

Die Elektrolyse flüssiger HF—SO₂-Mischungen

Von

E. Nachbaur und A. Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Dezember 1963)

Untersucht wird die Elektrolyse flüssiger HF—SO₂-Mischungen bei —30°C und verschiedenen Wassergehalten. Eine Gasentwicklung findet lediglich an der Anode statt, wobei Sulfurylfluorid als Hauptprodukt in einer Stromausbeute von 85% auftritt, während an der Kathode Schwefelabscheidung festgestellt wird. Bei hohen Wassergehalten im Elektrolyten unterbleibt diese Gasentwicklung, und es findet eine anodische Oxydation von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure statt, die infolge des gleichzeitig vorhandenen Fluorwasserstoffes auch Fluorsulfonsäure entstehen läßt.

Eine nähere Untersuchung des Systems HF—SO₂ erfolgte erstmalig durch *F. Seel* und Mitarb.¹, der auf Grund des Vorhandenseins zweier Eutektika und eines Schmelzpunktsmaximums im Schmelzpunktsdiagramm des genannten Systems eindeutig das Vorliegen einer Verbindung zwischen HF und SO₂ in der flüssigen Phase nachweisen konnte. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung HF · SO₂. Bezüglich der Struktur wurden zwei Möglichkeiten diskutiert, erstens die einer Molekülverbindung und zweitens die der eigentlichen Fluorsulfinsäure HSO₂F, wobei nicht unerwähnt bleiben soll, daß letztere in zwei tautomeren Formen vorliegen könnte, nämlich einer symmetrischen, in der der Wasserstoff am Schwefelatom hängt (H · SO₂ · F), und in einer unsymmetrischen, in der der Wasserstoff an einem Sauerstoffatom hängt

¹ *F. Seel* und *L. Riehl*, Z. anorg. allgem. Chem. **282**, 293 (1955).

(F · SO · OH). Es liegt hier somit derselbe Fragenkomplex vor wie im Falle der schwefeligen Säure, d. h. im System SO₂—H₂O. Doch auch in diesem System konnte das Tautomerieproblem noch nicht vollständig gelöst werden.

In unseren Versuchen untersuchten wir die Elektrolyse von Mischungen aus flüssigem HF und SO₂ im molaren Verhältnis 1:2, 2:1 und von ternären Mischungen HF—SO₂—H₂O bis zu einem maximalen Wassergehalt von ca. 30 Mol%. Bei allen untersuchten Mischungen kam es nur an der Anode zu einer Gasentwicklung. An der Kathode konnte ausschließlich Schwefelabscheidung festgestellt werden, bedingt durch die Reduktion von SO₂ oder anderer im Elektrolyten vorliegender Schwefelverbindungen durch den primär kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff. Im Anodenraum erscheinen die gasförmigen Elektrolysenprodukte allerdings erst nach Überschreitung ihrer Löslichkeit in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur. Bei der von uns gewählten Arbeitstemperatur von —30°C konnte nach ca. 50stdg. Betrieb bei 0,005 A/cm² die ersten gasförmigen Elektrolysenprodukte nachgewiesen werden.

Die erstgenannte Mischung mit einem molaren Verhältnis von HF:SO₂ = 1:2 zeigte eine zu kleine Leitfähigkeit, um eine Elektrolyse in sinnvoller Weise durchführen zu können. Trotzdem stellte der gemessene Wert von 20 mA bei 10 V eine Leitfähigkeitserhöhung um den Faktor 200 gegenüber reinem SO₂ dar, welches ungefähr den Wert von 0,1 mA bei 10 V lieferte. Diese Leitfähigkeitserhöhung dürfte vor allem auf den Wassergehalt des verwendeten Fluorwasserstoffes (ca. 1%) zurückzuführen sein, denn eine Zugabe von 20 ml Wasser zum Elektrolyten (ca. 400 ml) ergab eine weitere beträchtliche Leitfähigkeitssteigerung auf den Wert von 0,4 A bei 10 V. Extrapoliert man unter der genannten Annahme auf den Wassergehalt 0, so muß man Fluorwasserstoff in flüssigem SO₂ unter die Nichtelektrolyte einreihen, was mit den Ausführungen von Jander² übereinstimmt, der feststellte, daß Aqueosäuren, soweit sie in flüssigem SO₂ löslich sind, praktisch Nichtelektrolyte darstellen. Eine gaschromatographische Untersuchung des Anodengases ergab Spuren von SF₆ neben wenig SO₂F₂ und SO₂, jedoch wurde die Elektrolyse dieser Mischung aus obgenannten Gründen nicht weiter untersucht.

Die zweitgenannte Mischung mit einem molaren Verhältnis von HF:SO₂ = 2:1 zeigt ungefähr die gleiche Leitfähigkeit bzw. liefert ein sehr ähnliches Strom—Spannungs-Diagramm (siehe Abb. 1) wie Fluorwasserstoff allein.

² G. Jander, Die Chemie der wasserähnlichen Lösungsmittel, S. 235, Springer, Berlin 1949.

