

ACETIL-FLUORID ELEKTROKÉMIAI FLUOROZÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA
VIZMENTES HIDROGÉN-FLUORIDBAN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

Boa János

Készült a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai

Kémiai Tanszékén

Szeged, 1978



TARTALOMJEGYZÉK

	old.
1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
3. CÉLKITÜZÉSEK	19
4. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK ÉS MÓDSZEREK	20
4.1. A készülék ismertetése	20
4.2. Elemi fluor meghatározása	22
4.3. Trifluor-acetil-fluorid meghatározása az elektród feletti gáztérben	24
4.4. A fluor meghatározása szerves vegyületekben	24
4.5. Acetil-fluorid előállítása	25
5. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS	27
5.1. Acetil-fluorid elektrokémiai fluorozása	27
5.2. A nikkell potenciodynamikus áram-potenciál görbéi	28
5.3. Gyűrűs korongelektróddal végzett kísérletek	29
5.4. Az elektródon képződött réteg spontán lebom- lását kísérő nyitottáramköri potenciál válto- zás tanulmányozása	31
5.5. A nikkelen képződött réteg tanulmányozása katódos lebontással	33
5.6. A mérési eredmények alapján az anódon uralkodó viszonyok jellemzésére javasolt modell	36
6. ÖSSZEFOGLALÁS	45
7. IRODALOMJEGYZÉK	47



BEVEZETÉS

Az elmúlt 30 évben az elektrokémiai kutatások egyik igen fontos területévé vált a szerves vegyületek elektrokémiai fluorozása. A fluort tartalmazó szerves vegyületek a vegyipar igen fontos intermedierei, végtermékei. Ezen vegyületek elektrokémiai úton történő előállítása azért is felkeltette az érdeklődést, mert az elektrokémiai átalakítások kényelmesen szabályozhatók és szelektív termék-előállítást tesznek lehetővé. A szerves vegyiparban alkalmazott hagyományos fluorozási eljárások, mint amilyen az elemi fluorral, kobalt(III)-fluoriddal végzett átalakítások nem mindig rendelkeznek ezekkel az előnyökkel, vagy az egyéb úton történő előállítások rendkívül körülményesek. A szabályozhatóság különösen nagy súlyt kap akkor, ha meggondoljuk, hogy pl. az elemi fluorral végzett fluorozáskor a reakció robbanás-szerű hevességgel megy végbe, amit a fluor gáz nitrogénnel való higitásával lehet fékezni.

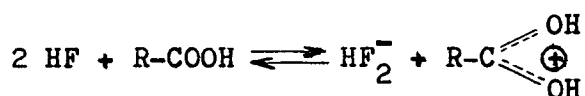
Az elektrokémiai fluorozást már régóta nagyipari méretekben végzik számos fejlett ipari országban. Kezdetben a hangsúly a fluorozott vegyületek előállítása volt, a folyamat mechanizmusát illetően kevés kísérleti adat található az irodalomban. Azok az elképzelések, amelyek a reakció magyarázatára vonatkozóan a különböző közleményekben megtalálhatók, meglehetősen ellentmondásosak.

A József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén 1977-ben kutatásokat kezdtünk az elektrokémiai fluorozás témakörében. Vizsgálataink elsődleges célja a folyamat sajátosságainak tanulmányozása. Ezen dolgozat a hidrogén-fluoridban történő elektrokémiai fluorozás területén eddig elért eredményeinket foglalja össze.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Vizmentes hidrogén-fluoridban számos szerves vegyület oldódik az elektromos áramot jól vezető oldatot képezve. Az ilyen oldatokat 5-8 V feszültséggel elektrolizálva a katódon hidrogén fejlődik, az anódon pedig a szerves anyag fluorozódik. A hidrogén-fluoridban nem oldódó szerves anyagok is fluorozhatók, ha a szerves anyag és a vezetővé tett hidrogén-fluorid szuszpenzióját elektrolizáljuk. Elsőként Lebau és Damiens számolt be elektrokémiai fluorozásról [1], akik szén anódot használva berillium(II)-fluorid és alkálifém-fluoridok olvadékát elektrolizálták, termékként szén-tetrafluoridot kaptak. Simons és munkatársai 1941-ben 0°C körüli hőmérsékleten, Ni anóddal teljesen fluorozott vegyületeket állítottak elő [2-6], eredményeiket azonban biztonsági okok miatt csak 1949-ben publikálhatták. Az 1949-ben megjelent első közlemények után a fluorozott vegyületek széles skáláját állították elő elektrokémiai módszerrel. E közleményeket Burdon és Tatlow foglalta össze 1969-ben [17].

A hidrogén-fluorid ideális oldószer elektrokémiai vizsgálatok céljára. Forráspontja $19,5^{\circ}\text{C}$, dielektromos állandója nagy, viszkozitása kicsi [7,8], mind szerves, mind szervetlen vegyületek jól oldódnak benne. Az etanol, acetón és ecetsav például erős elektrolitként viselkedik. Spektroszkópiái és egyéb módszerekkel megállapították, hogy az ecetsav a következő módon protonálódik [16]:



Szerkezeti anyagként a hidrogén-fluoridnak ellenálló műanyagok mint a teflon, polietilén, polipropilén, poli(klór-trifluor-etilén) használhatók. A fémek közül a platinát nem támadja meg, a réz, nikkel, magnézium és alumínium felületén védőréteget képez [18]. Az elektrokémiai fluorozások során anódként leggyakrabban nikkel, monel, szén és platina használatos. Hackerman és munkatársai 23 anyagot vizsgáltak meg annak eldöntésére, hogy használhatók-e vízmentes hidrogén-fluoridban anódként. Ezeket az anyagokat a következő három osztályba sorolták be:

- I. Sb, Bi, Cd, Mo, Ag, ZrB_2 , Tl, W,
pirolitikus szén, Ta
- II. Al, Cr, Co, Cu, Hastelloy-F, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr
- III. Pt, Ni, monel

Az első és második osztály anyagairól megállapították, hogy anódként nem használhatók, mert anódos hatásra vagy gyorsan korrodeálnak, vagy pedig felületükön egy nem vezető réteg képződik. A harmadik osztály anyagai kis, vagy mérsékelt sebességgel korrodeálnak és a felületükön az áramot vezető film jön létre, anódnak alkalmasak.

Az anódként legtöbbször használt nikkelt Hackerman és munkatársai behatóbb vizsgálatoknak vetették alá [19]. Meghatározták a fluorfejlődés potenciálját nikkel elektródon, amelyet

-20 °C-on $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{F}_2$ referenselektróddal szemben 2,62 V-nak találtak. Tanulmányozták a nikkelt anódos viselkedését folyékony hidrogén-fluoridban kis mennyiségű víz hozzáadása esetén: az anódosan polarizált nikkelen nyomnyi mennyiségű víz hatására egy passzív film alakul ki. Tiszta hidrogén-fluoridban az elektród felületén porózus nikkelt(II)-fluorid réteg képződik. A réteg a fluorfejlődés potenciáljánál nagy mennyiségű fluort adszorbeál, amely még vákuum és melegítés hatására is kötve marad.

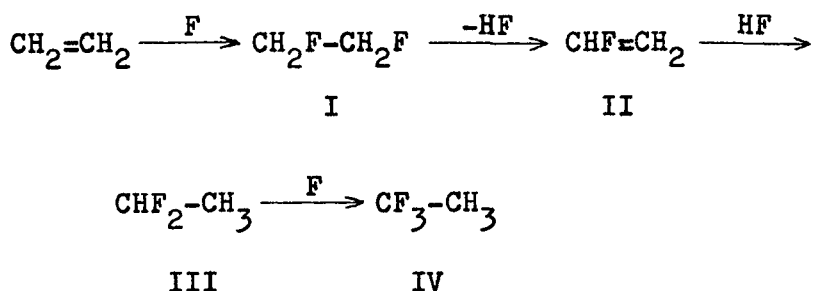
Az elektroliziseknél katódként nikkelt, vasat, rézet és platínát használtak.

Az elektrokémiai fluorozásokat folyékony hidrogén-fluoridban általában 5-8 V cellafeszültséggel és 0,0008-0,02 A/cm^2 áramsűrűséggel -10 és +25 °C közötti hőmérséklet tartományban, illetve alkálifém-fluoridot és hidrogén-fluoridot tartalmazó olvadékokban 80 °C körüli hőmérsékleten végezték, referenselektrod használata nélkül. Az utóbbi időben az elektrokémiai fluorozás folyamatának tanulmányozásáról beszámoló cikkekben már Pt/H_2 , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{F}_2$ [12], Cu/CuF_2 [14], Pd/H_2 [13] referenselektrodokat alkalmaztak.

A főbb vegyületcsoportok elektrokémiai fluorozását az alábbi példák szemléltetik:

A szénhidrogének és halogéntartalmú szénhidrogének elektrokémiai fluorozását vizsgálták Nagase és munkatársai [9,10,11]. Nikkelt elektródon parciálisan fluorozott metán származékok előállításakor a metánt az elektród felületének közelében buboré-

koltatták keresztül az oldaton. 2,2 A/dm² áramsűrűséggel elektrolizálva 32-49 %-os konverziót és 33-48 %-os áramhatásfokot értek el. A termék a következő vegyületeket tartalmazta: CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F. Tanulmányozták etilén és etán [10], valamint klórmétán, klór-difluor-métán és diklór-fluor-métán elektrokémiai fluorozását. Az etilén fluorozásának termékei között jelentős mennyiségben 1,1-difluor-etánt és 1,1,1-trifluor-etánt találtak. E két anyag képződésére a következő reakcióutat feltelezték:



Az etilénből a fluorozás hatására az I. instabil vegyület keletkezik, amelyből a reakció körülményei között egy mol hidrogén-fluorid kilépésével a II. vegyület keletkezik. Erre a Markovnyikov szabálynak megfelelően hidrogén-fluorid addicionálódik 1,1-difluor-etánt eredményezve. Az 1,1-difluor-etán a további fluorozás folyamán 1,1,1-trifluor-etánná alakul át.

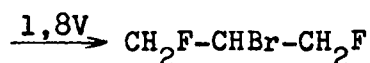
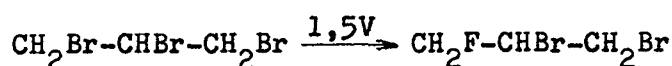
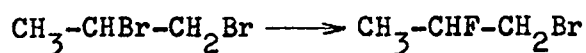
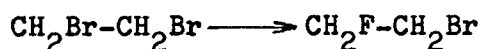
Dunning és munkatársai [27] pórusos szén elektródon keresztül vezették a fluorozandó gázt a cellába. A metán elektrokémiai fluorozása során KF·2HF olvadékban 74-76 °C-on 0,1 A/cm² áramsűrűséggel a következő termékeloszlást kapták:

CFH₃ 68,2 % , CF₂H₂ 14,2 % , CF₃H 6,7 % , CF₄ 10,9 % .

