

## Binäre Systeme in der Elektrofluorierung. II. Elektrolyse von Ammoniumimidobisulfurylfluorid $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2)_2$ und Sulfurylamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$

P. Sartori \*, K.-D. Lattasch

*Fachgebiet Anorganische Chemie, Gerhard-Mercator-Universität, Gesamthochschule-Duisburg, Lotharstrasse 1, 47057 Duisburg, Deutschland*

Eingegangen den 3. November 1994; akzeptiert den 11. Februar 1995

### Abstract

Under electrochemical fluorination conditions, electrolytes composed of  $(\text{HF})_x$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$  or  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ , respectively, give  $\text{NF}_3$  and  $\text{SO}_2\text{F}_2$  as the main products. The use of  $\text{KF}$  instead of  $\text{NH}_4\text{F}$  and/or increased temperature result in decreased yields of  $\text{NF}_3$  and  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . In the absence of electrolysis, no decomposition of the starting materials was observed.

### Zusammenfassung

Elektrolyten, die aus  $(\text{HF})_x$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$  oder  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  zusammengesetzt sind, ergeben unter den Arbeitsbedingungen der elektrochemischen Fluorierung  $\text{NF}_3$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  als Hauptprodukte.  $\text{KF}$  anstelle von  $\text{NH}_4\text{F}$  und/oder erhöhte Temperaturen führen zu abnehmenden Ausbeuten an  $\text{NF}_3$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . Zersetzung der Ausgangsmaterialien ohne Elektrolyse wird nicht beobachtet.

*Keywords:* Binary systems; Electrochemical fluorination; NMR spectroscopy; Nitrogen trifluoride; Sulfuryl fluoride

### 1. Einleitung

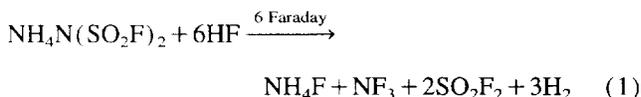
In einer vorhergehenden Arbeit [1] haben wir das Konzept vorgestellt, durch gezielte Zusammensetzung des Elektrolyten mehr als ein brauchbares Hauptprodukt durch einen Elektrochemischen Fluorierungsprozeß zu erzeugen. So liefert Sulfamoylfluorid  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$  in  $(\text{HF})_x$  oder in geschmolzenem  $\text{NH}_4\text{F}$  neben  $\text{SO}_2\text{F}_2$  auch  $\text{NF}_3$  in guten Ausbeuten. Entwickelt man das Konzept weiter, bietet sich die analoge Untersuchung anderer Schwefel(VI) derivate des N(–III) an.

Hierfür kommt neben dem schon früher in konventionelle Elektrofluorierungen [2] eingesetztem  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  auch  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$  in Betracht. Das Auftreten von Ammoniumimidobisulfurylfluorid  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$  als Thermolyseprodukt wurde schon bei thermischen Untersuchungen des  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$  ab etwa 100 °C beobachtet [3] und für die abnehmenden Ausbeuten bei Elektrofluorierung von  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$  in der Schmelze mitverantwortlich gemacht.

### 2. Ergebnisse

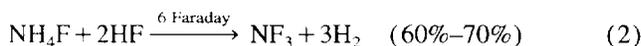
Die präparative Untersuchung ergab folgendes Bild:

Im System  $\text{NH}_4\text{F}/1.54\text{HF}/\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$  verläuft bei 100 °C die Elektrolyse mit einer nach



berechneten Stromausbeute von 45% für  $\text{NF}_3$  und 35,6% für  $\text{SO}_2\text{F}_2$ .

Für  $\text{NF}_3$  allein liegt sie damit niedriger als bei der Elektrolyse von  $\text{NH}_4\text{F}/1.54\text{HF}$ . Stromausbeute nach

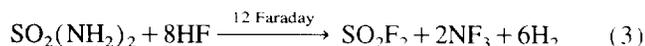


für  $\text{SO}_2\text{F}_2$  niedriger als bei Einsatz von  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ .

$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  ist schon früh [2] in Elektrochemischen Fluorierungen eingesetzt worden, ohne daß detailliertere Angaben zur Quantität der Reaktion vorliegen. Nachgewiesen wurde die Bildung von  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$ .

