

Die Elektrofluorierung von Guanidin-Hydrofluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff

Von

A. Engelbrecht und E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. April 1959)

Die Elektrofluorierung von Guanidin-hydrofluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff wird als Methode zur präparativen Herstellung von NF_3 untersucht. Die Vorteile dieser Methode gegenüber einer Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Schmelzen sind vor allem viel bessere Stromausbeuten an NF_3 und die Erleichterungen in der Durchführung, welche sich aus der niedrigeren Arbeitstemperatur ergeben. Ein erheblicher Nachteil ist die gleichzeitige Bildung von CF_4 und die außerordentliche Schwierigkeit der präparativen Trennung dieses Gasgemisches. Partialdrucke von HF über gesättigten Lösungen von Guanidin-hydrofluorid in HF werden bestimmt und das Debye-Scherrer-Diagramm vom Guanidin-hydrofluorid aufgenommen.

Die Bildung von Stickstoff-trifluorid bei der Elektrofluorierung von organischen stickstoffhaltigen Substanzen nach der Methode von *Simons* ist seit langem bekannt¹, doch tritt das NF_3 normalerweise als untergeordneter Bestandteil des Anodengases auf. Eine Verbesserung der Ausbeuten an NF_3 war durch Elektrofluorierung von möglichst stickstoffreichen Substanzen zu erwarten, welche den Stickstoff möglichst in Form von NH_2 -Gruppen an Kohlenstoff gebunden enthalten, weil bei sekundär und tertiär gebundenem Stickstoff die C—N-Bindung so stabil ist, daß nur ein kleiner Anteil bei der Elektrolyse aufgespalten und damit nur wenig NF_3 gebildet wird.

Eine für die präparative Darstellung von NF_3 auf dem Wege der Elektrofluorierung organischer Amine besonders günstige Verbindung schien

¹ *J. H. Simons*, J. (Trans.) electrochem. Soc. **95**, 47 (1949); *J. H. Simons* und *R. D. Dresdner*, J. (Trans.) electrochem. Soc. **95**, 64 (1949).

uns Guanidin, mit einem C:N-Verhältnis von 1:3 und damit einem relativ hohen Stickstoffgehalt, zu sein. Außerdem war eine sehr gute Löslichkeit von Guanidin in wasserfreiem Fluorwasserstoff zu erwarten, so daß bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden kann, ebenfalls ein Faktor, der die NF_3 -Bildung gegenüber einer Stickstoffentwicklung begünstigen dürfte.

Tatsächlich erwies sich Guanidin-hydrofluorid als extrem löslich in Fluorwasserstoff und die resultierenden, konzentrierten Lösungen waren trotz des 40proz. Gehaltes an Guanidin leicht beweglich und gute Leiter des Stromes.

Außerdem besitzen diese Lösungen die sehr angenehme Eigenschaft eines relativ sehr geringen Partialdruckes an Fluorwasserstoff. Wir bestimmten für 0°C und 25°C die Partialdrucke an HF über diesen Lösungen nach der Mitführungsmethode und geben die gefundenen Werte in Tab. 2 und Tab. 3 wieder.

Bei der Elektrolyse einer etwa 40proz. Lösung von Guanidin in wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht an der Anode ein Gasgemisch mit den Hauptbestandteilen N_2 , NF_3 und CF_4 und geringen Mengen von mindestens einer weiteren Substanz, welche sich bei der Kondensation in einer in flüssiger Luft gekühlten Falle, im Gegensatz zu NF_3 und CF_4 , fest abscheidet. Die Menge dieses Nebenproduktes verringerte sich zusehends im Laufe der Elektrolyse, so daß die Möglichkeit besteht, daß seine Bildung nur einem anfänglichen, geringen Wassergehalt des Elektrolyten zuzuschreiben ist.

Wiederholt durchgeführte Gasdichtebestimmungen des durch Kondensation in flüssiger Luft und Abpumpen von Stickstoff befreiten Gemisches von NF_3 und CF_4 ergaben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 76,0, entsprechend einem molaren Verhältnis von NF_3 : CF_4 wie 2,5:1. Aus den Ampere-Stunden und den Mengen $\text{CF}_4 + \text{NF}_3$ berechnet sich die Stromausbeute an fluorierten Produkten zu 66% und an NF_3 allein zu 47%.

Da die Trennung dieses Gemisches durch Destillation infolge der beinahe identischen Siedepunkte (NF_3 , -129° , CF_4 -128°C) praktisch nicht möglich ist, unternahmen wir eine gaschromatographische Trennung, über die demnächst gesondert berichtet wird. Auch diese Trennung des N_2 - NF_3 - CF_4 -Gemisches bestätigte eine durchschnittliche Zusammensetzung unseres Anodengases im molaren Verhältnis N_2 : NF_3 : CF_4 wie 1:6:2,22.

