

Versuche zur elektrochemischen Fluorierung anorganischer Verbindungen

Von

A. Engelbrecht, E. Mayer und Chr. Pupp*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Dezember 1963)

Über die Ergebnisse der Elektrofluorierung von Kalium- und Ammoniumsulfat und -peroxodisulfat, Sulfamid, Amidosulfonsäure, Ammoniumperchlorat, Schwefelstickstoff, Quecksilber(II)-cyanid und Suspensionen von elementarem Schwefel in Fluorwasserstoff bei 0° C bzw. in Kalium- oder Ammoniumhydrogenfluoridschmelzen bei 80° C wird berichtet.

Die sich daraus im Hinblick auf die hauptsächlichsten Elektrolysenprodukte und auf explosive Bestandteile der Anodengase ergebenden allgemeinen Gesichtspunkte sowie die verschiedenen möglichen Primärreaktionen an der Anode werden diskutiert.

J. Burdon und *J. C. Tatlow* beschreiben in einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung¹ die Methode der elektrochemischen Fluorierung organischer Verbindungen, ein Verfahren, dessen Entdeckung auf *J. H. Simons* (1941) zurückgeht und welches in vielen Publikationen und Patenten¹ seine Bedeutung als wichtige Darstellungsmethode vieler organischer Fluorverbindungen nachweist. Im Vergleich hiezu sind nur sehr wenige anorganische Verbindungen auf diese Weise fluoriert worden, und es existieren bisher lediglich einige wenige qualitative Untersuchungen, welche keineswegs ein Bild über den allgemeinen Wert dieser Methode für die anorganische, präparative Chemie abzuleiten gestatten:

* Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* zum 60. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

¹ *J. Burdon* und *J. C. Tatlow*, „Advances in Fluorine Chemistry“ I, Butterworth, London (1960).

Lebeau und *Damiens*² entdeckten 1927 bei der Elektrolyse einer Kaliumhydrogenfluoridschmelze Sauerstoff-difluorid im Anodengas, als dessen Ursache sie zwar eine Verunreinigung der Schmelze durch Wasser vermuteten, aber sie versuchten nicht, die Art der Entstehung zu erklären. In den Jahren 1928—1931 stellten *Ruff* und Mitarbeiter³ Stickstoff-trifluorid durch Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid dar. Aber auch von ihnen wurde die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens noch nicht erkannt. Im Jahre 1955 beschrieben *H. Schmidt* und *H. D. Schmidt*⁴ die Darstellung von Sulfurylfluorid durch Elektrolyse von Fluorsulfonsäure in Fluorwasserstoff, und im folgenden Jahre wurde Perchlorylfluorid von *A. Engelbrecht* und *H. Atzwanger*⁵ durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumperchlorat in Fluorwasserstoff dargestellt. 1959 wurde dann das System Wasser—Fluorwasserstoff von *A. Engelbrecht* und *E. Nachbaur*⁶ als Ausgangsmaterial zur elektrochemischen Darstellung von OF₂ genauer untersucht.

Es erschien daher von Interesse, durch eine systematische und quantitative Untersuchung einiger anorganischer Elektrofluorierungsreaktionen zu allgemeineren Aussagen über die Möglichkeiten dieses Verfahrens für die präparative anorganische Chemie zu gelangen.

Aus verschiedenen Gründen erschien uns vorerst die Untersuchung relativ einfacher Systeme angebracht. Auch forderte die bei dieser Methode naturgemäß gegebene Vielzahl der Variablen, wie Elektrodenmaterial, Stromart, Stromdichte, Temperatur, Druck usw., eine bewußte Beschränkung auf gewisse konstante Bedingungen, welche nicht für alle Systeme optimal sein können, wohl aber eine befriedigende Beantwortung der uns besonders interessierenden Frage nach den hauptsächlichsten Elektrolyseprodukten gestatten. So beschränkten wir uns vorerst auf die Untersuchung folgender Methoden und Verbindungen:

1. Elektrofluorierung in Fluorwasserstoff bei 0°, wobei die Lösungen nachstehender Substanzen elektrolysiert wurden:

Ammoniumsulfat	Ammoniumperchlorat
Sulfamid	Schwefelstickstoff
Ammonium-peroxo-disulfat	Phosphoryl-triamid
Kalium-peroxo-disulfat	Phosphor-nitrid-diamid (trimer)

2. Elektrolysen in Schmelzen von Kaliumhydrogenfluorid, bei etwa 80° C, wobei die folgenden Substanzen zur Untersuchung gelangten:

Kaliumsulfat	Schwefelstickstoff
Ammoniumsulfat	Quecksilber(II)-cyanid
Amidosulfonsäure	Schwefel, elementar, in Suspension
Sulfamid	

² *P. Lebeau* und *A. Damiens*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **185**, 652 (1927).

³ *O. Ruff* und *L. Staub*, Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 32 (1931).

⁴ *H. Schmidt* und *H. D. Schmidt*, Z. anorg. allgem. Chem. **279**, 289 (1955).

⁵ *A. Engelbrecht* und *H. Atzwanger*, Mh. Chem. **83**, 1087 (1952); J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 348 (1956).

⁶ *A. Engelbrecht* und *E. Nachbaur*, Mh. Chem. **90**, 367 (1959).

3. Elektrolyse in Schmelzen von Ammonium-hydrogen-fluorid, wobei allerdings nur Suspensionen von Schwefelblumen untersucht wurden.

Eine ganz wesentliche Bedingung erschien uns die möglichst vollständige Erfassung aller gasförmigen Elektrolysen-produkte, was uns nur mit Hilfe der Gaschromatographie und unter Ergänzung durch Infrarot-Spektroskopie durchführbar erschien und worüber wir an anderer Stelle berichten⁷.