Nach unseren Untersuchungen bildet sich im System  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2/\text{HF}$  nach:

\* Autor für Korrespondenz



NF<sub>3</sub> mit 17%–18% und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> mit 57%–61% der berechneten Stromausbeute.

Im System SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/HF/KF bildet sich zwischen 75 und 110 °C NF<sub>3</sub> nur noch in sehr geringem Ausmaß (Stromausbeute 1%–2%), auch die Bildung von SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> nimmt stark ab und sinkt offensichtlich mit steigenden Temperaturen.

Im System SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>F/HF geht mit steigender Temperatur die Ausbeute an SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> stark zurück, die NF<sub>3</sub>-Bildung wird ebenfalls geringer.

Wie weit bei den Elektrolysen in der Schmelze schon die thermische Kondensation von SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [4] eine Rolle spielt, konnte noch nicht abschließend geklärt werden, obwohl eine Analogie zu H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F naheliegt. Die verwendeten Substrate H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F, NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sind in HF und NH<sub>4</sub>F/HF Schmelzen chemisch stabil. Eine Bildung von SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ohne Elektrolyse wurde nie beobachtet; eine Rückgewinnung der Edukte aus HF-Lösung war quantitativ möglich.

Die Beständigkeit von Sulfurylamiden gegen HF ermöglicht auch die analoge Untersuchung von Alkylsulfonamiden, über die getrennt berichtet wird.

### 3. Diskussion

Die beiden Fluorierungsprodukte NF<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> treten in den für die gaschromatographischen Bestimmungen notwendigen Zeitabschnitten nebeneinander auf. Ihre Konzentration ändert sich aber nicht parallel zueinander im Verlauf der Elektrolyse. Die Bildung von SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> setzt sofort nach Zugabe von NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> zum Elektrolyten ein, die Bildung von NF<sub>3</sub> geht zurück, um dann mit sinkender SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Bildung wieder anzusteigen. Dies ist verständlich, da im vorliegenden Substrat Stickstoff von –3 nach +3 oxidiert wird, Schwefel aber bereits die Oxidationsstufe +6 besitzt. Insofern sind auch die Angaben zur Stromausbeute lediglich als stöchiometrische Verknüpfung von Strommenge und Stoffumsatz zu verstehen, ohne daß damit eine Aussage zum Mechanismus gemacht werden kann.

Wie Untersuchungen im Elektrolyten KF/HF/H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F [3] im Vergleich zum Elektrolyten NH<sub>4</sub>F/HF/H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F [1] gezeigt haben, kann H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>F auch als alleinige Quelle für NF<sub>3</sub>-Bildung auftreten. Dies ist auch für NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> anzunehmen. Es kommt aber im Elektrolyten NH<sub>4</sub>F/HF/NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> sicher zu einer Konkurrenzsituation bei der Anodenreaktion: Durch die vorliegende, wesentlich höhere NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration ist die Bildung von NF<sub>3</sub> gegenüber der Bildung von SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bevorzugt.

Somit überwiegt im Ganzen die NF<sub>3</sub>-Bildung und dies offensichtlich auch noch in Abhängigkeit von der Temperatur. SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zeigt als Edukt keine Vorteile gegenüber anderen Ausgangsmaterialien. Wieweit für die geringen Ausbeuten an NF<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> die Oxidation zu N<sub>2</sub> und Kondensationsreaktion des Eduktes verantwortlich sind, wurde nicht weiter untersucht. Die Bildung von N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> war in der Konzentration schwankend, immer aber gering. Offensichtlich läuft jedenfalls die Oxidation der Amidgruppen zu elementarem Stickstoff bevorzugt ab und führt, solange SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als einziger Stickstoffträger im Elektrolyten vorhanden ist, zum Überwiegen der SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Bildung.

Auffällig war sowohl bei NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> — wie auch bei SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Zusatz wie sich der Elektrolyseverlauf beruhte: NH<sub>4</sub>F/HF Elektrolysen verlaufen unter ständigem Knistern; manchmal treten Druckstöße auf, auch Verpuffungen können auftreten. Nach Zusatz von NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> traten weder Druckstöße noch Verpuffungen auf, auch das Knistern im Elektrolyten ließ stark nach.

