

## ZUR FRAGE DER NATUR DER LÖSUNGEN DES NITRYLFLUORIDS UND DER SALPETERSÄURE IN FLÜSSIGEM FLUORWASSERSTOFF

F. SEEL UND V. HARTMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 1. Januar 1972)

---

### ZUSAMMENFASSUNG

$^{14}\text{N}$  oder  $^{15}\text{N}$  NMR- und Leitfähigkeitsmessungen beweisen überzeugend, daß Nitrylfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff vollständig in  $\text{NO}_2^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen dissoziiert ist. Die Lage des Gleichgewichtes  $\text{HNO}_3 + 2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{OH}_3^+ + 2 \text{F}^-$  ist durch Bestimmung der chemischen Verschiebung von  $^{14}\text{N}$  in  $\text{HNO}_3$ -HF-Mischungen ermittelt worden.

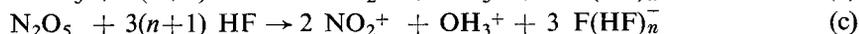
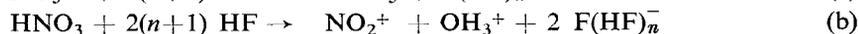
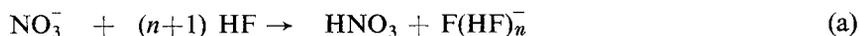
### SUMMARY

$^{14}\text{N}$  or  $^{15}\text{N}$  NMR and conductivity measurements indicate conclusively that nitryl fluoride is completely dissociated into  $\text{NO}_2^+$  and  $\text{F}^-$  ions in liquid hydrogen fluoride. The existence of the equilibrium  $\text{HNO}_3 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{OH}_3^+ + 2\text{F}^-$  has been demonstrated by the magnetic resonance shift of  $^{14}\text{N}$  in  $\text{HNO}_3$ -HF mixtures.

---

### EINLEITUNG

Gleichgewichte in flüssigem Fluorwasserstoff, an denen Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) beteiligt sind, haben erstmals Del Greco und Gryder<sup>1</sup> richtig beschrieben:



### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen dieser Autoren konnten nun durch  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -kernresonanz-spektrometrische

Messungen bestätigt werden. Insbesondere ergab sich, daß Nitrylfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff vollständig elektrolytisch dissoziiert ist:



Über die Lage der Raman-, IR- und NMR-Signale des  $\text{NO}_2^+$ -Ions in flüssigem Fluorwasserstoff einerseits und Schwefelsäure andererseits informiert die Tabelle 1.

TABELLE 1

RAMAN-, IR- UND NMR-SIGNALE DES NITRYLIONS  $\text{NO}_2^+$  IN WASSERFREIEM FLÜSSIGEN FLUORWASSERSTOFF UND SCHWEFELSÄURE

(Ref. für  $\delta_{14\text{N}}$  ges.  $\text{KNO}_3$ -Lsg., Literaturangaben in Klammern)

Zusammensetzung der Lösungen	
$\nu_1(\Sigma_g^+)$	1400 $\text{cm}^{-1}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2\text{O}_5 + 7,0 \text{ HF (1) HNO}_3 + 0,12\text{H}_2\text{SO}_4 \quad (2) \\ \text{HNO}_3 + 6,53 \text{ HF (1)} \end{array} \right.$
$\nu_3(\Sigma_u^+)$	$\left\{ \begin{array}{l} 2360 \\ 2390 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{KNO}_3 + 6,53 \text{ HF (1) HNO}_3 + 4,8\text{H}_2\text{SO}_4 \quad (3) \\ \text{NO}_2\text{F} + 5,25 \text{ HF} \end{array} \right.$
$\delta_{14\text{N}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 126 \text{ ppm} \\ 125 \\ 128 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 + 7,5\text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HNO}_3 + \text{rauch. H}_2\text{SO}_4 \quad (4) \\ \text{NO}_2\text{F} + 4,7 \text{ HF} \end{array} \right.$
$\delta_{15\text{N}}$	126 $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2\text{F} + 5,3 \text{ HF} \end{array} \right.$