Experimenteller Teil

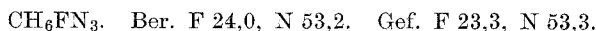
Das Guanidin-hydrofluorid erhielten wir aus dem Carbonat und 40proz. Flußsäure nach Einengen im Vak. und Ausfällen mit wasserfreiem Aceton in reiner, kristallisierter Form. Es ist hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. Beim Erhitzen

zeigt sich beginnende Sublimation ab 175° C. Der Schmelzpunkt liegt bei 198° C, wobei jedoch gleichzeitige Zersetzung unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung stattfindet. Tab. 1 gibt die charakteristischen Linien eines Pulverdiagrammes von speziell gereinigtem Guanidin-hydrofluorid wieder.

Tabelle 1. Guanidin - hydrofluorid, Debye - Scherrer - Diagramm Aufnahmebedingungen: Cu-K_α-Strahlung, Kameradurchmesser 57,3 mm, 40 kV, 15 mA, 20 min, Mark-Röhrchen 0,2 mm

<i>d</i> /2 mm	Intensität (1—10)	<i>d</i> /2 mm	Intensität (1—10)
8,57	1	13,60	2
9,92	2	14,88	8
10,78	3	18,12	6
11,17	10	18,64	3
12,49	3	19,77	1

Die Analyse von Guanidin-hydrofluorid wurde nach *Willard Winter*² für das Fluor und nach *Kjeldahl* für den Stickstoff durchgeführt.



Die Partialdrucke von Fluorwasserstoff über Lösungen von Guanidin in Fluorwasserstoff wurden für 0° und 25° C nach der Mitführungsmethode gemessen und sind in Tab. 2 und Tab. 3 wiedergegeben. Die dabei verwendete Apparatur bestand vollständig aus Polyäthylen und war mit Substanzen, deren Dampfdrucke genau bekannt sind, geeicht worden. Die Fehler dieser Dampfdruckmessungen dürften nicht über 10% der jeweiligen Werte

Tabelle 2. Partialdrucke von HF über Guanidin-hydrofluorid-Fluorwasserstofflösungen bei 0° C

Zusammensetzung d. Lösung: Mole HF frei/Guanidin- hydrofluorid	(<i>p</i> mm) · (Asso- ziationsgrad)	Zusammensetzung d. Lösung: Mole HF frei/Guanidin- hydrofluorid	(<i>p</i> mm) · (Asso- ziationsgrad)
9,75	145	6,18	45,8
9,56	141	5,72	34,3
9,0	120	5,23	26,0
8,68	114	4,95	19,8
8,28	96,4	4,73	16,42
7,86	90,3	4,46	13,07
7,31	73,5	4,23	8,18
6,78	57,5	3,47	1,125
6,45	51,9		

betragen. Die Werte in Tab. 2 und Tab. 3 sind auf HF-Formelgewicht bezogen und müssen durch den jeweiligen Assoziationsgrad dividiert werden, um den tatsächlichen Partialdruck an HF in mm Hg zu erhalten. Die Assoziation des HF für diese Bereiche ist nicht direkt gemessen worden, jedoch läßt sich durch Extrapolation darauf schließen, daß der Assoziationsgrad bei diesen niederen Drucken sehr gering ist³.

Die Elektrolyse wurde in einem Eisengefäß als Kathode mit zylindrischer

² *Fresenius-Jander*, Handb. Anal. Chem., Quant. Analyse, Bd. 7a, I/185ff.

³ *W. Strohmeier* und *G. Briegleb*, Z. Elektrochem. **57**, 662 (1953); *G. Briegleb* und *W. Strohmeier*, Z. Elektrochem. **57**, 668 (1953).

Tabelle 3. Partialdrucke von HF über Guanidin-hydrofluorid-Fluorwasserstofflösungen bei 25° C

Zusammensetzung d. Lösung Mole HF frei/Guanidin- hydrofluorid	(p_{mm}) · (Asso- ziationsgrad)	Zusammensetzung d. Lösung Mole HF frei/Guanidin- hydrofluorid	(p_{mm}) · (Asso- ziationsgrad)
5,15	117,6	3,35	27,4
4,3	69,0	2,45	7,73
3,65	42,0	2,4	5,7
3,5	33,7	1,9	2,46

Nickelanode bei einer Temperatur um 15° C durchgeführt, durchschnittliche Betriebsspannung war 15 V. Da der Anodenraum durch ein PVC-Rohr gegen den Kathodenraum gasdicht abgeschlossen war, konnten die Anodengase frei von Wasserstoff untersucht werden.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die freundliche Überlassung von wasserfreiem Fluorwasserstoff.