Thiebault és munkatársai [43] vizmentes hidrogén-fluoridban



Pt-elektrodon a fluorfejlődés potenciálja alatt alifás láncon lévő bróm fluorral való helyettesítését vizsgálták a következő vegyületeknél:



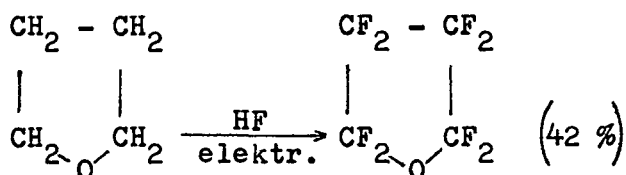
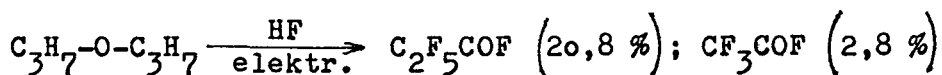
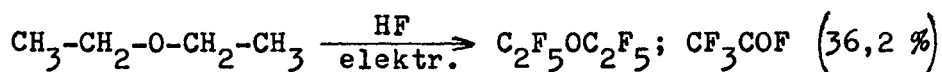
Arra a megállapításra jutottak, hogy a brómnak fluorral való helyettesítése a vizsgált brómvegyületekben nem könnyen végbemenő folyamat.

Primer és szekunder aminok fluorozaása $-\text{NF}_2$ és $>\text{NF}$ funkciós csoportot tartalmazó perfluorozott származékokat eredményez. A terciér-aminok szintén perfluorozódnak. A heterociklusos aromás aminok elektrokémiai fluorozaása, például a piridiné, a megfelelő telített perfluorozott vegyületeket szolgáltatja. Chang és munkatársai n-propil-, dietil-, trietil-amin, karbamid és 1,1-dimetil-karbamid elektrokémiai fluorozaását vizsgálták hidrogén-fluoridban nikkel elektrodon [26,28].

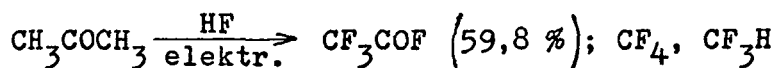
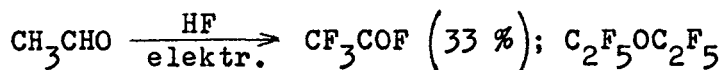
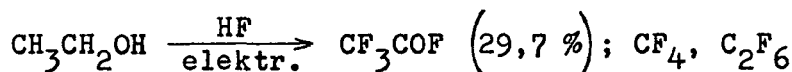
A karbamid elektrokémiai fluorozaása során a főbb termékek NF_3 , N_2 , COF_2 és CO_2 voltak, kis mennyiségben CF_4 , N_2O és N_2F_2 szintén található a termékek között.

A legtöbb éter az elektrokémiai fluorozaás során a megfelelő perfluorozott éterszármazékká alakul át. A reakcióban

jelentős mennyiségben képződik perfluorozott karbonsav-fluorid is [18].

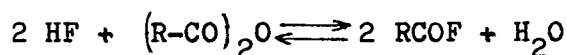
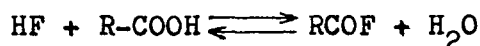


Az alkoholok, aldehidek és ketonok elektrokémiai fluorozásával a kiindulási anyagnak megfelelő fluorozott vegyületek nem állíthatók elő, a termék fluorozott sav-fluoridokból, fluor-szénhidrogénekből és fluorozott éterekből áll [18,5,3,24]:

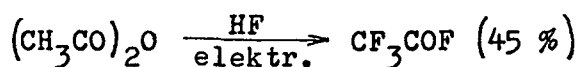
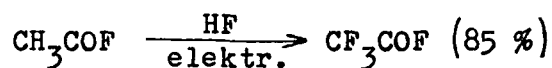
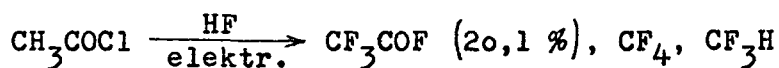
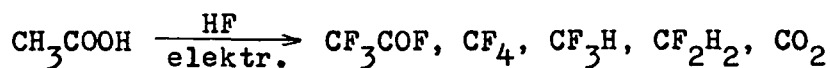


Az etilalkoholból történő trifluor-acetil-fluorid képződésről feltételezték, hogy a folyamat az alkohol α szénatomján lévő hidrogénatom helyettesítésével indul, ezt hidrogén-fluorid kihasadása követi, majd átrendeződés után a folyamat teljes fluorozással zárul. E fluorozási folyamatoknál Ni-anódot használtak.

A karbonsavak, karbonsavhalogenidek és karbonsavanhidridek elektrokémiai fluorozásával előállítható termékeknek nagy ipari jelentőségük van [46], különösen jelentős a trifluor-ecetsav. A karbonsavakat, karbonsavanhidrideket hidrogén-fluoridban oldva azok lassan sav-fluoridokká alakulnak át:

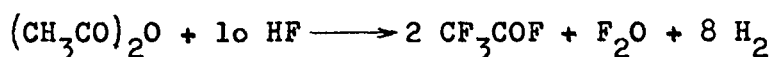


A fenti egyensúlyra vezető reakciók eredményeként víz kerül az elektrolitba, ennek következményeként a fenti anyagok elektrolizisekor az anódon F_2O képződik, amely összegyűlve robbanást okozhat. Teljesen fluorozott karbonsavakat a legnagyobb kitermeléssel a megfelelő sav-fluoridokból lehet előállítani. Ezt a tapasztalatot jól példázza trifluor-acetil-fluorid előállítása ecetsavból, acetil-kloridból, acetil-fluoridból és ecetsavanhidridből [18]:



Simonsnak és munkatársainak [3] az első kísérleteikben az ecetsav és az acetil-fluorid fluorozásakor a nem megfelelő reakció körülmények miatt nem sikerült trifluor-acetil-fluoridot elő-

állítani, propionsavból azonban egyéb termékek mellett teljesen fluorozott propionil-fluoridot kaptak. A trifluor-acetil-fluoridot elektrokémiai módszerrel már ipari méretekben gyártják, több eljárást szabadalmaztattak előállítására [22,23,36]. Egy 1977-ben szabadalmaztatott eljárás szerint [23] az acetil-fluorid fluorozásával kapott termékelegyet, amely kis mennyiségben COF_2 -t és HF-ot tartalmaz, ecetsavanhidridet tartalmazó ecetsavoldaton buborékoltatják keresztül. A trifluor-acetil-fluorid és az ecetsav közti reakció eredménye trifluor-ecetsav és acetil-fluorid, ez utóbbit a berendezésben cirkuláltatják. Az ecetsavban oldott ecetsavanhidrid a COF_2 és HF eltávolítására szolgál. Kauck és Diesslin [20] perfluorozott karbonsavak homológ sorát állította elő és vizsgálta fizikai és kémiai tulajdonságait. Ni-elektróddal 5,2 V feszültségen 50 A-rel dolgoztak. A termék képződésére a következő egyenletet állították fel:



Buhtiarov és munkatársai ecetsavban KHF_2 -t oldottak fel, és ezt az elektrolitot nikkel anóddal 8-15 V feszültséggel és $0,0125 \text{ A/cm}^2$ áramsűrűséggel elektrolizálták. A gáz alakú termékek között a következő vegyületeket azonosították: CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , CO_2 és C_2H_6 . Az elektrolitban igen kis mennyiségben CF_3COOH -t és CHF_2COOH -t mutattak ki [21].

A perfluorozott karbonsavakhoz hasonlóan igen nagy ipari jelentősége van a fluorozott szulfonsavaknak [29,30,46]. Gramstad és Haszeldine [31,32] behatóan tanulmányozta alkil-

-szulfonsav-haloidok elektrokémiai fluorozását. Az alkil-szulfonsav-haloidokat fluorozva a legjobb hatásfokkal a metilszulfonsav-fluorid fluorozása megy végbe (96 %), a hatásfok a szénlánc növekedésével csökken.

Gramstad és Haszeldine a fő hangsúlyt a fluorozott alkil-szulfonsav-fluoridok előállítására és azok fizikai, kémiai tulajdonságainak megállapítására helyezte. Kuhn és Clark [13] a fluor fejlődést és az elektrokémiai fluorozást tanulmányozta nikkel anódon vizmentes hidrogén-fluoridban, modellként a metánszulfonsav-fluorid perfluorozása szolgált. Kísérleteikben forgó korong-elektróddal dolgoztak. Tanulmányozták az elektród felületén kialakuló réteget, az anódos film növekedését, az anódos potenciál hatását a réteg redukciójához szükséges töltésre, viz hatását a rétegre.

Számos elektrokémiai fluorozást végeztek szervesetlen sók olvadékának elektrolízisével. Lebau és Damien [1] valamint Dunning és munkatársainak [27] munkáját említettem már. Az olvadékban végrehajtott fluorozás során anódként szenet használtak. A szén anódon végbemenő fluor fejlődés kinetikáját Arvia és munkatársai [45] tanulmányozták.

Spears és Hackerman [39] NH_4HF_2 elektrolízisét tanulmányozta vizmentes hidrogén-fluoridban monel anódon, termékként N_2F_2 -t kaptak.

Az 1960-as évekre mind laboratóriumban, mind az iparban nagyon sok fluorozott szerves vegyületet állítottak elő elektrokémiai úton. A hangsúly ipari jelentőségük miatt előállításukon volt, a folyamat mechanizmusával nem nagyon foglalkoztak, vagy

legalábbis azt csupán a termékelszálásra alapozták. Az 1960-as évektől kezdve egyre nagyobb intenzitással folyik az elektrokémiai fluorozás folyamatának tanulmányozása az elektrokémiában használt módszerekkel. Az ezen időszakig előállított vegyületek csoportosítását és a feltételezett mechanizmusokat Burdon és Tatlow közleménye tartalmazza [17].

Az elektrokémiai úton előállított fluorozott vegyületek nagy többségét cseppfolyós hidrogén-fluoridban végzett fluorozással állítják elő, ezen folyamatokat általában a következők jellemzik [30]:

- 1./ A folyamatokat alacsony hőmérsékleten (-10 -tól $+25$ °C-ig) végezték, jellemzőjük a funkciós csoportok, mint például $-COF$ megőrzése, ellentétben a magasabb hőmérsékleten végrehajtott közvetlen fluorozásokkal.
- 2./ Az elektródon nincs szabad fluor fejlődés a reakció alatt.
- 3./ A folyamatok lassúak és az alkalmazott áramsűrűség kisebb az egyéb elektrokémiai folyamatoknál mért értékeknél.
- 4./ Új anód használata esetén indukciós periódus jelentkezik, és ez alatt az időszak alatt még alacsony potenciálokon is kimutatták a fluor fejlődését.