Die nach der Methode von *Simons*¹ durchgeführten Elektrolysen zur kommerziellen Darstellung organischer Fluorverbindungen werden meist in Eisengefäßen ausgeführt. Als Elektroden dienen möglichst eng aneinander montierte, abwechselnd anodisch und kathodisch geschaltete Nickelplatten. Die angelegten Spannungen liegen zwischen 5 und 7 V, die Stromdichten zwischen 0,008 und 0,02 A/dm². Als Elektrolyttemperatur wird gewöhnlich 0° C gewählt.

Unsere Versuche in Fluorwasserstoff wurden hauptsächlich in einer als Anode geschalteten Nickelzelle durchgeföhrt, wobei als Kathode befestigte Nickelplatten verwendet wurden. Diese Anordnung ermöglichte einerseits eine bessere Kühlung der Anodenoberfläche, andererseits konnten wir nun den Anoden- und Kathodenraum durch ein zylindrisches Rohr aus Hart-PVC trennen, wodurch eine getrennte Untersuchung der Anoden- und Kathodengase ermöglicht und auch die Explosionsgefahr aus der kathodischen Wasserstoffentwicklung verringert wurde.

Die Versuche in Kalium-hydrogenfluoridschmelzen wurden in zylindrischen Stahlgefäßen als Kathode und zentraler Nickelanode durchgeföhrt, wobei von außen auf 80—90° C angeheizt wurde. Auf eine Trennung der Elektrodenräume wurde hiebei verzichtet.

Ergebnisse

In Tab. 1 und 2 sind die wichtigsten Elektrolysedaten und Ergebnisse zusammengefaßt. Darin werden die Elektrolysenprodukte in der Reihenfolge ihrer maximal auftretenden Konzentrationen angeführt. Eine wesentlich bessere Darstellung des jeweiligen Elektrolysenverlaufes vermitteln die Abb. 1 bis 10, welche die Änderungen der Konzentrationen der Produkte mit zunehmender Elektrolysendauer anzeigen.

Obwohl dieses Tatsachenmaterial noch nicht umfassend ist, lassen sich daraus dennoch gewisse allgemeine Folgerungen ziehen:

1. Die Ausgangssubstanzen werden bei sämtlichen untersuchten Elektrolysen letztlich zu bei Zimmertemperatur gasförmigen Verbindungen abgebaut. Zwischenprodukte verbleiben praktisch immer in Lösung, weil sie infolge eines gewissen nukleophilen Charakters durch den stark

⁷ A. Engelbrecht, E. Nachbaur und E. Mayer, J. Chromatogr., in Druck.

Tabelle 1. Elektrolysen in Fluorwasserstoff

Elektrolyt Molverhältnis	Anod. Strom- Dichte A/dm ²	V	A	Produkte	Bemerkung	Siehe auch Abb.
(NH ₄) ₂ SO ₄ :HF 1:52	0,008	7	2	N ₂ + O ₂ , OF ₂ , CO ₂ SO ₂ F ₂ , SOF ₂	regelmäßige Ex- plosionen, schwar- zer Überzug an Anode	1
O ₂ S(NH ₂) ₂ :HF 1:24	0,008	7	2	N ₂ + O ₂ , NF ₃ , OF ₂ SO ₂ F ₂ , N ₂ O, SO ₂ CO ₂		
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ :HF 1:53	0,014	7	3,5	N ₂ + O ₂ , OF ₂ SO ₂ F ₂ , CO ₂ SOF ₂	regelmäßige, hef- tige Explosionen außerhalb der Zelle	2
K ₂ S ₂ O ₈ :HF 1:67	0,014	7	3,5	N ₂ + O ₂ , OF ₂ SO ₂ F ₂ , SOF ₂ CO ₂ , SOF ₄ , COF ₂ SO ₂ , SiF ₄	heftige Explosi- onen nach 140 Ah	3
NH ₄ ClO ₄ :HF 1:58	0,07	6	2,5	N ₂ + O ₂ ClO ₃ F, Cl ₂ NF ₃ , OF ₂	Zelle ohne Tren- nung der Elektro- denräume	—
N ₄ S ₄ :HF 1:200	0,014	7	3,5	SF ₆ , NF ₃ , SF ₄ SO ₂ F ₂ , SOF ₂ SO ₂ , CO ₂	zahlreiche Explo- sionen, starke An- oden-Korrosion, brauner Nieder- schlag i. d. Zelle	4
OP(NH ₃) ₃ :HF:NaF 1:100:1	0,006	6	1,1	N ₂ + O ₂ , N ₂ O	regelmäßige Ex- plosionen	—
[NP(NH ₃) ₂] ₃ :HF 1:105	0,015	6	1,8	N ₂ , NF ₃	Explosionen	—

protolysierenden Fluorwasserstoff gebunden werden. Erst Verbindungen ohne jegliche Protonenakzeptoreigenschaften, wie die Fluoride SF₄, SF₆ und NF₃ sowie die Verbindungen SO₂F₂ und ClO₃F, entweichen aus der Lösung. Deshalb wohl wurden auch nie die Gase NOF, NO₂F und NHF₂ gefunden, obwohl sie in gewissen Reaktionen mit Sicherheit als Zwischenprodukte anzunehmen sind.

2. Bei der Elektrofluorierung sauerstoff-hältiger Verbindungen entsteht in fast allen Fällen zu Beginn der Elektrolysen Sauerstoff-difluorid in Mengen zwischen 38 und 64 Vol% der Anodengase. Die OF₂-Konzentration fällt im Verlaufe der Elektrolysen ab und geht gegen Null.

