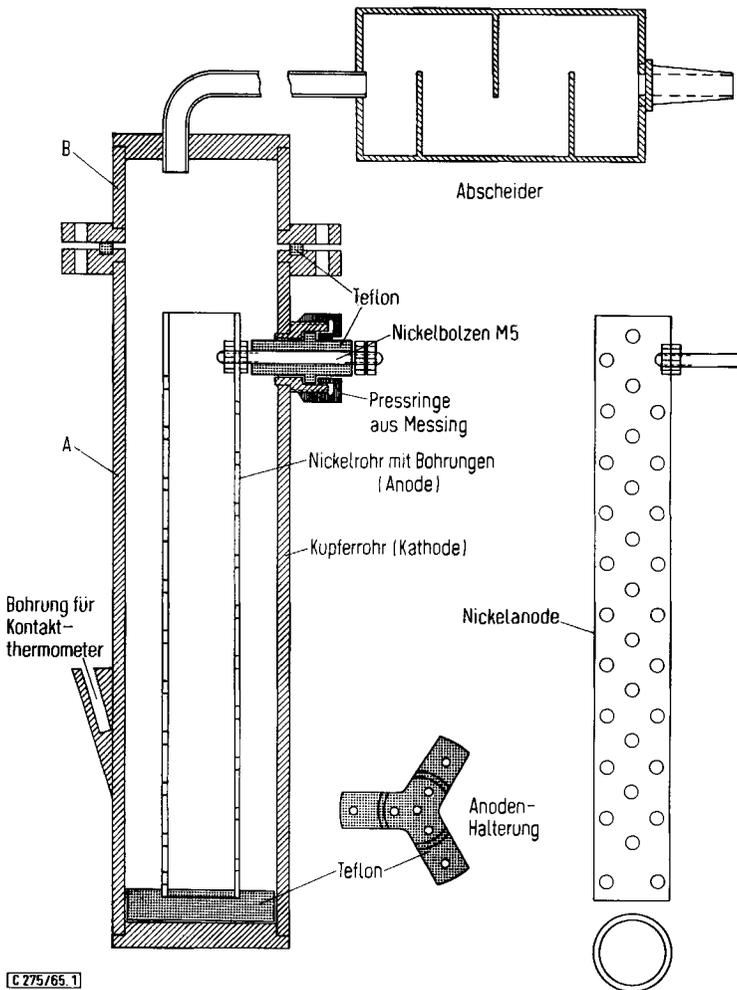
13) O. Ruff und L. Staub, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 32 (1931); H. Wallauer, Dissertat., Techn. Hochschule Breslau 1930; E. J. du Pont de Nemours & Co (Erf. Ch. S. Cleaver), Amer. Pat. 2958634 (1960), C. A. **55**, 6214g (1961).

14) Die Angabe, mit Nickel als Anodenmaterial würde nur F_2 entwickelt, ist nicht zutreffend.

Beschreibung der Versuche

I. Apparatur

a) *Elektrolysezelle (Abbild.):* Auf das zylinderförmige Elektrolysegefäß A aus Kupfer (520 mm lang; 135 mm Durchmesser) wird, abgedichtet durch einen Ring aus Teflon¹⁵⁾, der Abzugsdeckel B geschraubt, in den ein Gasableitungsrohr aus Kupfer eingelötet ist. Durch die Kathode A wird seitlich ein 5 mm dicker Nickelstab als Stromzuleitung für die Anode geführt, der mit Teflon¹⁵⁾ gegen die Kathode isoliert und gasdicht eingepaßt ist. An diesem Nickelstab ist die Anode (350 mm lang; 45 mm Durchmesser) befestigt, die aus einem Nickelrohr besteht. Sie ist mit Löchern von etwa 10 mm Durchmesser versehen, damit die Schmelze



Schnitt durch die verwendete NF_3 -Zelle

¹⁵⁾ Du Pont de Nemours (USA).

genügend zirkulieren kann, und am Boden von A mit einem Teflonkreuz¹⁵⁾ verankert und damit gleichzeitig gegen A als Kathode isoliert. Eine Heizplatte hält die Zelle in Verbindung mit einem Kontaktthermometer und einem Relais auf der Elektrolysetemperatur von 130°.

b) *Gasreinigungsanlage*: Auf das Gasaustrittsrohr folgt ein kupferner Ammoniumfluorid-Abscheider, da NH_4F bei Temperaturen oberhalb von 100° bereits merklich flüchtig ist, ein mit geglühtem gekörntem Natriumfluorid zur HF-Absorption gefüllter Kupferturm und ein Glasturm, in dem sich Braunstein, Kaliumpermanganat und Natriumperoxid zur Entfernung oxydierbarer Nebenprodukte befinden. Das Gasgemisch wird, nachdem es die Reinigungsanlage passiert hat, in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle aufgefangen; der bei der Elektrolyse entstandene Wasserstoff entweicht.