Daß  $\text{NO}_2\text{F}$  in flüssigem Fluorwasserstoff ein 1,1-wertiger Elektrolyt ist, konnte auch unmittelbar durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden. Bei gleicher molarer Konzentration besitzt eine Lösung von Nitrylfluorid in HF die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie eine Kaliumfluoridlösung. (Vergl. hierzu Abb. 1.) Die Lage des Gleichgewichtes (b) in Mischungen aus Salpetersäure und Fluorwasserstoff ließ sich aus den chemischen Verschiebungen der Salpetersäure und des Nitrylions bestimmen. (Vergl. Tabelle 2 und Abb. 2.) Das zweite Diagramm enthält auch die Kurve, welche die Lage des Gleichgewichtes  $\text{HNO}_3/\text{NO}_2^+$  in Schwefelsäure kennzeichnet<sup>6</sup>. Man ersieht hieraus, daß HF ein schwächer saures Lösungsmittel ist als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER  $^{14}\text{N}$ -NMR-MESSUNGEN AN  $\text{HNO}_3$ -HF-MISCHUNGEN

Mol.-% HF	$\delta_{14\text{N}}$	Halbwertsbreite	% $\text{NO}_2^+$
0	41,8 ppm	12 Hz	0
22,8	44,2	13	2,6
31,6	44,5	14	2,9
35,4	45,5	15	4,1
43,6	47,0	18	5,8
61,4	51,3	18	11,0
69,8	54,2	19	14,2

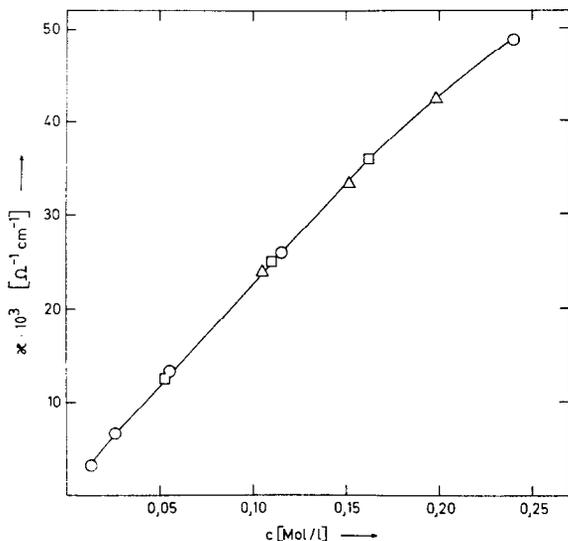


Abb. 1. Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Nitrylfluorid und Kaliumfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff bei  $-15^\circ$ . (Meßpunkte:  $\square$   $\text{NO}_2\text{F}$ ,  $\triangle$   $\text{KF}$ , eigene Messungen,  $\circ$   $\text{KF}$  nach Messungen von Fredenhagen und Cadenbach<sup>5</sup>.)

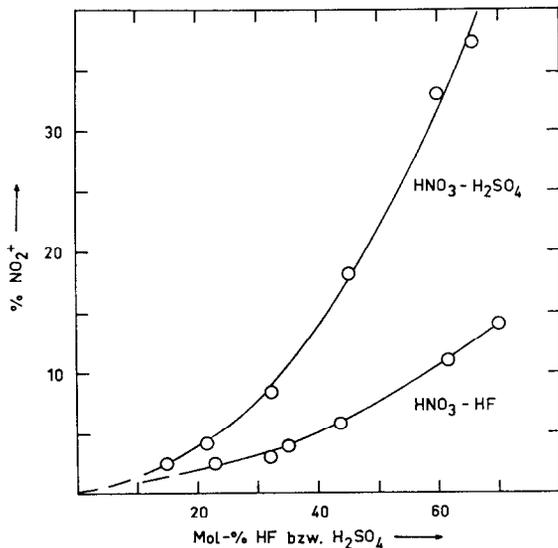


Abb. 2. Umwandlung von Salpetersäure in Nitrylhydrogensulfat bzw. Nitrylfluoridhydrogenfluorid in Schwefelsäure bzw. flüssigem Fluorwasserstoff.