3. Bei der Elektrofluorierung stickstoff-hältiger Verbindungen entstehen hauptsächlich elementarer Stickstoff, Stickstoff-trifluorid und —

Tabelle 2. Elektrolysen in Kalium-dihydrogenfluoridschmelzen

Elektrolyt Molverhältnis	Anod. Strom- Dichte A/dm ²	V	A	Produkte	Bemerkung	Siehe auch Abb.
K ₂ SO ₄ :KF:HF 1:8:16	0,015	5,5	0,7	OF ₂ , SO ₂ F ₂ , SO ₂ , O ₂ SOF ₂		5
(NH ₄) ₂ SO ₄ :KF:HF 1:11:22	0,02	5,5	1,2	N ₂ + O ₂ , SO ₂ F ₂ SOF ₂ , NF ₃ , N ₂ O SF ₆ , SO ₂ , CO ₂	nach 25 Ah Explosion der Ausfrierfalle	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ :KF:HF 1:4:8	0,02	6	2	N ₂ + O ₂ , NF ₃ , N ₂ O SO ₂ F ₂ , OF ₂ , SOF ₄ SO ₂ , CO ₂	nach 55 Ah Explo- sionen und starke Polarisation	—
H ₂ SO ₃ NH ₂ :KF:HF 1:5:10	0,04	5	2	N ₂ + O ₂ , SO ₂ F ₂ NF ₃ , N ₂ O, OF ₂	ab 50 Ah knisternde Geräusche i. d. Zelle	6
O ₂ S(NH ₂) ₂ :KF:HF 1:16:32	0,03	5	1,5	N ₂ + O ₂ , NF ₃ SO ₂ F ₂ , N ₂ O OF ₂ , SO ₂		—
N ₄ S ₄ :KF:HF 1:19:38	0,09	5	2,4	SF ₄ , SF ₆ , NF ₃ SO ₂ F ₂ , N ₂ O	starke Korrosion an der Anode	7
S ₈ :KF:HF 1:8:16	0,05	5	2,4	SF ₄ , SF ₆ SO ₂ F ₂	starke Anoden- Korrosion, Bil- dung von K ₂ NiF ₆	8
S ₈ :KF:HF:H ₂ O 1:8:16:1	0,07	5	2,6	SO ₂ F ₂ , SOF ₂ SF ₆ , OF ₂	starke Korrosion an der Anode	9
S ₈ :NH ₄ F:HF 1:2:6	0,01	6	0,8	SO ₂ F ₂ , SOF ₂ , SF ₆ SF ₄ , NF ₃	häufige Explo- sionen (F ₂ ?)	10
Hg(CN) ₂ :KF:HF 1:4:8	0,02	6	2	sehr viele Produkte; identifiziert: NF ₃ , CF ₄ , C ₂ F ₆ , NF ₂ CF ₃ , (CN) ₂ , (CF ₃) ₂ NF, (CF ₃) ₂ NH	Bildung von K ₂ NiF ₆ und von Hg-Tröpfchen	—

— bei Gegenwart von Sauerstoff enthaltenden Verbindungen — Distickstoff-monooxyd. Außerdem ist in letzterem Falle die Bildung von Nitrylhypofluorit (O₂NOF) mit zunehmender Dauer der Elektrolysen sehr wahrscheinlich.

4. Schwefel enthaltende Ausgangsverbindungen werden zu Schwefel-tetra- und -hexafluorid fluoriert. Bei Vorliegen sauerstoff-hältiger Schwefelverbindungen entstehen Sulfurylfluorid und Thionylfluorid, oft neben geringen Mengen von SO₂. Gewöhnlich erscheinen diese Gase erst allmählich im Verlaufe der Elektrolyse, was verständlich ist, da ihre Bildung zweifellos über Zwischenprodukte verläuft.

5. Bei phosphor-hältigen Ausgangsverbindungen wurden Phosphoryl-trifluorid bzw. Phosphor-pentafluorid im Anodengas erwartet. Doch