Az elektrokémiai fluorozási folyamat értelmezésére az irodalomban számos elképzelést alakítottak ki, ezeket a feltételezett

mechanizmusokat a következő csoportokba sorolhatjuk be
[17,18,30]:

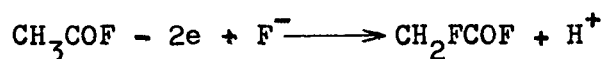
- 1./ - Az anódon képződő elemi fluor reagál a szerves vegyülettel.
- 2./ - A szerves anyagból az anódnál szerves kation keletkezik, majd ez a kation a F^- ionokkal reagál.
- 3./ - Az elektród felületén képződött NiF_3 és NiF_4 reagál a szerves anyaggal.
- 4./ - Az elektród felületén képződött nikkel-fluorid komplexek játszanak szerepet a folyamatban.
- 5./ - Az anód felületén képződő NiF_2 réteg és a rajta adszorbeált fluor játszik szerepet a fluorozásban, valószínű, hogy a szerves anyag is adszorbeálódik a rétegen.
- 6./ - A szerves anyag disszociatív kemisorpciót szenved, majd ezt a F^- ionokkal való reakció és további elektronátmenet követi.
- 7./ - Szabad gyökök révén az u.n. "zippzár"-mechanizmus szerint történik.

Az anódon képződött fluor és a szerves anyag közötti reakcióhoz meg kell jegyezni, hogy új nikkel anódnál úgynevezett indukciós periódust figyeltek meg. Fluorfejlődést csak az indukciós periódus alatt tapasztaltak, ami a periódus után megszűnt.

Schmidt és Meinert [33] a másodikként feltüntetett elképzeléssel magyarázta a platina anódon acetonitrilben végzett elektrokémiai fluorozásokat. A kísérleteket a fluorfejlődés alatti, de a szerves anyag elektrokémiai oxidációjához elég magas poten-

ciálokon végezték. Termékként részlegesen fluorozott vegyületek képződtek, 1,1-difenil-etilénből, ciklohexénből és jódbenzólból 6 V cellafeszültséggel és 3-50 mA/cm² áramsűrűséggel 1,2-difluor-1,1-difenil-etánt, 1,2-difluor-hexánt és feniljodid-fluoridot kaptak.

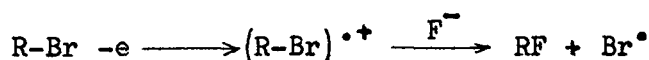
Szeruskin és munkatársai [47,48] CH₃COF elektrokémiai fluorozását vizsgálták hidrogén-fluoridban nikkel anódon galvanosztatisztikus és potenciodynamikus módszerrel. A galvanosztatisztikus görbéken 0,7 V és 1,1 V között észlelt diffúziós lépcsőt a fluorozás köztitermékének tulajdonították. Lehetséges mechanizmusként a következőt állították fel:



A CH₂FCOF analóg módon alakul át CF₂HCOF-é, majd ez utóbbiból a CF₃COF képződik.

Thiebault és munkatársai [43] szerves vegyületek hidrogén-fluoridban végzett szelektív fluorozásáról számoltak be. Mivel a szokásos potenciálokon végrehajtott fluorozások teljesen fluorozott termékeket eredményeznek, ezért 0,5 V és 1,8 V közötti potenciáltartományban végezték kísérleteiket. Cu/CuF₂ referens elektróddal szemben, továbbá nikkel helyett platina elektródot használtak anódnak. Az alkalmazott potenciáltartomány karbonium ionok képződésének felel meg a vizsgált szerves anyagból, de nem elég magas ahhoz, hogy az anódon fluor fejlődjön, vagy fluor-platina komplexek képződjenek. A potenciál ilyen megválasztásával az elektrokémiai fluorozás a fluorid ionok és az anódosan előállított kationok közötti reakció révén megy végbe. Brómnak

alifás láncon fluorral történő helyettesítése a következőképpen játszódik le:



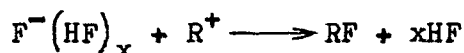
A $\text{Br}^\cdot$ gyök vagy gyorsan dimerizálódik, vagy pedig egy nem halogénezett szénatomot támad meg. Megállapították, hogy a bróm fluorral való helyettesítése nehezen végbemenő folyamat.

Huba és munkatársai [44] karbokationok képződését és szerepüket vizsgálta a hidrogén-fluoridban végzett fluorozásokban. A kísérletekhez olyan cellát készítettek, amelynek anód és katódterét egymástól Nafion-kationcserélő membránnal választották el. Ez a membrán hidrogén-fluoriddal szemben eléggé ellenálló. Az anódtérben előállított karbokationok az elektromos erőter hatására a membránon keresztül a katódtérbe vándoroltak, és ott alkalmas nukleofil reagensekkel reagáltatták őket. A vizsgálatokat forgó korongelektróddal végezték, referenselektrodként $\text{Pd-Ag}(25\ \%) / \text{H}_2$ elektródot használtak. Fluorozott termékként az anódon polimerek képződtek. Megállapították, hogy a fluorozás megtörténte előtt a következő két folyamat mehet végbe:

- 1./ a szerves molekulák ionizációja,
- 2./ a szerves molekulák polimerizációja és felbomlása.

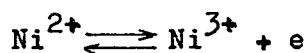
A két folyamat mértéke a körülményektől és a szerves anyagok típusától függ. A legtöbb anyag a fluorozás potenciáljának elérése előtt oxidációt és egyéb változást szenved. Mivel az oldatfázisban kevés kis molekulásúlyú fluorozott terméket találtak, arra a következtetésre jutottak, hogy a karbokationok és fluorid

ionok elektrolízis alatti bősége ellenére az ionos mechanizmus szerinti reakció bekövetkezése nem kellően alátámasztott. A



folyamatot a szolvatált F^- ionok stabilitása miatt energetikailag kedvezőtlennek ítélték meg.

Az anódon képződő nikkell(II)-fluorid felveti annak lehetőségét, hogy a harmadikként feltüntetett séma lehetséges, de bizonyított, hogy a

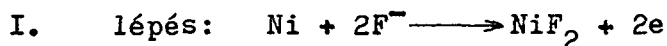


folyamat a fluorfejlődésnél pozitívabb potenciálnál játszódik le. Ez az elképzelés a fluorozás mechanizmusára nem fogadható el [18].

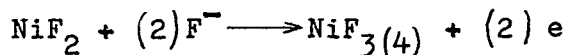
A K_3NiF_6 és K_2NiF_6 komplexek képződéséhez szükséges oxidációs potenciál kisebb, mint ami a fluorfejlődéshez szükséges. Stein és munkatársai [37] K_3NiF_6 és K_2NiF_6 komplexek, valamint hidrogén-fluoridban oldott K_2NiF_6 látható és UV abszorpciós spektrumát tanulmányozták. Nikkel elektródon előállították ezt a két komplexet, és elvégezték a K_2NiF_6 redukcióját, melynek eredményeként kálium-hexafluoro-nikkellát(II) és kálium-hexafluoro-nikkellát(III) vegyületeket kaptak. E folyamatokat az abszorpciós spektrumok felvételével bizonyították. Arra a következtetésre jutottak, hogy ezek a komplexek a fluorozási folyamatok intermedierei.

Engelbrech és munkatársai [18,38] KF-HF olvadék elektrolízisének tanulmányozása során K_2NiF_6 képződését figyelték meg.

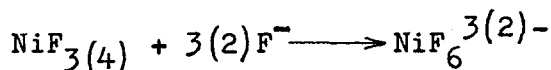
A viszonylag hosszú indukciós periódus alatt az anódnál gázfeloldást nem tapasztaltak. A következő mechanizmust állították fel:



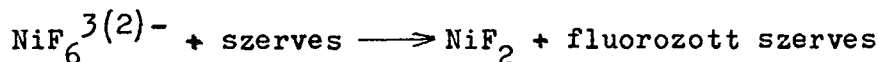
II. indukciós periódus; az anódon fekete bevonat képződik:



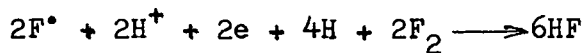
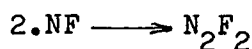
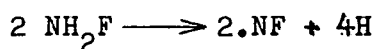
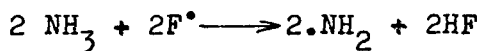
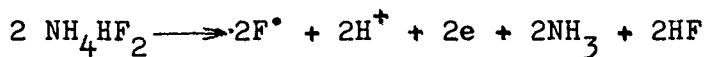
III. korrózió; a nikkelt mint komplex oldódik:



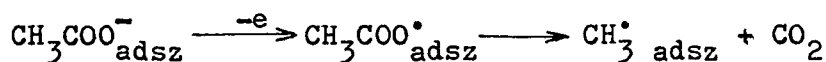
IV. fluorozás:



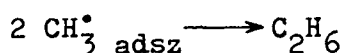
Spears és Hackerman [39] az NH_4HF_2 elektrolízisét tanulmányozta vízmentes hidrogén-fluoridban monelen. A kísérletek alapján arra a megállapításra jutottak, hogy az elektrokémiai fluorozás során az elektród felületén lévő NiF_2 vagy/és CuF_2 rétegen adszorbeált $\text{F}^\bullet$ a fluorozó ágens. Az NH_4HF_2 elektrokémiai fluorozása a következőképpen megy végbe:



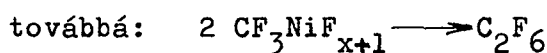
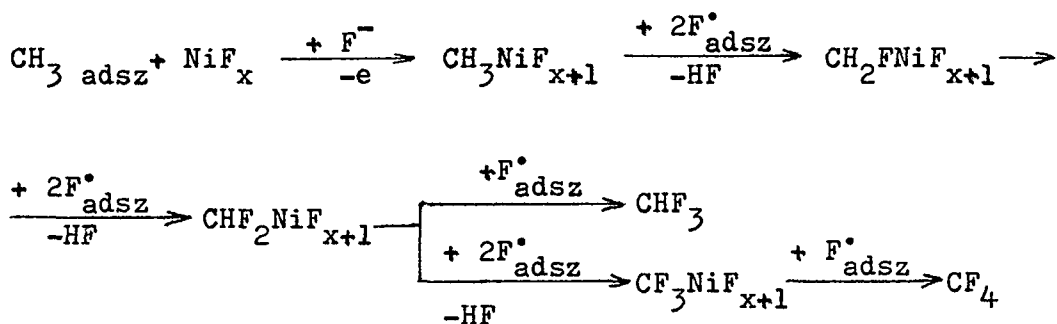
Buhtiarov és munkatársai [21] az ecetsavban oldott KHF_2 elektrolizisekor feltételezték, hogy a fluorozás a NiF_2 rétegen adszorbeált fluor részvételével megy végbe, és az ecetsav is adszorbeálódik az elektród felületén. E mechanizmus szerint az adszorbeált acetátionból elektronátmenet és dekarboxileződés révén $\text{CH}_3^\bullet$ gyök és CO_2 keletkezik:



