

Über eine elektrochemische Darstellung von Sauerstoff-difluorid

Die Elektrolyse von Wasser in flüssigem Fluorwasserstoff

Von

A. Engelbrecht und E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. April 1959)

Die Elektrolyse von Fluorwasserstoff mit wechselndem Wassergehalt wird als Methode der präparativen Darstellung von OF_2 untersucht. Die dabei erzielten maximalen Ausbeuten liegen um 60% OF_2 , der Rest des Anodengases besteht aus O_2 mit Spuren O_3 . Eine Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff ergibt ein relativ hohes Maximum bei etwa 74% HF.

Die Bildung von OF_2 als Nebenprodukt vieler Elektrofluorierungen sauerstoffhaltiger Substanzen in Fluorwasserstoff ist schon lange bekannt, es scheint jedoch keine Untersuchung mit dem speziellen Ziel der Ausarbeitung bestmöglicher Bedingungen im Hinblick auf eine Darstellungsmethode für OF_2 gemacht worden zu sein¹.

Wir untersuchten die Elektrolyse von wasserhaltigem Fluorwasserstoff im Hinblick auf die Abhängigkeit der OF_2 -Ausbeuten vom Wassergehalt des Elektrolyten bei konstanter Temperatur ohne Variation der apparativen Anordnung, so daß unsere Resultate wohl sehr gut die Abhängigkeit der OF_2 -Ausbeuten vom Wassergehalt des Elektrolyten, keineswegs aber optimale Bedingungen für eine OF_2 -Darstellung widerspiegeln dürften.

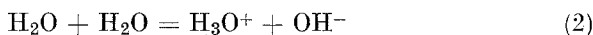
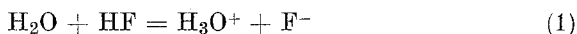
Aus der Arbeit von *Briner* und *Tolun*² war bekannt, daß die Elektro-

¹ Siehe auch Hinweis von *H. Schmid* und *H. D. Schmid*, Z. anorg. allgem. Chem. **279**, 289 (1955).

² *E. Briner* und *R. Tolun*, Helv. Chim. Acta **31**, 172 (1948).

lyse von 40proz. Flußsäure nur Sauerstoff mit etwas Ozon liefert und als einziges Anion das OH-Ion zur Entladung kommt. Eine Entladung des gleichzeitig vorhandenen F-Ions kommt infolge des großen Unterschieds der Normalpotentiale nicht in Frage, wobei allerdings eventuelle Überspannungseffekte nicht in die Überlegung einbezogen wurden.

Trotz der Dissoziation von HF in Wasser als mittelstarke Säure (Gl. 1) ist also noch deutlich, dem Gleichgewicht der Eigendissoziation des Wassers (Gl. 2) entsprechend, die geringe OH-Ionen-Konzentration elektrolitisch wirksam.



Beim Übergang in das System Wasser in Fluorwasserstoff muß jedoch angenommen werden, daß allmählich keine OH-Ionen mehr zur Entladung verfügbar sind und irgendwann die Entladung der F⁻-Ionen beginnt bzw. der alleinige Vorgang an der Anode wird, wie es jedenfalls im vollkommen wasserfreien Fluorwasserstoff der Fall ist. Von geringen Mengen Wasser in Fluorwasserstoff muß angenommen werden, daß entsprechend dem stark sauren Charakter des Lösungsmittels HF das Gleichgewicht 1 weitgehend nach rechts verschoben ist, während Gleichgewicht 2 überhaupt nicht mehr zur Geltung kommt.

Das bei der Elektrolyse nunmehr entladene F⁻-Ion reagiert entweder mit Wasser, wobei die Produkte sowohl O₂ als auch OF₂ sein können, oder es entweicht als F₂, falls die H₂O-Konzentration bereits sehr klein ist.

Wir führten unsere Versuche nicht mit HF und Wasser allein durch, sondern unter Zusatz von etwa 10% NaF, um eine gleichmäßig gute Leitfähigkeit zu gewährleisten. Das ändert wohl etwas die Voraussetzungen, dürfte aber prinzipiell keinen Unterschied in der Art der Elektrodenvorgänge machen, sondern nur zu gewissen Gleichgewichtsverschiebungen führen, welche das Resultat quantitativ, aber nicht qualitativ beeinflussen können.

In Tab. 1 sind unsere Ausbeuten an OF₂ bei verschiedenem Wassergehalt angeführt und es zeigt sich das interessante Ergebnis, daß die Bil-

Tabelle 1. Stromausbeuten an OF₂

% H ₂ O im Elektrolyten	% OF ₂ im Anodengas	% H ₂ O im Elektrolyten	% OF ₂ im Anodengas
1	58	15	59
2,5	60	20	58
5	57	25	29
10	57	30	6,7

dung von OF₂ bereits unter 70% HF beginnt und daß schon bei etwa 80% Fluorwasserstoff 58% des Anodengases OF₂ sind; der Rest ist O₂. Weitere

Verminderung des Wassergehaltes steigert die OF_2 -Ausbeuten praktisch nicht mehr.