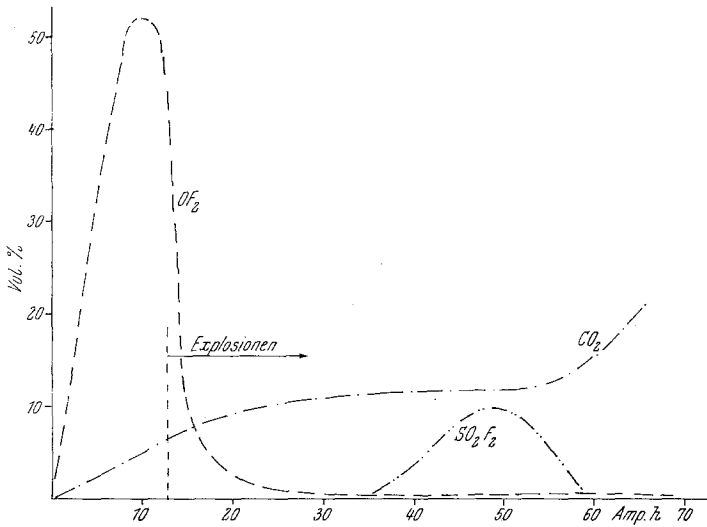


Abb. 1. Anoden-Gase; $(NH_4)_2SO_4$ in HF

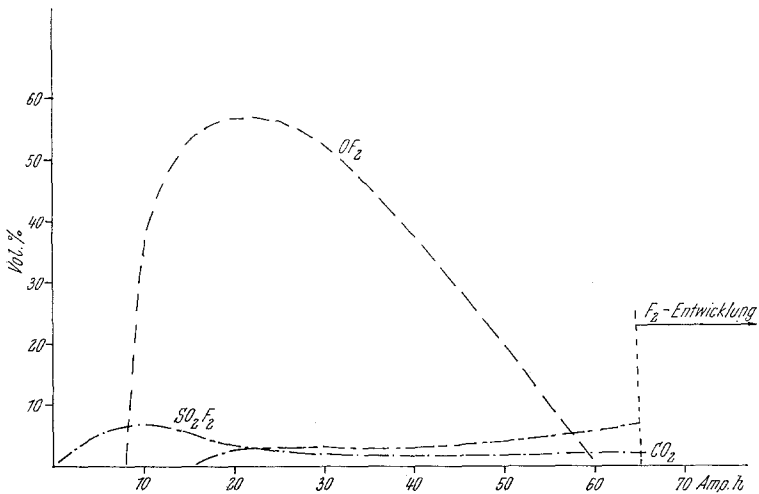


Abb. 2. Anoden-Gase; $(NH_4)_2S_2O_8$ in HF

wurden von uns diese Gase nicht gefunden, was aber möglicherweise auf apparative Mängel und eine unzureichende Analysenmethode zurückzuführen ist.

6. Das in manchen Elektrolysen gefundene Kohlendioxyd ist zweifellos auf einen Angriff auf das PVC-Rohr zurückzuführen, soweit es nicht auf eine Verunreinigung des verwendeten Fluorwasserstoffs zurückgeht.

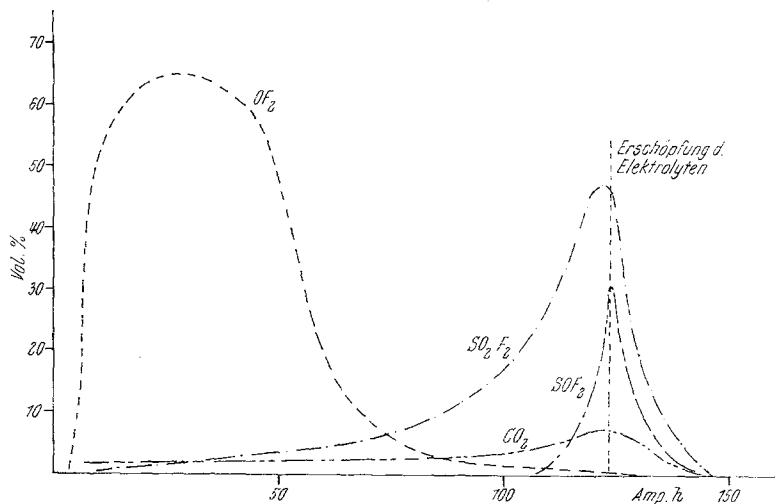


Abb. 3. Anoden-Gase; $K_2S_2O_8$ in HF

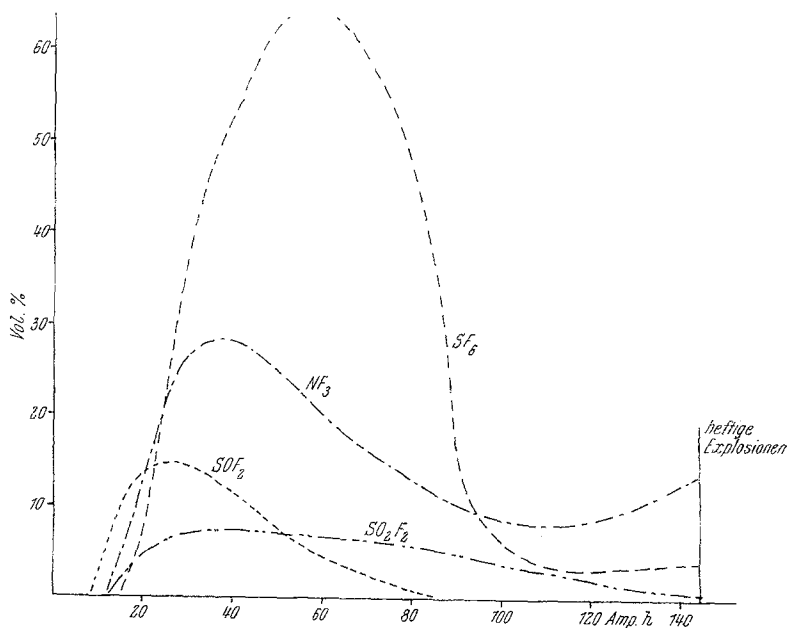


Abb. 4. Anoden-Gase; N_4S_4 in HF

7. Die Systeme Fluorwasserstoff und Kalium-hydrogenfluoridschmelze sind für wesentliche Momente der Elektrofluorierung sehr ähnlich, was