Das bei der Elektrolyse entstehende Anodengas hat folgende Zusammensetzung:

- O_2 : < 1 Vol%
 OF_2 : 1,5 Vol%
 SF_6 : Spuren
 SOF_2 : max. 2 Vol%
 SO_2 : 40 Vol%
 SO_2F_2 : Rest

Zu bemerken ist, daß der Gehalt an OF_2 zu Beginn der Elektrolyse bei etwa 5% liegt und erst nach längerer Elektrolysendauer auf den

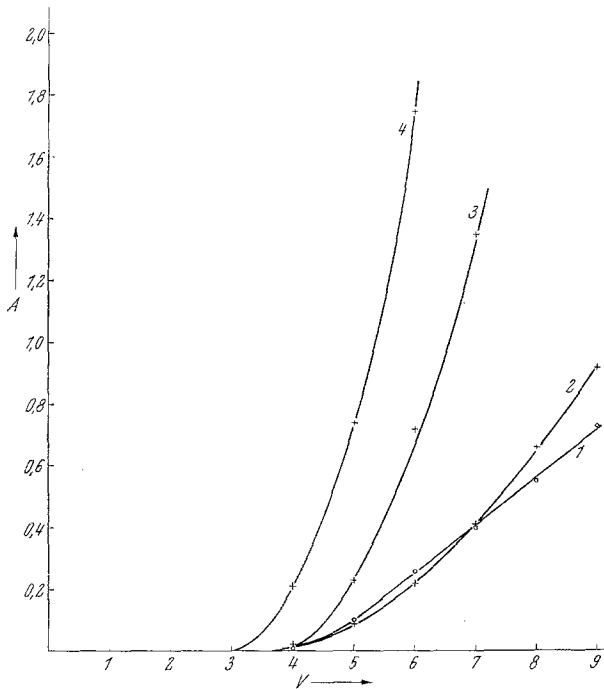
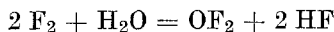


Abb. 1. Strom-Spannungsdiagramme der Mischungen

- 1 ... HF:SO₂ = 2:1
 2 ... HF (1% H₂O)
 3 ... HF:SO₂:H₂O = 7,5:4,5:2 (ca. 15 Mol% H₂O)
 4 ... HF:SO₂:H₂O = 5,5:4,5:4 (ca. 30 Mol% H₂O)

obgenannten Wert von 1,5% absinkt. Legt man der OF_2 -Bildung die Reaktionsgleichung



zugrunde, so läßt sich das Absinken des OF_2 -Gehaltes mit zunehmender Elektrolysendauer durch das Abwandern des Reaktionspartners Wasser in Form von H_3O^+ aus dem Anodenraum erklären. Die Stromausbeute

an SO₂F₂ wurde zu 85% bestimmt. Die Anodengaszusammensetzung sowie die Leitfähigkeitsverhältnisse im Elektrolyten weisen darauf hin, daß wir es hier mit denselben Elektrodenvorgängen wie bei der Elektrolyse von flüssigem HF mit geringem Wassergehalt (1—2%) zu tun haben, d. h. Stromträger sind die Ionen F⁻ bzw. [(HF)_nF]⁻ und H₃O⁺. Zur Diskussion stünde noch das Vorliegen von Fluorsulfinationen (SO₂F⁻) oder Ionen des Typus [H₂SO₂F]⁺ im Elektrolyten. Bei Vorliegen des ersteren müßte eine kleinere Zersetzungsspannung als die gemessene gefunden werden, ein Vorhandensein des letzteren müßte sich in einer weit höheren Leitfähigkeit des Elektrolyten kundtun, wie es tatsächlich bei Lösungen von Essigsäure bzw. Salpetersäure in flüssigem HF unter Ausbildung der Ionen [CH₃COOH₂]⁺ bzw. [H₂NO₃]⁺ der Fall ist. Beides trifft in unserem Falle nicht zu, so daß das Auftreten der obgenannten Ionen als äußerst unwahrscheinlich erscheint. Nicht festgestellt werden konnte, ob das IR-spektroskopisch nachgewiesene SOF₂ tatsächlich ein Primärprodukt oder aber das Hydrolysenprodukt von primär gebildetem SF₄ darstellt, da eine gaschromatographische Unterscheidung zwischen SF₄ und SOF₂ nicht möglich war. Besondere Korrosionserscheinungen an den Elektroden wurden nicht festgestellt, auch konnten nach beendeter Elektrolyse im wasserklaren, farblosen Elektrolyten nach dem Absieden des SO₂ und HF keine höher siedenden Substanzen aufgefunden werden.