A termékben megjelenő C_2H_6 a $\text{CH}_3^\bullet$ gyökök dimerizációs reakciójának eredménye:

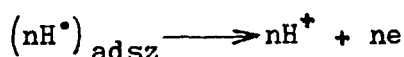


Az adszorbeált $\text{CH}_3^\bullet$ gyökök a nikkell(II)-fluoriddal és az azon adszorbeált $\text{F}^\bullet$ gyökökkel kerülnek kölcsönhatásba:



Kokhanov és Perkova [18,40] a benzolnak hidrogén-fluoridban nikkell anódon végzett elektrokémiai tanulmányozása során rámutattak arra, hogy a benzol elektrooxidációja más szerves anyagokkal összehasonlítva alacsony potenciálokon nagyon gyorsan végbemegy. Termékként egy $\text{C}_3\text{H}_{20}\text{F}$ tapasztalati képletű polimert

kaptak. Mivel a polimer összetétele olyan, hogy a benzol dehidrogéneződése végbemehetett, ezért egy disszociatív kemisorpciót feltételező mechanizmussal magyarázták a folyamatot. A kiindulási anyagok az adszorbeált $(C_6H_6-n^\bullet)_{adsz}$ és $(nH^\bullet)_{adsz}$ gyökök. Mivel a szerves gyök polimerizációs reakcióba lép, az anód-folyamat a következő:



Cauquis és munkatársai [42] modellként alkil-szulfonsav-fluoridokat választottak a fluorozási folyamat tanulmányozására. Anódként nikkelt, katódként platinát használtak, a referencelektród a Cu/CuF_2 elektród volt. 0 és 10 V közötti potenciáltartományt vizsgáltak voltametriás és tenzametriás módszerrel. NaF hozzáadására a voltametriás görbéken a fluorid-ionok oxidációs csúcsának csökkenését figyelték meg. A tenzametriás görbéken szerves anyag hozzáadása esetén bekövetkező áram csökkenésből, az elektród felületén történő adszorpcióra következtettek.

A felsorolt mechanizmusok alapján megállapítható, hogy az elektrokémiai fluorozás értelmezésére még nem alakult ki egységes elképzelés. Az előzőekben említett mechanizmusok közül a leginkább megalapozottak a következők:

1. a szerves kation és fluorid-ionok közötti,
2. a nikkel-fluor komplexein keresztül végbemenő és
3. a nikkel (II)-fluorid rétegen adszorbeált fluorral lejátszódó reakciók feltételezhetők.

3. CÉLKITÜZÉSEK

Az irodalom áttanulmányozása után munkánk céljául a következőket határoztuk meg:

1. Megtervezünk és megépítünk cseppfolyós hidrogén-fluoridban történő elektrokémiai fluorozás tanulmányozására alkalmas készüléket a biztonsági előírások betartásával.
2. Analitikai módszert dolgozunk ki szerves vegyületek fluor-tartalmának és elemi fluor meghatározására.
3. Nikkel anódon meghatározzuk az acetyl-fluorid fluorozás során a konverziót és az áram hatásfokát.
4. Gyűrűs forgó korongelektróddal vizsgáljuk a fluorozás folyamatában szerepet játszó specieseket.
5. Tanulmányozzuk a nikkel anód felületén képződő réteg spontán végbemenő változását alapoldatban és acetyl-fluorid jelenlétében.
6. Tanulmányozzuk a nikkel anód felületén képződő réteg katódos lebontása során végbemenő változásokat alapoldatban és acetyl-fluorid jelenlétében.

4. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK ÉS MÓDSZEREK

4.1. A készülék ismertetése

Méréseinkhez az 1. ábrán látható készüléket építettük meg. A hidrogén-fluorid 40 literes acél palackból 1,5 m hosszú és 10 mm átmérőjű vörösréz csövön lévő nagynyomású tűszelepen (1) keresztül jut a cellába (2). A tűszelep és a cella közötti 6 mm külső és 4 mm belső átmérőjű vörösréz csövön található a nagytisztaságú nitrogén bevezetésére szolgáló oldalág (7). A cellát hűtőspirál segítségével (4) 0 °C-ra hűtött termosztáló edényben helyeztük el (3). A cellából a gázzal távozó hidrogén-fluorid -15 °C-ra hűtött hűtőben (5) cseppfolyósodik és folyik vissza a cellába. A gázban maradt hidrogén-fluorid nyomokat a 40 cm hosszú és 4 cm belső átmérőjű vörösréz csőben (6) nikkel tálcán lévő izcitott nátrium-fluorid adszorbeálja. Ezután a gáz négy tagból álló gázmosóba kerül, melyek közül az elsőben lévő Na_2SO_3 oldat a F_2O -t abszorbeálja, a többi három tag Na_2CO_3 oldatot tartalmaz.

A hűtés megoldására egy 10 l-es laboratóriumi termosztátot 600 kcal/óra teljesítményű hűtőagregáttal építettünk egybe. A termosztátban -15 °C-ra hűtött glikolos oldatot használtuk a termosztáló edény és a hűtőspirál hűtésére.

A cellát kaloriméterbomba felhasználásával készítettük, a bombatest egyben a katód is volt. A gázok be- és elvezetésére szolgáló csatlakozást, a munkaelektrodát, a referenselektrodát

és az elektrolit térfogatának mérésére szolgáló szintjelzőt teflonból készült tetőn helyeztük el. Preparatív célokra a 2. ábrán látható 120 cm^2 geometriai felületű nikkel elektróddal készült cellát használtuk. A terméket a gázmosókból a következő módszerrel nyertük ki. A trifluor-acetil-fluorid a gázmosókban lévő oldattal reagálva nátrium-trifluor-acetátot ad, amit az oldat bepárlásával kapott sókból etanollal kiextraháltunk.

Az elektrokémiai fluorozás tanulmányozására a 3. ábrán bemutatott gyűrűs forgó korongelektróddal készült cellát használtuk. A gyűrűs forgó korongelektródon a nikkel korongot vele koncentrikus, saválló acélból készült gyűrű veszi körül, amelyet a korongtól egy vékony teflon szigetelő réteg választ el. A korong átmérője 5 mm, a gyűrű belső átmérője 5,6 mm, külső átmérője pedig 7 mm. A két elektród külön-külön polarizálható, a vizsgált elektrokémiai folyamat a korongon játszódik le. A korongon képződő köztitermékek és végtermékek a gyűrűre jutva ott oxidálhatók vagy redukálhatók. Méréseink során platinázott gyűrűt használtunk. Először a saválló acélra rézbevonatot vittünk fel, majd arra ezüstöt. Az ezüsttel bevont gyűrűt platináztuk [64]. A galvanizálás eredményeként fényes, jól tapadó bevonatot kaptunk, amely a tapasztalatok alapján cseppfolyós hidrogén-fluoridban 2000 mV felett gyorsan leoldódott. A gyűrűs forgó korongelektródra a geometria alapján számolt gyűjtőfaktor 0,39, kísérletileg meghatározva 0,36 volt [65].

A készüléket először nagytisztaságú nitrogénnel fúvattuk át, majd megkezdtük a hidrogén-fluoridnak a cellába való át-

desztillálását.

90 cm³ hidrogén-fluorid bedesztillálása után a referenselektrod felületén 1 V feszültséggel réz (II)-fluorid réteget alakítottuk ki [14]. A Cu/CuF₂ referenselektrodot Burrows és Jasinski behatóan megvizsgálta, eredményeik alapján választottuk méréseinkhez ezt az elektrodot. Ezt követően nikkel anódon (25 cm² felületű) a referens elektróddal szemben 4500 mV-on előelektrolizist végeztünk a viznyomok eltávolítására.

A mérések során a következő műszereket használtuk:

AFKEL 408-as potenciosztát

AFKEL 414-es kettős potenciosztát

AFKEL 200-as galvanosztát

EMG 7930/1 típusú XY₁Y₂ kettős rekorder

EMG 1117/1 típusú generátor

4.2. Elemi fluor meghatározása

Az anódnál képződő fluor, illetve a nikkel (II)-fluorid rétegen adszorbeált fluor meghatározására analitikai módszert dolgoztunk ki.

Kálium-jodid oldaton fluor tartalmú gázt vezetve keresztül jódtól válik szabaddá, ami nátrium-tioszulfát oldattal megtitrálható [56]. Knowless és Holloway [55] fluorból és hidrogén-fluoridból álló gázelegynek kálium-bromid és nátrium-hidrogén-karbonát oldatra kifejtett hatását vizsgálta. A fluor KBr-ből brómot tesz szabaddá, amelynek mennyisége különböző módszerekkel meghatározható [54]. Ezekhez a módszerekhez nagy térfogatú gáz-

mintára van szükség, amely az elektrolízis során nem biztosítható, ezért nagyon érzékeny, kis gázmennyiséget igénylő módszert kellett találni.

Boikina és Peregud [57, 58] kálium-bromiddal, kálium-karbonáttal és fluoreszceinnel kezelt szilikagéllal töltött meg egy üvegcsövet és ezen a csövön áramoltatta keresztül a fluortartalmú gázt. A fluor a kálium-bromidból brómot tett szabaddá, amely a fluoreszceinnel reagálva eozint adott. Az eozin vörös színének frontja a fluor mennyiségével arányosan haladt előre a csőben. A módszerhez ismert fluortartalmú gázokkal végezték el a kalibrációt.

A kísérleteinkhez kidolgozott módszer alapelve az, hogy a kálium-bromidból szabaddá tett bróm a metilvörös indikátort szintelen vegyületté oxidálja, mennyiségének csökkenése az oldat fényelnyelése alapján követhető. A metilvörös abszorpciós szinképe a 4. ábrán látható. Az analízishez $0,5 \text{ Mdm}^{-3}$ kálium-bromidot tartalmazó oldatot és egy indikátor törzsoldatot készítettünk. Az indikátoroldat 1000 ml-e 4 g metilvöröst, 350 ml etanolt és 10 ml 98 %-os kénsavat tartalmazott. Az indikátoroldatból különböző mennyiségeket a kálium-bromid oldathoz bemérve, majd 100 ml-re feltöltve készítettünk el a kalibrációs görbéket 530 nm-nél. A kalibrációhoz az ismert mennyiségű brómot kálium-bromidból és kálium-bromátból állítottuk elő. A meghatározást a bromid- és fluorid-ionok mennyisége nem zavarta, 100 ml oldatból a legkisebb meghatározható fluor mennyiség 0,02 mg volt.