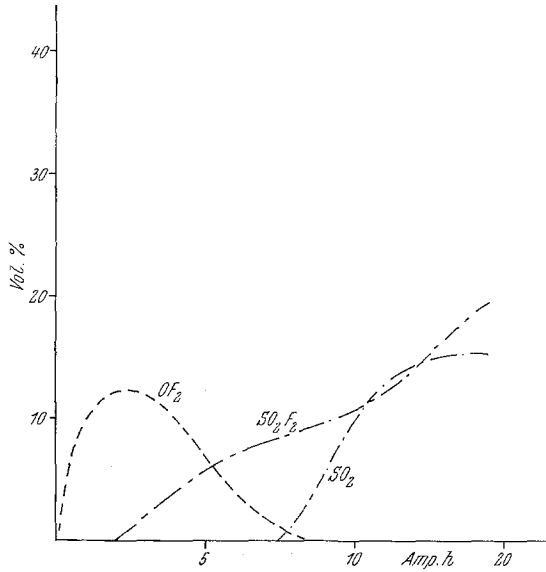


Abb. 5. Anoden-Gase; K_2SO_4 in $KF \cdot 2HF$ -Schmelze

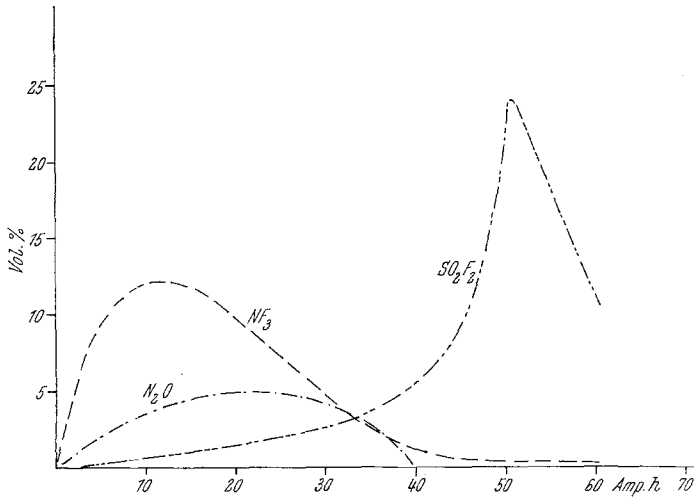


Abb. 6. Anoden-Gase; HSO_3NH_2 in $KF \cdot 2HF$ -Schmelze

durch die Vergleichbarkeit der relativen Mengen der hauptsächlichsten Elektrolyseprodukte in Hydrogenfluoridschmelzen und Fluorwasserstofflösungen als bewiesen erscheint.

8. Die Produkte der Elektrofluorierung von Schwefelstickstoff sind ähnlich denjenigen aus der Elektrolyse einer Suspension von elementarem Schwefel in Ammonium-hydrogenfluoridschmelzen. Offensichtlich wird

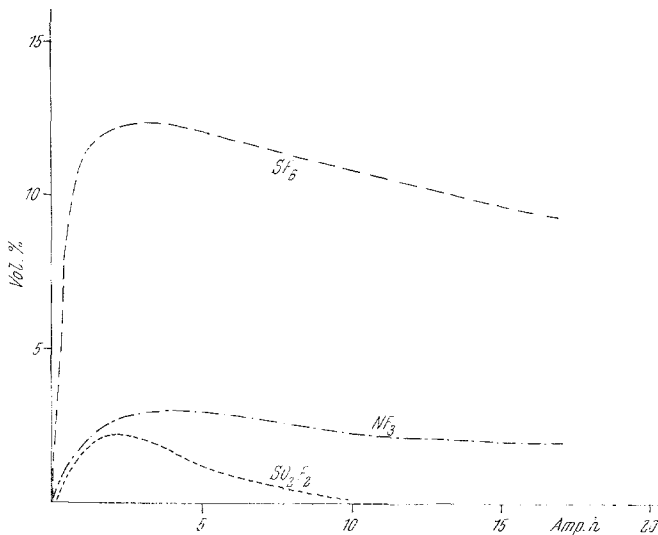


Abb. 7. Anoden-Gase; N_4S_4 in $KF \cdot 2HF$ -Schmelze

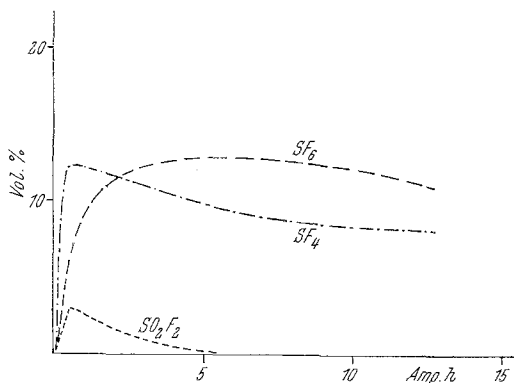


Abb. 8. Anoden-Gase; S_8 in $KF \cdot 2HF$ -Schmelze

der Schwefelstickstoff vollständig abgebaut, wobei keine stabilen gasförmigen Zwischenprodukte gebildet werden.

9. Der Literaturbericht¹ über die Bildung von Kohlenstoff-tetrafluorid und metallischem Quecksilber als Produkte der Elektrofluorierung

von Quecksilber(II)-cyanid ist sehr unvollständig, da diese Reaktion nach unseren Ergebnissen sehr komplexer Natur ist und eine Vielzahl von Substanzen gebildet wird.

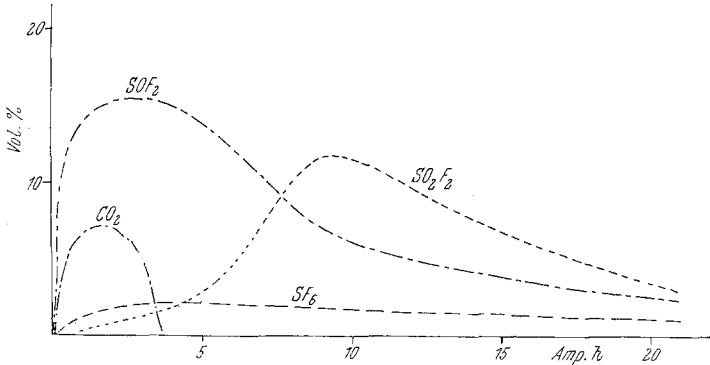


Abb. 9. Anoden-Gase; S_8 in $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ -Schmelzen ($+\text{H}_2\text{O}$)