Wie wir diese Konstanz der OF_2 -Ausbeute deuten, soll in einer zusammenfassenden Arbeit über das System $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ an anderer Stelle berichtet werden.

Wir bestimmten auch die spezifische Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff bei 0°C über das gesamte Bereich von 20 bis 90% HF. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tab. 2 wiedergegeben. Es zeigt sich ein sehr hohes Maximum bei etwa 75% HF, also einer ausnehmend hohen Konzentration der nichtwäßrigen Komponente, was zumindest teilweise auf die geringe Viskosität der Flußsäure zurückzuführen ist.

Unsere Werte stimmen mit den von *Fredenhagen*³ für 100 bis 75proz. Fluorwasserstoff gemessenen Leitfähigkeiten nicht überein, sondern liegen durchweg darunter. Da *Fredenhagen* nichts über seine apparative Anordnung bekanntgibt, ist diese Diskrepanz ungeklärt.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff bei 0°C

Gew. % HF	Spez. Leitvermögen $10^4 \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Gew. % HF	Spez. Leitvermögen $10^4 \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
20,8	1793	73,7	5480
39,8	3338	81,8	5027
55,0	4668	86,0	4370
64,3	5290	91,4	3015

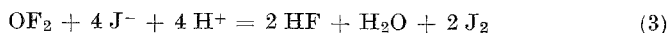
Experimenteller Teil

Die Elektrolysen-Apparatur bestand aus einem Eisentopf als Kathode und einer zylindrischen Nickelanode. Die beiden Elektrodenräume waren durch ein die Anode umgebendes PVC-Rohr getrennt.

Der Elektrolyt enthielt immer etwa 10% NaF, der genaue Wassergehalt wurde nach Entnahme einer Probe mit einer Kel-F-Pipette und Wägung acidimetrisch bestimmt.

Die angelegte Spannung betrug in allen Fällen 6 V. Die Anodengase wurden zur Bestimmung des OF_2 in saure Kaliumjodidlösung geleitet und das gebildete J_2 jodometrisch bestimmt. Dabei wurden geringe Mengen von ebenfalls gebildetem Ozon miterfaßt, doch ist der Fehler nur sehr gering, wie eine eigene Probe ergab, bei der die Gase vor der Absorption durch ein mit gekörntem MnO_2 gefülltes Kupferrohr geleitet wurden.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte stets über eine Meßdauer von 5 Min., während welcher auf eine strenge Konstanz der Stromstärke geachtet wurde. Blindproben mit reinem Sauerstoff ergaben zu vernachlässigende Werte von Jodausscheidung, während die Reaktion von OF_2 mit Jodid quantitativ entsprechend Gl. 3 verlief.



³ K. *Fredenhagen*, Z. physik. Chem. **128**, 13 (1927).

In Übereinstimmung mit diesen titrierten Werten ergab eine Gasdichtebestimmung als durchschnittliches MG 45,0 entsprechend 60% OF_2 und 40% O_2 , bei mehr als 80proz. HF.

Eine Überprüfung des Kathodengases ergab ebenfalls einen geringen Gehalt an OF_2 , entsprechend etwa 6% der Oxydationskraft der Anodengase, was entweder auf eine geringe Mischung der Gase in der Zelle zurückzuführen ist oder einen Ausspülungseffekt des Wasserstoffs auf das in geringer Menge im Elektrolyten gelöste OF_2 (etwa 1 ml in 100 g Elektrolyt) darstellt.

Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff erfolgte in einer Meßzelle aus Kel-F bzw. Polyäthylen und Teflon mit Hilfe einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke der Type GM 4249/01, deren absoluter Meßfehler (mit Einschluß des Ablesefehlers) weniger als 2% beträgt. Da die gläserne Meßzelle vom Typ GM 4221 zu Messungen in Flußsäure nicht geeignet war, wurde eine in ihren Abmessungen analoge Meßzelle aus flußsäurebeständigen Kunststoffen (Kel-F, Teflon, Polyäthylen) angefertigt.

Die Bestimmung der Eichkonstante der Leitfähigkeitszelle wurde mit einer $n/50$ Kaliumchloridlösung durchgeführt und war auch bei der Wiederholung nach Beendigung der Messungen konstant. Die Messungen wurden mit einer 1000 Hz Wechselspannung von etwa 3,5 V durchgeführt. Als Meßgefäße dienten 200 ml-Flaschen aus Polyäthylen. Die Flußsäurelösungen im Bereich oberhalb von 40% Fluorwasserstoff wurden durch Verdünnen von 90proz. Flußsäure mit bidestilliertem Wasser hergestellt, während für die Konzentrationen 40 und 20% die Flußsäure conc. p. a. der Fa. Merck (Darmstadt) zur Verwendung kam. Die acidimetrische Gehaltsbestimmung der zu messenden einzelnen Lösungen erfolgte jedesmal unmittelbar nach der Leitfähigkeitsmessung. Die Probenentnahme geschah mittels einer kleinen Kel-F-Pipette. Nach Wägung in einer 50 ml-Polyäthylen-Schraubverschlußflasche (nach vorhergehender Verdünnung mit Wasser) wurde mit einem Überschuß $n/10$ NaOH versetzt und mit HCl titriert.

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