4.3. Trifluor-acetil-fluorid meghatározása az elektród feletti gáztérben

Az elektrolízis során az acetil-fluoridból képződő trifluor-acetil-fluorid mennyiségének változását az elektród feletti gáztérben gázkromatográf segítségével vizsgáltuk. A meghatározásokhoz ismert térfogatú mintát vettünk, metanollal észtereszítettük, majd az észteres oldatot kromatografáltuk. A kalibrációs görbe elkészítéséhez trifluor-ecetsavból annak metil észterét állítottuk elő. Az észteresítés gyorsan lejátszódó folyamat, a minta azonnal analizálható. A kromatogramok kiértékeléséhez belső standardként 1,2-diklór-etánt használtunk. Az 1 m hosszú, 3 mm átmérőjű kolonnát Porapak QS-sel töltöttük meg, a hőmérséklet 134 °C volt. Az 5. ábrán egy kromatogramm látható.

4.4. A fluor meghatározása szerves vegyületekben

A szerves vegyületek fluor tartalmának meghatározásához a szén és a fluor közti kötést kell megbontani, ez a vegyület oxigén atmoszférában történő elbontásával, vagy nátriummal /káliummal/ való fúzió útján végezhető el. E bontások eredményeként kapott fluorid-ionok gravimetrián [60], tórium IV -nitrát oldattal való titrálással [61], potenciometrikus titrálással [62], spektrofotometrián [63], stb. határozhatók meg.

A szerves vegyületek fluor tartalmának meghatározására a vegyületet a 6. ábrán bemutatott készülékben nátriummal reagáltattuk. Az (1) kvarccsőben nikkel égetőcsőnakban lévő nátriumot nikkel cső vette körül. Szilárd anyagot a nátrium mellé, folyékony

anyagot pedig a (4) forgatható csiszolat nyílásába helyezett hosszú, lezárt, vékonyfalú csőbe (5) mértünk be. A készüléket vákuumszivattyúval leszivattuk, a (3) és a (2) csapokat elzártuk. Folyékony anyagnál a csövet a (4) csiszolat elfordításával feltörtük. Ezután a kvarccsövet gázlánggal melegítettük. A reakció beindult, aminek végét a manométeren (6) lévő nyomáskülönbség megszűnése jelzett. A vákuum megszüntetése után a megmaradt nátriumot metanollal elreagáltattuk, a fluoridionok koncentrációját pedig Radelkis gyártmányú fluoridérzékeny elektróddal kalibrációs görbe alapján meghatároztuk. A módszer pontossága ismert fluortartalmú vegyületek analízisének 5-10 %-os volt.

4.5. Acetil-fluorid előállítása

Az acetil-fluoridot a 7. ábrán látható készülékben acetil-kloridból és cink(II)-fluoridból állítottuk elő [51, 53]. A kereskedelmi acetil-kloridot a felhasználás előtt desztillációval tisztítottuk. A cink(II)-fluoridot cink-oxidból és számított mennyiségű 40 %-os hidrogén-fluorid oldatból állítottuk elő. A víz eltávolítása után a cink(II)-fluoridot porítottuk, majd 90 °C-on vákuumszáritószekrényben 10 óráig száritottuk. Az (1) 250 cm³ kétnyakú lombikba bemértünk 100 g száritott anyagot, majd a (2) csepegtetőtölcsérből keverés mellett 150 g acetil-kloridot csepegtettünk hozzá. Az (1) lombikot az acetil-klorid hozzáadása alatt jeges vízzel, a (3) hűtőt pedig -10 °C-os hűtőfolyadékkal hűtöttük. Az acetil-klorid hozzáadása után a (4) hűtőn -10 °C-os hűtőfolyadékot, a (3) hűtőn szobahőmérsékletű vizet

vezettünk át. Az (1) lombikot 40°C -os vízzel melegítve, a keletkezett acetil-fluorid a jeges vízzel hűtött (5) edénybe desztillált át. Ez az edény a hidrogén-fluorid eltávolítására nátrium-fluoridot tartalmazott, a (6) kalcium-kloridos cső a víz készülékbe jutását akadályozta meg. Az acetil-fluoridot a hűtés megfordításával a (3) hűtő alá helyezett tárolóedénybe desztilláltuk, amelyet a felhasználásig -15°C -on tároltunk.

A kiindulási anyagmennyiségekből ezzel a módszerrel 50-60 g acetil-fluoridot állítottunk elő, forráspontja 20°C . Az anyagot a felhasználás előtt minden esetben a 8. ábrán látható készülékben átdestilláltuk. Az acetil-fluoridot az (1) tárolóedényből elpárologtatva a (2) hűtőn cseppfolyósodott és a (3) tárolótérbe került. A tárolóteret annak hűtőjével a kívánt hőmérsékleten tartottuk, a szükséges mennyiség kivétele a (4) szilikongumis sapkán keresztül történt.

5. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉS

5.1. Acetil-fluorid elektrokémiai fluoro-zása

Az elektrokémiai fluoro-zást trifluor-acetil-fluoridnak acetil-fluoridból történő előállításán tanulmányoztuk. Az áramhatás-fok megállapítására 120 cm^2 geometriai felületű nikkell elektródon végeztünk kísérleteket. Alapoldatunk 90 cm^3 $0,1\text{ Mdm}^{-3}$ nátrium-fluoridot tartalmazó hidrogén-fluorid volt. Az elektrolízist 0°C -on potenciosztatikusan hajtottuk végre. A 4000 és 4500 mV -on mért áram az elektrolízis idejének függvényében ábrázolva a 9. ábrán látható. Az elektrolízist az acetil-fluorid kiindulási mennyiségének (3 g) teljes fluoro-zásához számított töltés átfolyásáig végeztük. A reakciósebesség az elektrolízis kezdetén mindkét potenciálon 20 percig csökkent, majd eltérő mértékben növekedett (9. ábra). Az áram növekedése 4500 mV -on nagyobb, mint 4000 mV -on. A gázmosóból a 4.1. pontban ismertetett eljárással nátrium-trifluor-acetátot nyertünk ki. A termék mennyisége alapján számolva az áramkihasználás 4000 mV -on $59,6\%$, 4500 mV -on $58,2\%$ volt.

Megvizsgáltuk az acetil-fluorid fluoro-zásakor keletkező gázfluor tartalmát. Az elektród feletti gáztérből vett mintában a 4.4. pontban ismertetett módszerrel fluort nem tudtunk kimutatni. A minták gázkromatográfiás analízisével a képződött trifluor-acetil-fluorid mennyiségének változását is meghatároztuk. Mint a 10. ábrán látható, a termék koncentrációja az elektród felett az elektrolízis idejével növekszik. Kromatográfiás módszerrel a trifluor-acetil-fluoridon kívül más, a fluoro-zás során keletkezett terméket nem tudtunk kimutatni.

Az elektrolízis befejezése után az át nem alakult acetyl-fluoridot a következő módszerrel határoztuk meg az elektrolitból. A hidrogén-fluorid oldatot jeges vízbe öntöttük, majd nátrium-hidroxiddal semlegesítettük. A semlegesített oldatot bepároltuk, a párlási maradékként kapott nagy mennyiségű nátrium-fluoridból a nátrium-acetátot etanollal kiextraháltuk. Az extraktum nátrium-acetát tartalmát acidimetriásan határoztuk meg [66]. A módszerrel a kiindulási anyagmennyiség át nem alakult hányada 4000 mV-on 6,67 %, 4500 mV-on 9,16 % volt.

A termék fluor tartalmát a 4.4. fejezetben ismertetett módszerrel meghatározva az elméleti 41,9 %-kal szemben 35,7 %-ot mutattunk ki. Az előállított nátrium-trifluor-acetát infravörös abszorpciós szinképe (11. ábra) az irodalomban közölttel megegyezik [67].

5.2. A nikkel potenciodinamikus áram-potenciál görbéi

A nikkel elektród hidrogén-fluoridban mutatott sajátságait $0,2 \text{ cm}^2$ geometriai felületű forgó korongelektródon tanulmányoztuk. Az elektrolit 0°C hőmérsékletű $0,1 \text{ Mdm}^{-3}$ nátrium-fluoridot tartalmazó hidrogén-fluorid volt, az elektród forgatásának sebessége 500 ford/perc. A 12. ábrán a nikkel potenciodinamikus áram-potenciál görbéje látható 0 és 2750 mV közötti potenciáltartományban, a potenciál változás sebessége 330 mV/s. Anódos irányba változtatva az elektródpotenciált 400 mV-nál egy áramcsúcs jelentkezik. Ez a maximum az elektród felületén elsődlegesen képződő nikkel(II)-fluorid rétegnek felel meg [13,19] és a második illetve az azt

követő ciklusokban elmarad. A potenciál változás sebességének növelésével a maximum a pozitívabb potenciálok felé tolódik el. A nikkel(II)-fluorid redukciójára utaló katódos áramot nem találtunk.

0 és 6500 mV potenciáltartományban 100 mV/s sebességgel felvett potenciodinamikus áram-potenciál görbe látható a 13. ábrán. A fluorid-ionok oxidációja 2600 mV-nál indul meg. A görbén 4000 mV-nál lévő áram maximum a potenciál változás sebességének növelésével pozitívabb potenciálok felé tolódik el. Az anódon a fluor fejlődésével párhuzamosan a nikkel korróziója is végbemegy, a keletkezett fluor a felületen képződött nikkel(II)-fluorid rétegben olyan erősen kötődik, hogy onnan melegítéssel és vákuummal is csak nehezen távolítható el [19]. Katódos irányba haladva 2000 mV-nál egy széles áramcsúcs mutatkozott.

A $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál 100 mV/s sebességgel felvett potenciodinamikus görbét a 14. ábra mutatja. Az áram-potenciál görbén acetil-fluorid jelenlétében semmilyen jellegzetesség nem mutatkozott, az áram 3800 mV-tól kezdve erősen növekedett.

5.3. Gyűrűs korongelektróddal végzett kísérletek

Méréseinknél a 4.1. fejezetben ismertetett gyűrűs korongelektrodot használtuk, fordulatszáma 500 ford/perc volt. Annak megállapítására, hogy van-e a korongról gyűrűre jutó elektrokémiai úton átalakítható anyag, a következő kísérletet végeztük. Felvettük alapoldatban a gyűrű polarizációs görbéjét 0 és 800 mV között

úgy, hogy közben a korong egyik esetben nyitottáramköri potenciálján, másik esetben 4500 mV polarizációs potenciálon volt. Ugyanezt a kísérletet végeztük el $0,08 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál is. E mérések eredményeit mutatja a 15. ábra. Az áram-potenciál görbék alapján megállapítottuk, hogy alapoldatban a korong 4500 mV-os polarizációja esetében arról redukálható anyag jut a gyűrűre. Szerves anyag jelenlétében a korong nyitottáramköri és 4500 mV polarizációs potenciálon való tartásakor a gyűrű áramában lényeges eltérés nem mutatkozott. Az alapoldatban gyűrűre jutó redukálható anyag acetil-fluorid jelenlétében nem jelentkezik. Az alapoldatban végzett további vizsgálatok során a gyűrű potenciálját az áram-potenciál görbén lévő plató alapján 300 mV-on tartottuk.