II. Elektrolyse

5 kg *Ammoniumhydrogenfluorid* (chemisch rein) werden im Trockenschrank 3 Tage auf 100° erhitzt und anschließend in dem auf 130° gehaltenen Elektrolysegefäß A geschmolzen. Auf einer Waage wird dann sofort in die Schmelze so viel trockener *Fluorwasserstoff* geleitet, bis das Verhältnis $\text{NH}_3/\text{HF} = 1 : 2.8$ erreicht ist. Hierauf verschließt man das Gefäß A mit dem Deckel B und elektrolysiert mit 5.6–5.9 Volt. Bei Beginn der Elektrolyse schwankt die Stromstärke zwischen 35 und 45 A. Nach einigen Stdn. sinkt sie fast auf 0 ab, um dann wieder zu steigen; hat sie 12–18 A erreicht, wird schon NF_3 gebildet. Manchmal dauert es auch länger, bis NF_3 auftritt, was ganz vom Feuchtigkeitsgehalt der Ausgangsmaterialien abhängt¹⁶⁾. Geht man mit der Betriebsspannung höher als 5.9 Volt, so bildet sich an der Anode Fluor, das mit dem entstandenen Wasserstoff unter knatterndem Geräusch reagiert. Zuerst kondensiert in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein farbloser Feststoff, der aus N_2O besteht, das von Zeit zu Zeit verflüchtigt wird. Kondensiert in der Falle eine farblose Flüssigkeit, dann hat die NF_3 -Entwicklung begonnen. Neben dem flüssigen Produkt wird in der Falle noch eine geringe Menge eines farblosen Feststoffes beobachtet, der aus N_2O und denjenigen Stickstofffluoriden besteht, die die Reinigungsanlage unzersetzt passiert haben.

Das so gewonnene Roh- NF_3 kann auf verschiedene Weise gereinigt werden.

a) Vorteilhaft ist das Aufbewahren in einem 50-l-Glasballon über Wasser als Sperrflüssigkeit, wodurch die letzten Reste hydrolysierbarer Fremdgase entfernt werden und praktisch alles N_2O gelöst wird. Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, enthält dieses Rein- NF_3 noch Spuren von N_2O und *cis*- N_2F_2 ¹⁷⁾, zusammen <1%, die bei der Verwendung des NF_3 nur in wenigen Fällen stören dürften. Bei höheren Ansprüchen an die Reinheit wird Rein- NF_3 durch mehrmalige Destillation i. Hochvak. von den letzten Resten N_2O befreit.

b) Man kann auch Roh- NF_3 durch eine Reihe von Waschflaschen und U-Röhren leiten. Zur Befreiung von oxydierenden Bestandteilen wird Kaliumjodid verwendet. Das entstehende Jod wird mit Natriumthiosulfat gebunden. Zu diesem Zweck wird ein U-Rohr halb mit festem Kaliumjodid und halb mit festem Natriumthiosulfat gefüllt. Um die festen Substanzen gasdurchlässig zu halten, werden sie mit etwas Silikagel gemischt. Auf das U-Rohr folgt eine Waschflasche mit hochkonzentrierter Kaliumjodid-Lösung, auf diese eine mit halbkonzentrierter Natriumthiosulfat-Lösung. Daran schließen sich Trockenrohre an, die je mit festem KOH, CaCl_2 und P_2O_5 gefüllt sind. Diese sind mit drei Kondensationsfallen verbunden. Die erste (–78°) hält letzte Reste Wasser, Fluorwasserstoff oder sonstige leicht kondensierbare

¹⁶⁾ Ab und zu fing die NF_3 -Produktion erst nach einigen Tagen an.

¹⁷⁾ Vermutlich sind auch gewisse Mengen von *trans*- N_2F_2 zugegen, dessen IR-Bande bei 995/cm durch die von NF_3 verdeckt ist.

Verunreinigungen zurück. Die zweite Kühlfalle steht in flüssigem Sauerstoff. In ihr kondensieren alle Produkte außer Wasserstoff. Die dritte Falle mit -78° dient als Feuchtigkeitsabschluß nach außen.

Das so vorgereinigte NF_3 wird durch mehrmalige Destillation i. Hochvak. gereinigt.

Massenspektrometrisch wurde nachgewiesen, daß die Gesamtverunreinigungen nach der Hochvakuumdestillation unter 0.5% liegen.

NF_3 (71.0) Mol.-Gew. Gef. 70.3; 70.6 (Regnault)

Ausbeute: Im Durchschnitt entstehen 45 g NF_3 innerhalb von 9 Std. Bei 165 Amperestunden errechnet sich, wenn man die Gleichung $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$ zugrunde legt, eine Stromausb. von 62%. Aus einer Zellenfüllung können 5–7 Mol NF_3 erzeugt werden. Das entspricht einer Ausb. von 23–32% NF_3 . Berücksichtigt man aber, daß nur etwa $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Elektrolyten für die NF_3 -Entwicklung ausgenutzt werden, dann errechnet sich die Ausb. entsprechend höher (30–42%).

[275/65]