Bemerkenswert ist, daß Lösungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in flüssigem Fluorwasserstoff im Gegensatz zu Lösungen von  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  keine unzer-

setzt destillierbaren azeotropen Mischungen (wie  $\text{N}_2\text{O}_3 + 12,8\text{HF}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4 + 0,87\text{HNO}_3 + 7,0\text{HF}$ ) bilden. Bei der Destillation der Lösungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird offensichtlich durch Zersetzung des Gleichgewichtspartners  $\text{N}_2\text{O}_5$  Sauerstoff abgespalten und es entstehen Lösungen von  $\text{N}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  in HF.

#### EXPERIMENTELLES

Fluorwasserstoff wurde einer «Lecture bottle» der Firma J. T. Baker Ltd., Phillipsburg, U.S.A., entnommen. Eine Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ergab, daß das Kondensat 1 mMol Wasser pro Liter Flüssigkeit enthielt.

Nitrylfluorid wurde durch Einwirkung von Fluor auf Natriumnitrit hergestellt<sup>7</sup>. Zur Gewinnung des Azeotrops  $\text{NO}_2\text{F} + 5,25\text{HF}$  wurden jeweils etwa 10 g Nitrylfluorid in 50 ml fl. HF in Gefäßen aus Polypropylen oder Polytetrafluoräthylen («Teflon») eingeleitet. Die erhaltene Lösung wurde in einer Apparatur destilliert, die aus einem 100 ml fassenden Kolben aus Gold, einem Destillationsaufsatz aus Teflon mit eingepreßter Platinhülse zur Aufnahme eines Thermometers, einem mit einem Kupfermantel umgebenen Goldrohr als Kühler und Vorlagen aus Polypropylen bestand.

Durch Destillation mit konz. Schwefelsäure entwässerte Salpetersäure<sup>8</sup> wurde durch Zonenschmelzen völlig rein dargestellt. Mischungen aus Fluorwasserstoff und Salpetersäure bis zu einem Molverhältnis 7:3 wurden durch Zusammenkondensieren der Komponenten in einer Vakuum-Apparatur hergestellt, die aus Kondensationsgefäßen aus Polytrifluorchloräthylen (Kel-F) bestand, welche durch Leitungen aus Nickelrohren mit «Swagelok»-Verbindungen miteinander verbunden und durch Metallventile mit Teflon-Balgen von einander getrennt werden konnten. Die Mischungen konnten aus der Mischkammer mittels einer Pipette aus Kel-F entnommen und in die aus dem gleichen Material bestehenden NMR-Röhrchen von 5 mm Durchmesser überführt werden.

Die Zusammensetzung der Lösungen von  $\text{NO}_2\text{F}$  und  $\text{HNO}_3$  wurde durch Ermittlung der zur Neutralisation benötigten Menge verdünnter Natronlauge und durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Reduktion zu Ammoniak jeweils nach jeder Messung bestimmt.

$^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer R 10 der Firma Perkin-Elmer Co., Beaconsfield, England, bei einer Frequenz von 4,33556 MHz und einer Feldstärke von 14 090 Gauß aufgenommen. Im allgemeinen mußten die intensitätsschwachen Signale mittels eines «Computers» NS-544 Digital Memory Oscilloscope der Firma Northern Scientific Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., bis zur Verdeutlichung addiert werden.

Das wägbare Leitfähigkeitsmeßgefäß bestand aus einem 28 mm weiten und 110 mm langen Platintiegel mit aufgezogenem Gewinde aus Nickel. Seitlich unterhalb des Gewindes waren zwei dünne Platinrohre angesetzt, die in 10 mm dicken

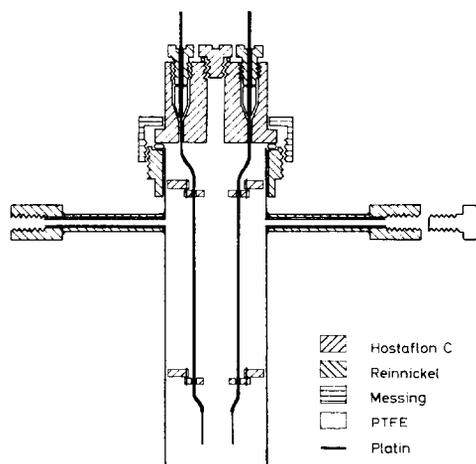


Abb. 3. Gefäß aus Platin zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in flüssigem Fluorwasserstoff.