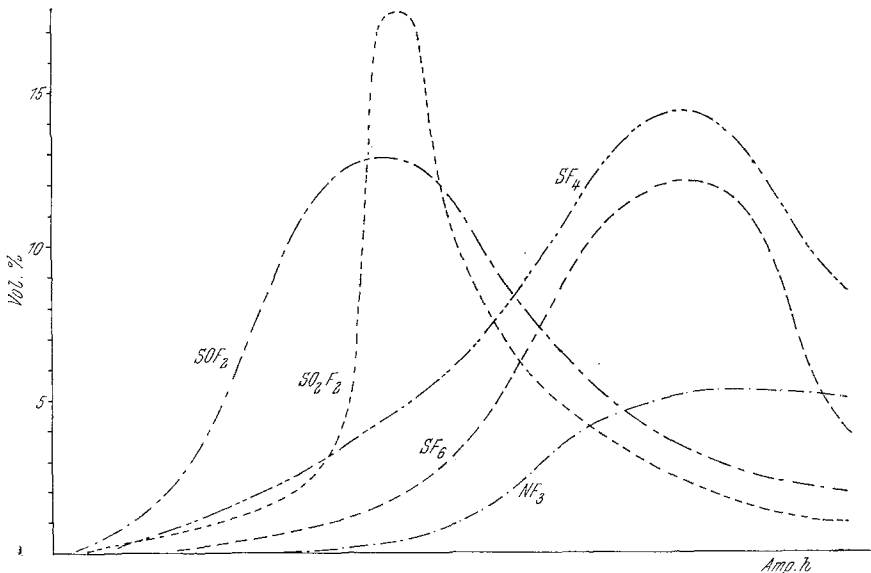


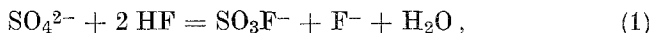
Abb. 10. Anoden-Gase; S_8 in $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3 \text{HF}$ -Schmelze

Diskussion

1. Die Bildung von Sauerstoff-difluorid

Die Leitfähigkeit von Lösungen in Fluorwasserstoff resultiert aus der Bildung von Ionen infolge von Protonenakzeptor-eigenschaften der mei-

sten Substanzen gegenüber Fluorwasserstoff⁸. Außerdem reagieren gewisse Verbindungen, wie z. B. Sulfate, mit Fluorwasserstoff unter Austausch eines Sauerstoffs gegen Fluor nach



wobei Wasser als zusätzlicher Elektrolyt gebildet wird.

Mit dieser Wasserbildung erklären sich die relativ hohen, anfänglichen Konzentrationen von Sauerstoff-difluorid (38—65%) bei den Elektrofluorierungen von Kalium- und Ammonium-sulfat und -peroxydisulfat sowie Sulfamid in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *A. Engelbrecht* und *E. Nachbaur*⁶, welche vergleichbare Ausbeuten von Sauerstoff-difluorid durch Elektrolyse wasserhaltigen Fluorwasserstoffs erhielten. Die Erschöpfung des Wassers ist mit einer starken Abnahme der OF_2 -Bildung begleitet, obwohl die weiter zunehmende Bildung von anderen sauerstoff-hältigen Substanzen wie Sulfurylfluorid, Thionylfluorid und Perchlorylfluorid die weitere Anwesenheit von gebundenem Sauerstoff im Elektrolyten beweist. Sauerstoff-difluorid scheint demnach hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, als Produkt der Elektrolyse von Wasser aufzutreten.

2. Explosive Verbindungen

Das Auftreten zahlreicher Explosionen sowohl innerhalb als auch außerhalb der Elektrolysiergefäße und vor allem in den Kondensationsfallen der Anodengase kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- a) Reaktion von elementarem Fluor mit kathodischem Wasserstoff,
- b) Zerfall von Verbindungen mit N—O—F-Bindungen,
- c) Zerfall von Verbindungen mit S—O—F-Bindungen,
- d) Bildung der explosiven Gase Difluoramin und Difluordiazin,
- e) Bildung von explosiven Peroxydgruppen wie S—O—O—S oder Ozon.

Die Gefahr auf Grund der kathodischen Wasserstoffabscheidung auszuschalten wurde angestrebt durch Trennung des Anoden- und Kathodenraumes.

Von den verschiedenen explosiven Verbindungen mit einer O—F-Bindung konnte nur das Nitrylhyppofluorit (O_2NOF) mit gewisser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, während die Bildung anderer O—F-Verbindungen nicht nachweisbar war. Dies schließt sie jedoch, wenn man an ihre extreme Reaktionsfähigkeit und den damit verbundenen schwierigen Nachweis denkt, nicht mit Sicherheit als Ursache mancher Explosionen

⁸ *K. Fredenhagen* und *G. Cadenbach*, *Z. Elektrochem.* **37**, 684 (1931).

aus. So halten wir die Bildung von Pentafluorsulfur-hypofluorit (F_5SOF) und der Verbindung FSO_2-OF , welche sich von der Fluorsulfonsäure ableitet, in der Elektrolyse von Kalium-peroxodisulfat auf Grund gewisser Anhaltspunkte durchaus für wahrscheinlich. Diese Verbindungen wurden von *Dudley* und *Cady*⁹ durch die Reaktion von Thionylfluorid mit Silberdifluorid oder durch Einwirkung von elementarem Fluor auf Schwefeltrioxyd dargestellt.

Trotz fortgesetzter Suche in den Infrarot-Spektren der Anodengase konnten die charakteristischen Banden von Difluorammin und Difluordiazin nicht gefunden werden, so daß wir die Bildung dieser Verbindungen in nennenswerten Mengen ausschließen können.