A gyűrűn 300 mV-on katódos áramot eredményező anyag vizsgálatára a következő kísérletet végeztük. A korongot nyitottáramköri potenciáljáról 2000 és 4500 mV közötti potenciálokra kapcsoltuk, és mértük a gyűrű és korong áramának időbeli változását. A korong polarizációt 180 s elteltével megszakítottuk. A gyűrűn a katódos áram 2600 mV feletti korong potenciáloknál jelentkezett. A korong 3750, 4000, 4250 és 4500 mV-os polarizációjakor mért gyűrűáram (I_R) és korongáram (I_D) változás a 16., 17., 18. és 19. ábrán látható. A korongáram 3750 és 4500 mV-os polarizációkor fokozatosan csökkent, majd stabilizálódott. 4000 és 4250 mV-os polarizációnál az áram változásában a stabilizálódás előtt egy lépcső figyelhető meg. A gyűrűn a korong polarizálásának megkezdésével a katódos áram fokozatosan növekedve egy értékre állt be. A korong áramában tapasztalt lépcső a gyűrűáramban is megfigyelhető.

Mivel a gyűrűn mért katódos áram 2600 mV feletti korong po-

tenciáloknál jelentkezik és a fluorfejlődés ezen a potenciálon indul meg, a gyűrűn redukált anyag fluor. A gyűrűn mért áram a korongról gyűrűre jutó fluor mennyiségével változik. 4250 és 4500 mV-os korong polarizáció után mért gyűrűáram logaritmusát az idő függvényében ábrázolva a 20. ábra mutatja. A kapcsolat lineáris, az áram változása az $\ln i_R = A - Bt$ tapasztalati összefüggéssel írható le.

A gyűrű és korong áramában az acetyl-fluorid hozzáadásának hatására bekövetkezett változás a 21. ábrán látható. A gyűrű potenciálja 300 mV, a korongé 4250 mV volt. Az acetyl-fluorid koncentrációja $0,08 \text{ Mdm}^{-3}$. Szerves anyag hatására a korongáram az alapadatban tapasztalt lépcső értékéig növekedett, majd állandósult. A gyűrű árama katódosból anódossá váltott át, majd fokozatosan csökkent.

5.4. Az elektródon képződött réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáramközi potenciálváltozás tanulmányozása

Hackerman és munkatársai megállapították, hogy a nikkel anódos polarizációjakor felületén a fluort erősen kötő nikkel-fluorid réteg képződik [19]. E réteg spontán végbemenő lebomlását a nyitottáramközi potenciál változása kíséri. A réteg létrehozását galvanosztatisztikus és potenciosztatisztikus módszerrel végeztük.

A 22. és 23. ábrán a réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáramközi potenciál változás látható az idő függvényében alapadatban és $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál. Az elektródot különböző ideig 4500 mV-on polarizáltuk. Az ábrákból megállapítható,

hogy az idő növelésével a potenciál lecsengéséhez szükséges idő növekszik. Szerves anyag a lecsengés idejét lerövidíti.

Mint a 22. és 23. ábrán látható, a potenciál-idő görbék alapján a réteg lebomlásának idejét nehéz megállapítani. Ha a potenciált az idő logaritmusának függvényében ábrázoljuk, akkor az $E - \ln t$ görbéken két eltérő meredekségű egyenes szakaszt kapunk. E két szakasz metszéspontjának megfelelő időt vettük a réteg lebomlásának idejéül.

A 24. ábrán a korong nyitottáramköri potenciáljának változását és a gyűrűn mért katódos áram logaritmusát ábrázoltuk az idő logaritmusának függvényében. A korong potenciálja a polarizáció megszakítása előtt 4500 mV volt. A gyűrűn mért katódos áram csökkenése a gyűrűre jutó anyagmennyiség csökkenésének következménye, ez utóbbi pedig a réteg lebomlásának mértékétől függ. A katódos áram megszűnése tehát a réteg lebomlásának befejeződését jelzi. Az ábrán az $E - \ln t$ görbe két egyenes szakaszának metszéspontja a gyűrűn mért katódos áram megszűnésének megfelelő időnél van, a réteg lebomlásának ideje ilyen ábrázolásmódban meghatározható.

A spontán lebomlást kísérő potenciálváltozás különböző anódos áramokkal 90 s-ig tartó kiépítést követően a 25., 26., 27. és 28. ábrán látható alapoldatban, 0,08, 0,35, és 0,8 Mdm⁻³ acetil-fluorid koncentrációnál. Az anódos áram növelésével az $E - \ln t$ görbe kisebb meredekségű szakasza pozitívabb potenciálok felé tolódik el. A potenciál lecsengéséhez szükséges idő is növekszik, azonban nagyobb áramoknál a növekedés lelassul, végül a görbék együtt futnak. Az acetil-fluorid a spontán lebomlás idejét lerövidíti. A 90 s-os galvanosztatikus polarizáció alatt az elektród potenciáljának változása alapoldatban és 0,8 Mdm⁻³ acetil-fluorid

koncentrációnál a 29. és 30. ábrán látható. A potenciál az anódos áram hatására rövid idő alatt magas potenciál értékeket vett fel, majd állandósult.

Alapoldatban az 1 mA-es polarizáció időtartamának növelése a spontán lebomlás idejének növekedését és a kisebb meredekségű szakasz pozitívabb potenciálok felé való eltolódását eredményezi (31. ábra). Mint az a 60 s-ig tartó 1 mA-es polarizációt követő potenciálváltozásból látható, a szerves anyag a réteg lebomlási idejének csökkenését okozza az alapoldatban mért értékkel szemben (32. ábra). Az alapoldatban és három különböző acetil-fluorid koncentrációnál az E -ln t görbék alapján meghatározott lebomlási időt (t_s) az 1 mA-es polarizáció idejének (t_v) függvényében ábrázolva a 33. ábra mutatja. Az ábrából megállapítható, hogy a polarizáció idejének növelésével a lebomlási idő a kezdeti növekedés után állandósul. A szerves anyag koncentrációjának növekedése a lebomlási idő csökkenését okozza, ami $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál az alapoldatban mért idő tizedrészére csökken le.

A réteg kiépítését követő spontán lebomlás idejéről az E -ln t görbék alapján megállapítottuk, hogy az a polarizáció idejével és a polarizáló árammal kezdetben növekszik, majd csak kis mértékben változik. Szerves anyag mennyiségének növelése a lebomlási időt csökkenti.

5.5. A nikkelen képződött réteg tanulmányozása katódos lebontással.

A nikkelen anódosan képződő réteg katódos lebontását a következő kísérletekkel végeztük. Potenciosztatikus kiépítés során

az elektródot 60 s-ig 4500 mV-on polarizáltuk úgy, hogy közben egy galvanosztát is a cellára volt kapcsolva. A potenciosztát kompenzálta a galvanosztát katódos áramát. Megszakítva a potenciosztát ellenelektródkörét, a galvanosztát a létrehozott réteget redukálja. Az elektród potenciáljának változását a redukció alatt rekorderrel regisztráltuk. Az elektród potenciálját az idő logaritmusának függvényében ábrázolva különböző katódos áramokkal végzett lebontások során a 34. és 35. ábra mutatja. A 34. ábrán alapoldatban, a 35. ábrán $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál végzett mérési eredmények vannak feltüntetve.

A galvanosztatikusan létrehozott réteg lebontásakor két galvanosztátot használtunk. Az egyikkel anódos polarizációval létrehoztuk a réteget, amelynek áramkörét megszakítva egyidejűleg a katódos lebontást végzőt a cellára kapcsoltuk. A különböző nagyságú áramokkal végzett lebontást minden esetben 1 mA-rel 60 s-ig tartó anódos kiépítés előzte meg. Alapoldatban és $0,08$; $0,35$, $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációknál mért potenciálokat az idő logaritmusának függvényében ábrázolva a 36., 37., 38. és 39. ábrák mutatják.

A 34-39. ábrákon látható $E - \ln t$ görbéken a kis meredekségű egyenes szakasz a katódos áram növelésével negatív potenciálok felé tolódik el. A lineáris szakaszok metszéspontja alapján meghatározott lebontási idő az áram növelésével csökken. Szerves anyag koncentrációjának hatását mutatja a 40. ábra galvanosztatikus kiépítést követően $0,1 \text{ mA}$ -rel végzett katódos lebontásoknál. Az ábra alapján megállapítható, hogy az alapoldathoz viszonyítva az acetyl-fluorid mennyiségének növelése a lebontás idejét és a kis meredekségű line-

áris szakasz potenciál szintjét csökkenti. A lineáris szakasz meredeksége nem változik meg.

A lebontási időből és a hozzá tartozó áramból számoltuk a lebontás alatt átfolyt töltést. A 34. és 35. ábra alapján meghatározott töltéseket a katódos áram függvényében ábrázolva a 41. ábra mutatja. Alapoldatban a görbének maximuma van, $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetylfluorid koncentrációnál a töltésértékek kisebbek, a görbe növekvő. Valószínű, hogy szerves anyag jelenlétében is van maximuma a görbének, amit a katódos áram növelésének hatására bekövetkező gyors lebomlás miatt a méréseknél használt műszerekkel nem tudtunk kimérni.

A katódos lebontást 0 mV elektródpotenciálnál megszakítva a nyitottáramköri potenciál a 42. ábrán látható módon változik. A potenciál növekedése annak a következménye, hogy a rétegben lévő potenciál meghatározó anyagot katódos lebontással nem lehet teljes egészében redukálni. Amikor a redukció következtében koncentrációja a fém felületén kisebb lesz, a potenciál csökken. A katódos polarizáció megszüntetése után a rétegben a fém irányában történő diffúzió révén pótlódik az anyag, ami a potenciál növekedését eredményezi. Végül a réteg spontán lebomlása miatt a potenciál csökken. A 43. ábrán alapoldatban és $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetylfluorid koncentrációnál mért potenciál visszatérések maximumát ábrázoltuk a katódos áram függvényében. Mint látható, az áram növelésével nő a visszatérés maximumának potenciálja, majd állandósul. Szerves anyaggal a kezdeti növekedés kisebb mértékű, mint alapoldatban, nagyobb áramoknál a két görbe együtt fut.

A 4.2. fejezetben ismertetett módszerrel méréseket végeztünk a rétegben maradt fluor mennyiségének meghatározására. Az elektród-

potenciál lecsengése után 60 cm^2 felületű elektródunkat kiemeltük a cellából, és meghatároztuk a fluort. A módszerrel 400 As töltés átfolyása után alapoldatban 0,08 mg (0,44 As), szerves anyaggal 0,008 mg (0,044 As) fluort találtunk. Az acetyl-fluorid a réteg fluor tartalmát tizedére csökkentette.