Nickelrohren endeten, so daß das Meßgefäß unmittelbar mittels einer «Swagelok»-Verbindung an die Hochvakuumanlage angeschlossen werden konnte. Die Enden der Nickelrohre enthielten Gewinde zum Einschrauben von Teflon-Stopfen. Um ein Abreißen oder Verdrillen der dünnen Platinrohre zu verhindern, wurden diese durch Einlöten in Nickelrohre von 5 mm lichter Weite verstärkt. Auf den Sitz des Gewinderings wurde mittels einer Überwurfmutter aus Messing das aus Kel-F angefertigte Oberteil der Meßzelle aufgepreßt. Durch die Verwendung eines Viton-O-Flachringes als Dichtung wurde ein Kontakt des Fluorwasserstoffs mit Nickelring vermieden. Das Oberteil des Gefäßes enthielt neben einer verschraubbaren Einfüllöffnung auch die Elektrodendurchführungen. Diese bestanden aus 0,5 mm dicken Platindrähten, welche durch durchbohrte Nickelschrauben und Teflon-Keile führten, die gasdicht in «Stopfbüchsen» eingepreßt wurden. Innerhalb des Platintiegels wurden die Elektrodenzuführungsdrähte durch seinem Innendurchmesser angepaßte Ringe aus Kel-F geführt. Zur Vermeidung von Kriechströmen an dem Oberteil des Gefäßes waren die Elektroden bis zum ersten Distanzring mit Teflon-Schläuchen überzogen. Da auf eine Isolierung unterhalb des Flüssigkeitsspiegels verzichtet wurde, war die Widerstandskapazität von der Füllhöhe abhängig. (Letztere ließ sich aus dem Gewicht der Lösungen und ihrer Dichte ermitteln.) Die gesamte Anlage wurde in einer Tieftemperaturkammer\* auf  $-15^\circ$  thermostatisiert. Lösungen von Kaliumfluorid wurden durch Auflösen von Kaliumchlorid hergestellt, das mehrere Stunden lang bei  $600^\circ$  geglüht worden war. Nitylfluorid wurde in Form des flüssigen Azeotrops mit HF in die Meßzelle eingeführt.

\* Materialtischprüfkammer VMTE/32 der Ernst-Vötsch Kälte- und Klimatechnik KG, Frommern, Wtbg., D.B.R.

TABELLE 3

SPEZIFISCHE LEITFÄHIGKEIT VON NITRYLFLUORID- UND KALIUMFLUORID-LÖSUNGEN IN FLÜSSIGEM FLUORWASSERSTOFF

Elektrolyt	Konzentration Mol/l	spez. Leitfähigkeit $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
NO <sub>2</sub> F	{ 0,0528	13,2 · 10 <sup>-3</sup>
	{ 0,1099	24,9
	{ 0,1629	35,8
KF	{ 0,1046	24,0
	{ 0,1510	33,3
	{ 0,1988	42,8

## DANK

Für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie. Herrn Chemie-Ingenieur W. Gombler danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## LITERATUR

- 1 F. P. DEL GRECO UND J. W. GRYDER, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 922.
- 2 C. K. INGOLD UND D. J. MILLEN, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2576.
- 3 R. A. MARCUS UND J. M. FRESCO, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 564.
- 4 R. A. OGG, JR. UND J. D. RAY, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1285. Die angegebenen Werte wurden aus graphischen Darstellungen entnommen.
- 5 K. FREDENHAGEN UND G. CADENBACH, *Z. Physik. Chem.*, A146 (1930) 259.
- 6 Vergl. hierzu F. SEEL, V. HARTMANN UND W. GOMBLER, *Z. Naturforsch.*, 27b (1972) 325.
- 7 E. E. AYNSLEY, G. HETHERINGTON UND P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1119.
- 8 Vergl. G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960, S. 440.