Obwohl die Bildung von Ozon bei Elektrolysen bei 0° C weitgehend parallel mit der Bildung von Sauerstoff-difluorid verläuft⁶, kann Ozon als Ursache der meisten Explosionen ausgeschlossen werden, da die Anodengase, um es gefahrlos zu entfernen, durch ein mit gekörntem Braunstein gefülltes Rohr geleitet wurden.

3. Reaktionsmechanismus

Die durchschnittliche Vielzahl der Reaktionsprodukte und deren unterschiedliche Mengen deuten eigentlich auf Reaktionen mit der Bildung und Kombination freier Radikale hin, wenn auch zumindest der Primärschritt in einer Elektrolyse naturgemäß ionisch sein muß. Möglicherweise kann man das simultane Ablaufen mehrere Entladungsvorgänge, die ja primär zu Radikalen führen, und deren sekundäre Rekombination als wahrscheinlichsten Vorgang annehmen. Damit würde man sehr gut erklären, daß z. B. die Elektrofluorierung von Quecksilber(II)-cyanid in Hydrogenfluoridschmelzen eine ähnliche Vielzahl von Produkten ergibt wie vergleichbare Fluorierungen von Cyaniden mit elementarem Fluor¹⁰ oder mit Silber-difluorid¹¹, über deren radikalischen Mechanismus wohl keinerlei Zweifel bestehen. Auch die Ähnlichkeit der Art und relativen Menge der Reaktionsprodukte zwischen der Elektrofluorierung von Schwefelstickstoff einerseits und einer Suspension elementaren Schwefels in Hydrogenfluoridschmelzen andererseits macht einen Mechanismus teils ionischer, teils radikalischer Natur sehr wahrscheinlich.

4. Anodenvorgänge

Sehr wenig Tatsachen sind aus der Literatur bekannt, welche die Anodenvorgänge bei Elektrofluorierungen mit Nickelanoden beleuchten.

⁹ *F. B. Dudley* und *G. A. Cady*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1553 (1956).

¹⁰ *O. Ruff* und *W. Giese*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 598 (1936).

¹¹ *H. J. Emeléus* und *G. H. Hurst*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 3267.

Vier Möglichkeiten werden als Primärschritte in der von uns erwähnten Zusammenfassung von *Burdon* und *Tatlow*¹ ausführlich diskutiert:

- a) Primäre Entladung des Fluor-ions und Bildung elementaren Fluors,
- b) Bildung von Nickel-tri- bzw. -tetrafluorid,
- c) Bildung eines reaktiven Komplexes zwischen Nickel-difluorid und Fluor,
- d) Bildung komplexer Nickelfluor-Anionen mit Wertigkeiten des Nickels größer als 2.

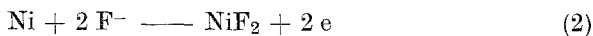
Hauptsächlich drei Beobachtungen bei unseren Versuchen machen die primäre Bildung von Nickeltri- bzw. -tetrafluorid und die sekundäre Reaktion zu davon abgeleiteten Nickelfluorid-Anionen, wie NiF_6^{2-} oder NiF_6^{3-} , plausibel.

Erstens wurde bei einigen Elektrolysen ein schwarzer, an der Anode fest haftender Überzug beobachtet, und zwar hauptsächlich an Stellen schlechter Elektrolytkonvektion. Obwohl wir nur feststellen konnten, daß sich dieser Überzug mit Wasser unter Nickel(II)-fluorid-abscheidung zersetzt, und obwohl bisher kein höher-wertiges Nickelfluorid beschrieben wurde, wäre die Bildung einer solchen Verbindung bei diesen relativ niederen Temperaturen durchaus möglich. Zweitens wurden beträchtliche Mengen von K_2NiF_6 ¹² in unseren erstarrten Elektrolyten von Kalium-hydrogenfluoridschmelzen gefunden. Drittens schließlich gibt es bei allen Elektrolysen eine relativ lange Induktionsperiode, wobei trotz Stromfluß und kathodischer Wasserstoffabscheidung keine Anodengase entweichen, obwohl deren Löslichkeit in Fluorwasserstoff und vor allem in Schmelzen sicher nur sehr gering ist.

Mit der Bildung anionischer Nickelfluorid-Komplexe dürfte die auch von anderen Autoren¹ gemachte Beobachtung im Zusammenhang stehen, daß bei hohen Konzentrationen von Alkalifluoriden in Fluorwasserstoff (zur Verbesserung der Leitfähigkeit) die Korrosion der Nickelanoden wesentlich verstärkt ist.

Wir stellen auf Grund aller dieser Beobachtungen folgenden Mechanismus für den Anodenvorgang zur Diskussion:

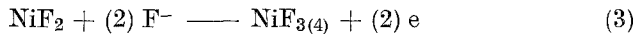
- a) Primärreaktion:



Passivierungsreaktion an der Nickeloberfläche.

¹² *W. Klemm* und *E. Huss*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **258**, 221 (1949); **308**, 179 (1961).

b) Induktionsperiode:



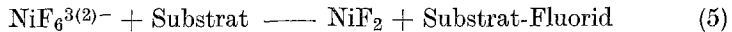
Anodische Oxydation und Bildung des schwarzen Überzuges.

c) Korrosion:



Nickel geht komplex in Lösung.

d) Nickel(II)-fluorid-Abscheidung:



Bildung des NiF_2 -Schlammes.

Sind demnach die Bedingungen für die Bildung löslicher Komplexe günstig, wie bei erhöhter Fluoridionen-Konzentration, so findet starke Korrosion statt, während im gegenteiligen Falle die Fluorierungsreaktion auf die Oberfläche der Anode beschränkt bleibt und praktisch keine Korrosion stattfindet. Bei Schmelzelektrolysen bewirkt die hohe Fluoridkonzentration eine besonders große Tendenz zur Komplexbildung, so daß es beim Abkühlen der Schmelzen zur Kristallisation der Komplexsalze kommt.