5.6. A mérési eredmények alapján az anódon uralkodó viszonyok jellemzésére javasolt modell

Az acetyl-fluorid nikkel anódon történő fluorozásának tanulmányozása során a következőket állapítottuk meg:

Az elektród felületén anódos polarizáció hatására nikkel-fluorid réteg képződik, ami a polarizáció megszakítása után spontán lebomlik. A bomlást az elektród nyitottáramkörü potenciáljának változása kíséri, amit az idő logaritmusa függvényében ábrázolva a görbén két lineáris szakaszt kapunk. A lineáris szakaszok metszéspontjának megfelelő időt tekintettük a réteg lebomlásához szükséges időnek. A bomlási időt a polarizáció időtartama és árama növeli, az acetyl-fluorid jelenléte viszont csökkenti (5.4. fejezet). A réteg két formában tartalmazza a fluort: gyűrűs korongelektróddal a mobilis (5.3. fejezet), a fluor meghatározására kidolgozott módszerrel pedig a rétegben kötött fluort mutattuk ki (5.5. fejezet).

Az $E - \ln t$ görbék kisebb meredekségű szakasza a rétegben lévő mobilis fluor mennyiségének változásával van kapcsolatban, mint az a gyűrűáram és korongpotenciál időbeli változásának viszonyából kiderült (24. ábra). A réteg katódos redukciójakor a fém felületéhez diffúzióval érkező fluor befolyásolja a réteg mobilis fluor tartalmát, de nem érinti a kötött fluort. Szerves anyag jelenlétében végzett elektrolizist követően meghatároztuk a rétegben lévő fluort.

A kísérlet megmutatta, hogy a rétegben akkor is marad fluor, ha megvárjuk a spontán módon bekövetkező potenciál csökkenés végét. E tapasztalat összhangban van Hackerman eredményeivel, aki az elektródnak vákuumban történő hevítését követően is mutatott ki fluort a rétegben [19]. Kísérleteink során a katódos redukciót addig végeztük, amíg az elektródpotenciál 0 mV értékre nem csökkent. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a réteg fluor tartalma a 0 mV potenciálnak megfelelő szintre csökkent. Ha ugyanis megszakítjuk az áramkört, a katódos redukciót követően a nyitottáramkörü potenciál pozitív irányba változik és egy maximum elérése után kezd újra csökkenni. A potenciál növekedés sebessége és a potenciál maximális értéke attól függ, hogy mekkora áramerősséggel végeztük a katódos redukciót. Nagyobb áramerősség esetén a nyitottáramkörü potenciál pozitívabb értéket ér el (43. ábra). E viselkedés egyértelműen bizonyítja, hogy a nyitottáramkörü potenciál változása a fluor diffúziójának következménye. Ennélfogva feltételezhetjük, hogy a mobilis fluor részben az oldat irányába, részben katódos redukció esetén az elektród irányába mozdul el a rétegben. Abban az esetben, amikor az elektrolit acetyl-fluoridot is tartalmaz, az oldat felé irányuló transzportot nemcsak az oldat belseje és a réteg felülete között fennálló fluor tartalom különbség befolyásolja, hanem az a kémiai átalakulás is, amely az acetyl-fluorid jelenlétében kialakul.

Ahhoz, hogy a jelenségek értelmezéséhez megfelelő alapot szolgáltatassunk, az eddigiekben tárgyalt kísérleti eredmények mellett a további sajátságokat is figyelembe kell vennünk. Ha feltételezzük, hogy a réteg spontán bomlásánál, illetve a katódos redukciónál fel lépő potenciál változás második szakasza a nikkel-fluorid réteg teljes vagy részleges lebomlásához rendelhető, akkor a fluor

transzport és a réteg lebomlás időtartamának viszonya alapján megbecsülhetjük azt, hogy milyen arányosság érvényesül a rétegben az említett két komponens arányára vonatkozóan. A 44. ábrán ezek az arányok láthatók spontán módon bekövetkező változás esetén alapoldatban és acetil-fluorid jelenlétében. Az ábra alapján arra következtethetünk, hogy alapoldatban a fluor aránya a réteghez viszonyítva kezdetben növekszik, majd csökken. Az acetil-fluorid mennyiségének növelése az arányt csökkenti. Amennyiben feltevésünk helyes, akkor e változások alapján azt állíthatjuk, hogy a fluor beépülése a nikkel-fluorid rétegbe fokozódik a réteg vastagságának növelésével, majd egy bizonyos értéken túl csökken. Az acetil-fluorid bevitelével megindított fluorozási reakció csökkenti a réteg fluor tartalmát. A katódos redukciónál megállapított arányokat a katódos áram függvényében ábrázolva a 45. ábra mutatja. Az itt tapasztalt kép eltér a spontán lebomlásnál kapottól. Mind alapoldatban, mind az acetil-fluorid jelenlétében ugyanaz az arány alakul ki. Ebből arra következtethetünk, hogy a fém felületéhez közeli tartományban a réteg összetételét nem befolyásolja a réteg külső, oldat felőli oldalán bekövetkező változás.

Mindezek figyelembevételével a következő modellt javasoljuk az anódon uralkodó viszonyok jellemzésére:

Legyen a nikkel fém felületén δ' vastagságú nikkel-fluorid réteg, amelyben az anódos polarizáció befejezésekor a fém felőli oldalon c_b^0 , az oldat felőli oldalon pedig c_k^0 koncentrációjú a mobilis fluor (46. ábra), a nikkel-fluorid réteg külső felületén lévő oldat-részben a diffúziós réteg vastagsága legyen δ . Az anódos polarizáció befejezése utáni spontán lebomlás alatt a fluor a δ elektrolit rétegen át történő diffúzióval távozhat el, ha nincs

jelen szerves anyag. Acetil-fluorid jelenlétében a kémiai reakciót kell figyelembe vennünk. Az anódos polarizáció befejezése után t idő elteltével a fluor koncentrációkat jelölje c_b és c_k . A fluor koncentrációját az oldatban jelölje c_o , aminek értéke nullával egyenlő.

A gyűrűs korongelektrodon végzett méréseknél a gyűrűáram a korongon történő spontán lebomlás, illetve a korongról diffúzió révén a gyűrűhöz jutó fluor transzport eredménye. Mint az a 2o. ábrán látható, az áram logaritmusa és az idő közötti kapcsolatra a

$$\ln i_R = A - Bt \quad (1)$$

összefüggés írható fel a kezdeti időintervallumra, A és B állandók.

A gyűrűáram idővel való változását olyan összefüggésekkel kell megadnunk, amely a réteg sajátságait is figyelembe veszi. A δ elektrolit rétegen át diffúzió révén eltávozó fluor anyagáram sűrűségét Fick I. törvénye írja le:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

ahol n az egységnyi felületen lévő mólok száma, D a diffúzióállandó, dc/dx a koncentráció gradiens. Abban az esetben, ha a koncentráció gradiens az oldat-rétegben állandó, dc/dx helyébe $c_k - c_o / \delta$ hányadost írhatjuk, így

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_k - c_o}{\delta} \quad (3)$$

Mivel a fluor koncentrációja az oldatban nulla, (3) egyenlet a következő lesz:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_k}{\delta} \quad (4)$$

n az elektród egységnyi felületén lévő mólok számát adja meg, ami a rétegben lévő fluor koncentrációval a következő kapcsolatban van: $n = cb$, ahol b a réteg vastagsága, értéke egy kísérleten belül állandó. Az így kifejezett n-et (4) egyenletbe helyettesítve, valamint b-t, D-t és δ -t egy k_1 állandóba összevonva kapjuk, hogy

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_k \quad (5)$$

aminek integrálásával a

$$c_k = c_k^0 \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

összefüggéshez jutunk. A korong felületéről a gyűrűre jutó fluor katódos áramát a következő kifejezés írja le [68,69]:

$$i_R = NzFD \frac{c_k}{\delta} \quad (7)$$

Ebben az összefüggésben N azt fejezi ki, hogy a korongról eltávozó fluor hányad része jut a gyűrűre, annyiban tér el a gyűrűs korong-elektrodokra definiált gyűjtőfaktortól, hogy figyelembe veszi a korongon képződött réteget is. A (6) összefüggést (7) egyenletbe helyettesítve kapjuk, az

$$i_R = NzFD \frac{c_k^0}{\delta} \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

kifejezést, amiben az $NzFDc_k^0/\delta$ szorzatot k_1' állandóba összevonva és a kifejezést logaritmizálva a

$$\ln i_R = \ln k_1' - k_1 t \quad (9)$$

összefüggéshez jutunk. (9) a gyűrűáram időbeli változását az (1), empirikus kifejezéssel egyezésben írja le.

A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáramköri potenciál változást az idő logaritmusának függvényében ábrázolva a görbéken két lineáris szakaszt kapunk. Az első kisebb meredekségű szakaszon az elektródpotenciál változása a réteg mobilis fluor tartalmának változásával van kapcsolatban. Mivel az elektródpotenciál és a koncentráció között mindig logaritmikus a kapcsolat, ezért a koncentráció és az idő közt lineáris kapcsolatnak kell lennie. A rétegben lévő fluor koncentrációjának változására a diffúziós jellegű a gyűrűn mért áramra kapott összefüggés miatt továbbra is fenntartjuk. A rétegben az egységnyi felületen időegység alatt átáramló fluor móljainak számát a következő összefüggés írja le:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_b - c_k}{\delta'} \quad (10)$$

ahol D a diffúzióállandó, $(c_b - c_k) / \delta'$ pedig a rétegben a fluor koncentráció gradiense. A koncentráció és az egységnyi felületen lévő mólok száma közti arányosság következtében ahhoz, hogy a koncentráció az idővel arányos legyen, a (10) egyenlet megoldásánál n és t között lineáris kapcsolatot kell találnunk. Ez akkor teljesül, ha (10) jobboldalán álló $(c_b - c_k) / \delta'$ koncentráció gradiens a lebomlás alatt állandó marad. A rétegben uralkodó viszonyok jellemzésére javasolt modell alapján e kikötés a következő esetekben valósul meg:

- 1./ ha a $c_b - c_k / \delta'$ hányadosban sem a számláló, sem a nevező nem változik. Ebben az esetben a réteg vastagsága állandó, a réteg fluor tartalma úgy csökken, hogy közben a $(c_b - c_k)$ koncentráció különbség állandó marad. A 46. ábra alapján ez a szaggatott egyenes feletti területen érvényesül,

2./ ha mind a számláló, mind a nevező csökken, de hányadosuk állandó marad. Ekkor a réteg fluor tartalmának csökkenése mellett már a réteg vastagságának csökkenése is bekövetkezik, ami a 46. ábra alapján a szaggatott egyenes alatti területen teljesül.