### 4. Experimenteller Teil

Elektrolysezelle und Arbeitsweise sind in einer vorhergehenden Arbeit [5], spektroskopische und gaschromatographische Methoden in der ersten Arbeit dieser Reihe [1] beschrieben. Ammoniumimidobisulfurylfluorid NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> wurde aus käuflichem Chlorsulfonylisocyanat (Lonza AG, Basel) und Chlorsulfonsäure über Imidobis-schwefelsäurechlorid HN(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> [6], dessen Umsetzung mit AsF<sub>3</sub> zu HN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> [7] und dessen Umsetzung mit NH<sub>3</sub> in CFCl<sub>3</sub> [8] gewonnen.

NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>: Schmp. 78 °C. <sup>19</sup>F-NMR (in H<sub>2</sub>O) δ: 51,0 ppm. Elementaranalyse: % Ber. (Gef.): N (gesamt), 14,14 (14,07); S, 32,36 (32,25); H, 2,03 (2,04); C, 0 (0,4).

#### 4.1. Durchführung der Elektrolyse

Um den Einfluß des NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> auf die laufende Elektrolyse zu demonstrieren, wurde dieses dem Elektrolyten NH<sub>4</sub>F + 1,54HF erst dann zugesetzt, wenn sich die Bildung von NF<sub>3</sub> auf die laufende Bildung mit ca. 60% Stromausbeute stabilisiert hatte.

Nach Zusatz von NH<sub>4</sub>N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> wurde die Bildung von NF<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> rasch wieder konstant und ermöglichte die erneute Bestimmung der Stromausbeute unter Zugrundelegung der Gl. (1).

Folgende Werte wurden dann in Abhängigkeit von der Elektrolysetemperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten ermittelt:

	Temperatur (°C)	
	100	130
Elektrolyt (g)		
NH <sub>4</sub> N(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	10	10
(HF) <sub>x</sub>	68	5
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	335	400
Stromdichte (mA cm <sup>-2</sup> )	7.4	9.8
Potential (V)	5.0	5.8
Stromausbeute (%)		
NF <sub>3</sub>	45	53
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	35.6	10.6

$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  wurde zum Vergleich in den Elektrolyten  $(\text{HF})_x$  bei 0 °C,  $\text{KF}/2\text{HF}$  zwischen 75 °C und 110 °C und  $\text{NH}_4\text{F}/1.54\text{HF}$  bei 100 °C und  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  bei 130 °C untersucht. Auch hier wurde  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  erst bei laufender Elektrolyse zugefügt.

Elektrolyt	Temp. (°C)	Stromausbeute (% bezügl.)	
		$\text{NF}_3$	$\text{SO}_2\text{F}_2$ Gl. (3)
$(\text{HF})_x$ ; 5 Gew. % $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	0	17–18	57–61
$\text{KF}/2\text{HF}$ ; 1, 2–4, 8 Gew. % $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	75–78 110	0.7–1.8 1.1	46–28 29
$\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ; 5 Gew. % $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	100	50	16
$\text{NH}_4\text{F}/1.54\text{HF}$ ; 5 Gew. % $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	130	21	52

## 5. Schlußfolgerung

Das Konzept des binären Elektrolyten läßt sich in den beiden geschilderten Varianten realisieren; ein präparativer

Vorteil ist in diesen Fällen aber nur darin zu sehen, daß die Elektrolyse ruhiger verläuft und die Explosionsgefahr verringert ist. Verbesserungen in der Ausbeute sind nicht zu verzeichnen.

## Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Solvay Fluor und Derivate GmbH danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Literatur

- [1] P. Sartori und K.-D. Lattasch, *J. Fluorine Chem.*, 57 (1992) 113.
- [2] A. Engelbrecht, E. Mayer und C. Pupp, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 633.
- [3] K.-D. Lattasch, *Dissertation*, Duisburg, 1992.
- [4] Y. Monteil, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2479.
- [5] E. Hollitzer und P. Sartori, *J. Fluorine Chem.*, 35 (1987) 329.
- [6] R. Appel und G. Eisenhauer, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1753.
- [7] J.K. Ruff und M. Lustig, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 138.
- [8] A. Ruzicka und L. Zatloukalova, *Z. Chem.*, 27 (1987) 227.