Experimenteller Teil

1. Elektrolysen in Fluorwasserstoff bei 0° C

Die allgemeine Anordnung der von uns verwendeten Apparatur ist in Abb. 11 skizziert. Die Elektrolysenzelle bestand aus einem Nickeltopf von 650 ml Inhalt, welcher als Anode gegen eine in der Mitte befindliche Nickelkathode geschaltet war. Der Gasraum wurde durch ein die Kathode konzentrisch umgebendes Hart-PVC-Rohr abgeteilt, wodurch die Vermischung der Anodengase mit dem kathodischen H_2 verhindert wurde. Ein Differentialmanometer erlaubte die genaue Kontrolle des Elektrolytniveaus in den beiden Elektrodenräumen. Die Anodengase wurden nach Passieren eines auf -20°C gehaltenen Kühlers durch ein HF-Adsorptionsrohr mit gekörntem NaF und ein Rohr mit MnO_2 zur Zersetzung des Ozons geleitet und entweder direkt analysiert oder in Kühlfallen kondensiert. Die Zelle war zusätzlich mit einem elektrischen Niveauanzeiger ausgestattet, um die Füllhöhe exakt bestimmen zu können. Der von uns verwendete Fluorwasserstoff war ein Produkt der Firma Bayer, Leverkusen, und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

2. Elektrolyse in Kalium-hydrogenfluoridschmelzen bei 80° C

Als Zelle wurde ein etwa 250 ml fassender V2A-Topf, welcher als Kathode geschaltet war, verwendet. Als Anode dienten zentral im Deckel isoliert befestigte Nickelbleche. Eine Trennung der Anodengase vom Wasserstoff wurde nicht durchgeführt, ebenso wurde im Hinblick auf den geringen

HF-Partialdruck der Schmelze (5 Torr bei 80°C) auf einen Rückflußkühler für HF verzichtet. Der Schmelzpunkt der reinen Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ liegt bei 72°C, so daß mit Sicherheit eine flüssige Phase gegeben war.

Der Elektrolyt wurde aus $\text{KF} \cdot \text{HF}$ von Riedel-de Haën A.G. (p. a.) durch Aufkondensieren der entsprechenden Menge Fluorwasserstoff hergestellt.

3. Stromquelle

Bei allen unseren Versuchen wurde pulsierender Gleichstrom aus einem Selen-Trockengleichrichter ohne Glättung verwendet.

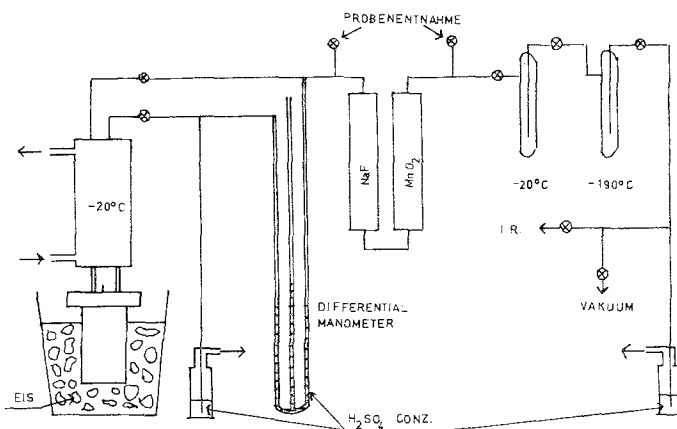


Abb. 11. Elektrolyse-Apparatur (0°C)

4. Analyse

Die Analyse der Anodengase erfolgte hauptsächlich auf gaschromatographischem Wege, worüber getrennt berichtet wird⁷. Die Probenahme erfolgte entweder mit Injektionsspritzen (0,1 bis 2 ml) oder mit Hilfe einer Gasschleife.

Zusätzlich wurden in vielen Fällen IR-Spektren der Gase aufgenommen, um weitere Informationen über die Natur der Gase zu bekommen.

Die sehr häufig auftretenden Explosionen beim Auskondensieren der Anodengase veranlaßten uns, die Gase direkt mit Injektionsspritzen zu entnehmen und während der viele Stunden und Tage andauernden Elektrolysen in mehr oder weniger kontinuierlichen Abständen zu analysieren. Daraus resultierten die Abb. 1 bis 10. Infolge geringer Änderungen der Leitfähigkeiten sind die darin angegebenen Amperestunden (Abszissen) mit einer Unsicherheit von etwa 10% belastet. Andererseits wurden die auf den Ordinaten eingetragenen Konzentrationsangaben der einzelnen Anodengasbestandteile durch die Auswertung der Gaschromatogramme gewonnen, wobei ebenfalls eine Unsicherheit etwa derselben Größenordnung eingegangen sein dürfte. Nicht mit derselben Genauigkeit bestimmbar waren die Gase O_2 und N_2 , welche in den Abb. nicht mit eingetragen wurden und welche den jeweiligen Rest der Anodengase ausmachen.

In Fällen *ohne* Elektrodenraum-Trennung (bei Schmelzelektrolysen) erhöhte sich der Anteil der nicht bestimmten Gase um den dabei anwesenden Wasserstoff. Daher sind die relativen Mengen der von der Anode stammenden Gase in solchen Fällen relativ niedrig.

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

Wir danken außerdem der Firma Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung des Fluorwasserstoffs und der Pennsalt Chemicals Corp. in Philadelphia (USA) für wiederholte materielle Unterstützung. Den Planseewerken in Reutte, Tirol, danken wir für die kostenlose Anfertigung einer Nickelzelle.