In der Folge untersuchten wir den Einfluß von Wasser auf die Elektrolyse solcher HF—SO₂-Mischungen (HF im Überschuß). Es wurden zwei Mischungen mit 15 und 30 Mol% Wasser untersucht (durch Vorversuche in transparenten Kel-F-Gefäßen wurde festgestellt, daß beide Elektrolyte bei —30°C homogene Mischungen darstellen), wobei mit steigendem Wassergehalt der Mischungen eine beachtliche Steigerung der Leitfähigkeit festzustellen war (siehe Abb. 1). Die Mischung mit 15 Mol% Wasser lieferte an der Anode in geringem Ausmaße noch gasförmige, fluorierte Produkte, wie SO₂F₂, SOF₂ und SF₆. OF₂ war jedoch nicht mehr nachweisbar, wahrscheinlich infolge Abreaktion mit bereits im Elektrolyten vorliegender schwefeliger Säure bzw. deren Ionen. In diesem Zusammenhang darf erwähnt werden, daß OF₂ mit SO₂-Gas erst bei Temperaturen oberhalb von 300°C zur Reaktion gebracht werden kann, wobei in der Hauptsache SO₂F₂ und SO₃ entstehen³.

Bei der Mischung mit 30 Mol% Wasser unterbleibt jegliche Gasbildung an den Elektroden, vielmehr konnten im Elektrolyten die Verbindungen H₂SO₄ und HSO₃F nachgewiesen werden, deren Auftreten durch die anodische Entladung von Sulfitionen erklärt werden muß. Auch die Verschiebung der Zersetzungsspannung gegen kleinere Werte

³ Ch. Pupp, Dissertation, Innsbruck 1963.

bei steigendem Wassergehalt deutet auf das Vorliegen einer neuen Ionenart im Elektrolyten hin.

Abschließend kann somit festgestellt werden, daß das elektrochemische Verhalten flüssiger HF—SO₂-Mischungen keinen Beitrag zur Aufklärung der Struktur der Verbindung HF · SO₂ liefert; wohl aber läßt sich die Elektrolyse solcher Mischungen zur einfachen Darstellung von SO₂F₂ in hoher Ausbeute und Reinheit (bereits einmaliges Durchleiten der Anodengase durch Wasser liefert ein mindestens 97proz. Produkt) bei geringem apparativen Aufwand und unter Verwendung billiger Rohstoffe einsetzen.

Experimenteller Teil

Als Elektrolysenzelle verwendeten wir ein zylindrisches Eisengefaß (Inhalt: 450 ml), das gleichzeitig als Kathode fungierte. Die Anode bestand aus einem zentrisch eingesetzten Nickelblech (Oberfläche: 100 cm²), und der Anodenraum war durch ein knapp bis zum Zellenboden reichendes Rohr aus Hart-PVC vom Kathodenraum getrennt. Die eingesetzte Elektrolytmenge betrug 400 ml, die Stromdichte überschritt in keinem Fall 0,005 A/cm². Die verwendeten Substanzen HF und SO₂ wurden ohne besondere Reinigung direkt aus den Vorratsstahlflaschen in die Elektrolysenzelle eindestilliert. Die Arbeitstemperatur betrug — 30°C. Der Wassergehalt des Fluorwasserstoffes war ca. 1%, der des Schwefeldioxyds ca. 0,03%. Die Untersuchung der gasförmigen Elektrolysenprodukte erfolgte auf gaschromatographischem und IR-spektroskopischem Wege. Zur Bestimmung der Stromausbeute an SO₂F₂ wurde das Anodengas nach Entfernen des OF₂ (Durchleiten durch Gummischnitzel) mit Wasser gewaschen (Entfernung von SO₂ und SOF₂) und in einen Seifenhäutchenströmungsmesser geleitet.

Vorschrift zur präparativen Darstellung von reinem SO₂F₂

Als Elektrolysiergefaß verwendet man eine Zelle der oben beschriebenen Art oder eine der sonst üblichen Fluorierungszellen. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von flüssigem HF und SO₂ (molares Mischungsverhältnis zwischen 1:1 und 2:1) von technischem Reinheitsgrad. Die angelegte Spannung beträgt 6—10 V, die Arbeitstemperatur ca. — 30°C. Zur Reinigung des anodisch entstehenden SO₂F₂ leitet man das Elektrolysen gas (gasförmige Elektrolysenprodukte erscheinen erst nach Überschreitung ihrer Löslichkeit, z. B. bei einer Stromdichte von 0,005 A/cm² und einer Elektrolytmenge von 400 ml nach 50 Stdn.) durch ein mit Gummischnitzeln gefülltes Rohr, hernach durch zwei mit Wasser beschickte Intensivgaswaschflaschen und anschließend zur Trocknung durch ein CaCl₂—P₂O₅-Rohr. Das so in 85proz. Stromausbeute erhältliche Produkt ist mindestens zu 99% rein (Verunreinigungen: Spuren SF₆ und O₂).

Eine 10 A-Zelle würde unter den angegebenen Bedingungen in 10 Stdn. ca. 1,5 Mol bzw. 150 g reines SO₂F₂ liefern.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des „European Research Contracts Program“ von der Regierung der USA unterstützt, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

Außerdem danken wir den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die freundliche Überlassung wasserfreien Fluorwasserstoffes.