Vezessük be a következő jelölést:

$$D \frac{c_b - c_k}{\delta} = k_2 \quad (11)$$

így

$$- \frac{dn}{dt} = k_2 \quad (12)$$

egyenlet integrálásával az

$$n = n^0 - k_2 t \quad (13)$$

összefüggést kapjuk, ahol n^0 a $t = 0$ időben az elektród egységnyi felületén lévő mólok számát jelöli. (13) alapján a koncentrációra a

$$c = c^0 - k_2' t \quad (14)$$

kifejezést kapjuk, ahol c^0 a réteg fluor tartalma az anódos polarizáció megszakításakor. A (14) egyenlettel kifejezett koncentrációt az elektródpotenciálra érvényes összefüggésbe helyettesítve az $E - \ln t$ kapcsolat adódik.

A réteg katódos lebontása során az elektród felőli oldalon állandó sebességgel redukáljuk a fluort úgy, hogy közben a réteg külső, elektrolit felé eső oldalán spontán bomlás következtében is távozik el. A reakciót 0 mV elektródpotenciál eléréséig végeztük, 0 mV-nál az áramkört megszakítottuk. A fluor koncentrációja csak az elektród közvetlen közelében csökkent le a 0 mV potenciálnak

megfelelő koncentráció értékre, ez a réteg belsejére nem érvényes, ugyanis az áramkör megszakítása után a nyitottáramköri potenciál az elektród felületéhez diffúzió révén szállított fluor következtében növekszik. A katódos lebontás során kialakult viszonyokat a 47. ábrán ábrázoltuk. A rétegben végbemenő fluor transzport leírásához jelöljük a katódos lebontás következtében rétegben maradó fluor koncentrációját c_m -el, melynek maximuma az elektród felületétől δ_b , a réteg külső oldalától δ_k távolságra van. Az elektród felületétől δ_b távolságban lévő felületen át diffúzió révén átáramlott fluor anyagáramsűrűsége a következő összefüggéssel írható le:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_m - c_k}{\delta_k} + D \frac{c_m - c_b}{\delta_b} \quad (15)$$

Az első tag a réteg külső oldala, a második tag a fém felé irányuló fluor áramlást fejezi ki.

A réteg külső oldalán egységnyi felületen átáramló fluor mólcso-
jainak számát a

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_m - c_k}{\delta_k} - \frac{c_k}{\delta} \quad (16)$$

kifejezés írja le, aminek jobb oldalán álló első tag a felülethez érkező, a második tag pedig az onnan eltávozó fluor anyagáram sűrűsége.

A katódos lebontás során az elektród felületénél a fluor mennyiségének változását a δ_b rétegben az elektródhoz jutó és ott redukált fluor mennyisége határozza meg:

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_m - c_k}{\delta_b} - \frac{i_k}{zF} \quad (17)$$

ahol i_k a katódos redukció áramsűrűsége.

A nagy áramokkal végzett lebontásoknál az elektród felületénél a fluor mennyisége gyorsan lecsökken a 0 mV-nak megfelelő koncentrációra úgy, hogy közben a réteg belsejében a fluor mennyisége nem változik meg lényegesen. Mivel ily módon a polarizáció megszakitása után az elektród felé irányuló diffúziós szállítást meghatározó koncentráció gradiens közel állandó lesz, az elektród felületéhez áramlott fluor mennyisége is állandó. Ez azt eredményezi, hogy a nagy katódos áramokkal végzett lebontások után a potenciál visszatérések maximuma állandósul (43. ábra).

Acetil-fluorid jelenlétében figyelembe kell vennünk a fluorral végbemenő reakciót is. Ezt a megfelelő egyenletekben egy $k_r c_{sz} c_k$ szorzattal jelöljük, ahol c_{sz} az acetil-fluorid koncentrációja, k_r a reakcióra jellemző állandó. Tehát jelölje $k_r c_{sz} c_k$ az egységnyi felületen a reakció következtében beálló fluor mennyiségének változását, így katódos lebontásnál a

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_m - c_k}{\delta_k} - D \frac{c_k}{\delta} - k_r c_{sz} c_k, \quad (18)$$

katódos lebontás nélkül pedig a

$$-\frac{dn}{dt} = D \frac{c_b - c_k}{\delta'} - D \frac{c_k}{\delta} - k_r c_{sz} c_k \quad (19)$$

egyenlet adja meg a fluor mennyiségének változását. Az acetil-fluorid a réteg oldat felé eső oldalánál megnöveli a rétegből eltávolított fluor mennyiségét, ami a réteg bomlási idejének csökkenését eredményezi.

A (15) - (19) egyenletekből álló egyenlet-rendszer megoldásával az adott helyeken bekövetkező fluormennyiség változást, ezáltal a koncentráció változását kapjuk meg. Az egyenletrendszer megoldása és a mérési adatok alapján a számítások elvégzése az elektrokémiai fluorozás témakörében végzett további munkánk részét képezi.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

- 1./ Megterveztük és megépítettük a cseppfolyós hidrogén-fluoridban végzett elektrokémiai fluorozás tanulmányozására alkalmas berendezést.
- 2./ Módszert dolgoztunk ki elemi fluor és szerves vegyületek fluor tartalmának meghatározására.
- 3./ Az acetyl-fluorid elektrokémiai fluorozását potenciosztatikus módszerrel végeztük, az áramhatásfok az átalakítás során 59 % volt.
- 4./ Tanulmányoztuk a nikkelen képződő réteget, amelyről a következőket állapítottuk meg:
 - a./ Az elektród felületén anódos polarizáció hatására nikkelfluorid réteg képződik.
 - b./ A réteg két formában tartalmaz fluort. Gyűrűs korongelektródon a mobilis fluort vizsgáltuk, az elemi fluor meghatározására kidolgozott módszerrel pedig a rétegben lévő kötött fluort mutattunk ki.
 - c./ Az elektród felületén képződött réteg az anódos polarizáció megszakítása után spontán bomlik, bomlása az elektród nyitottáramkörü potenciáljának változásával követhető.
 - d./ A bomlást követő potenciál változást az idő logaritmusának függvényében ábrázolva a görbén két szakaszt kapunk. Az első, kisebb meredekségű szakaszon a potenciál változást a réteg mobilis fluor tartalmához, a második szakaszon pedig a fluorid réteg részleges lebomlásához rendeltük hozzá.

- e./ A réteg bomlási idejét az anódos polarizáció ideje és árama növeli, az acetyl-fluorid jelenléte csökkenti.
 - f./ A réteg katódos redukciójával annak fluor tartalma teljes egészében nem redukálható. A redukció befejezése után a maradék fluor következtében az elektród potenciálja megnő, majd a spontán lebomlás eredményeként lecsökken.
 - g./ A katódos lebontás utáni potenciál változás maximuma az áram növelésével állandósul.
 - h./ A katódos lebontás ideje az áram és az acetyl-fluorid mennyiségének növelésével csökken.
- 3./ Mérési eredményeink alapján modellt javasoltunk az anódon uralkodó viszonyok jellemzésére.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- 1 P.Lebau, A.Damiens: Compt. Rend. 182, 1340 /1926/
- 2 J.H.Simons: J. Electrochem. Soc. 95, 47 /1949/
- 3 J.H.Simons, H.T.Francis, J.A.Hogg: J. Electrochem. Soc. 95,
53 /1949/
- 4 J.H.Simons, W.J.Harald: J. Electrochem. Soc. 95, 55 /1949/
- 5 J.H.Simons, W.H.Pearlson, T.J.Brice, W.A.Wilson, R.D.Dresdner:
J. Electrochem. Soc. 95, 59 /1949/
- 6 J.H.Simons, R.D.Dresdner: J. Electrochem. Soc. 95, 64 /1949/
- 7 M.F.A.Dove, A.F.Clifford: Chemistry in Nonaqueous Ionizing
Solvents Vol.II.Part 1. pp. 119-300, Edited by
G.Jander, Friedr. Vieweg+Sohn Braunschweig, 1971
- 8 C.L.Yaws, L.S.Adler: Chem. Eng. 113 /1974/
- 9 S.Nagase, K.Tanaka, H.Baba: Bull. Chem. Soc. JPN. 38, 834
/1965/
- 10 S.Nagase, K.Tanaka, H.Baba, T.Abe: Bull. Chem. Soc. JPN. 39,
219 /1966/
- 11 S.Nagase, H.Baba, T.Abe: Bull. Chem. Soc. JPN. 39, 2304 /1966/
- 12 G.G.Koerber, T.DeVries: J.Am. Chem. Soc. 74, 5008 /1952/
- 13 J.S.Clarke, A.T.Kuhn: J. Electroanal. Chem. 85, 299 /1977/
- 14 B.Burrows, R.Jasinski: J. Electrochem. Soc. 115, 348 /1968/
- 15 N.Hackerman, E.S.Snavely, L.D.Fiel: Corr. Sci. 7, 39 /1967/
- 16 W.Klatt: Z. Anorg. Chem. 222, 225 /1935/
- 17 J.Burdon, J.C.Tatlow: Advances in Fluorine Chemistry 1, 129
/1969/
- 18 N.L.Weinberg: Technique of Electroorganic Synthesis, Part II.
John Wiley and Sons, New York, 1975

- 19 N.Hackerman, E.S.Snavely, L.D.Fiel: Electrochim. Acta 12,
535 /1967/
- 20 E.A.Kauck, A.R.Diesslin: Ind. Eng. Chem. 43, 2332 /1951/
- 21 A.V.Buhtiarov, J.N.Rozskov, J.L.Knunjanc: Izv. Akad. Nauk
SSSR, Ser. Khim. 781 /1970/
- 22 H.M.Sholberg, H.G.Bryce: U.S.Patent 2717871 /1955/
- 23 W.V.Childe: U.S.Patent 4022824 /1976/
- 24 S.Nagase, H.Baba, R.Kojima: Bull. Chem. Soc. JPN. 35, 1907
/1962/
- 25 S.Nagase, R.Kojima: Bull. Chem. Soc. JPN. 34, 1468 /1961/
- 26 B.Chang, N.Watanabe, K.Nakanishi: Electrochim. Acta 17,
1317 /1972/
- 27 J.S.Dunning, D.N.Bennion, J.Newman: J. Electrochem. Soc.
118, 1246 /1971/
- 28 B.Chang, H.Yanae, K.Nakanishi, N.Watanabe: Electrochim. Acta
16, 1179 /1971/
- 29 R.D.Trepka, J.K.Harrington, J.W.McConville: J. Agr. Food.
Chem. 22, 1111 /1974/
- 30 A.Kuhn: Industrial Electrochemical Processes, Elsevier
Publishing Company, Amsterdam, 1971
- 31 T.Gramstad, R.N.Haszeldine: J.Chem. Soc. 173 /1956/
- 32 T.Gramstad, R.N.Haszeldine: J.Chem. Soc. 2640 /1957/
- 33 H.Schmidt, H.Meinert: Angew. Chem. 72, 109 /1960/
- 34 A.G.Doughty, M.Fleischman, D.Pletcher: J. Electroanal. Chem.
51, 456 /1974/
- 35 A.G.Doughty, M.Fleischman, D.Pletcher: J. Electroanal. Chem.
51, 329 /1974/
- 36 J.H.Simons: U.S.Patent 2519983 /1950/

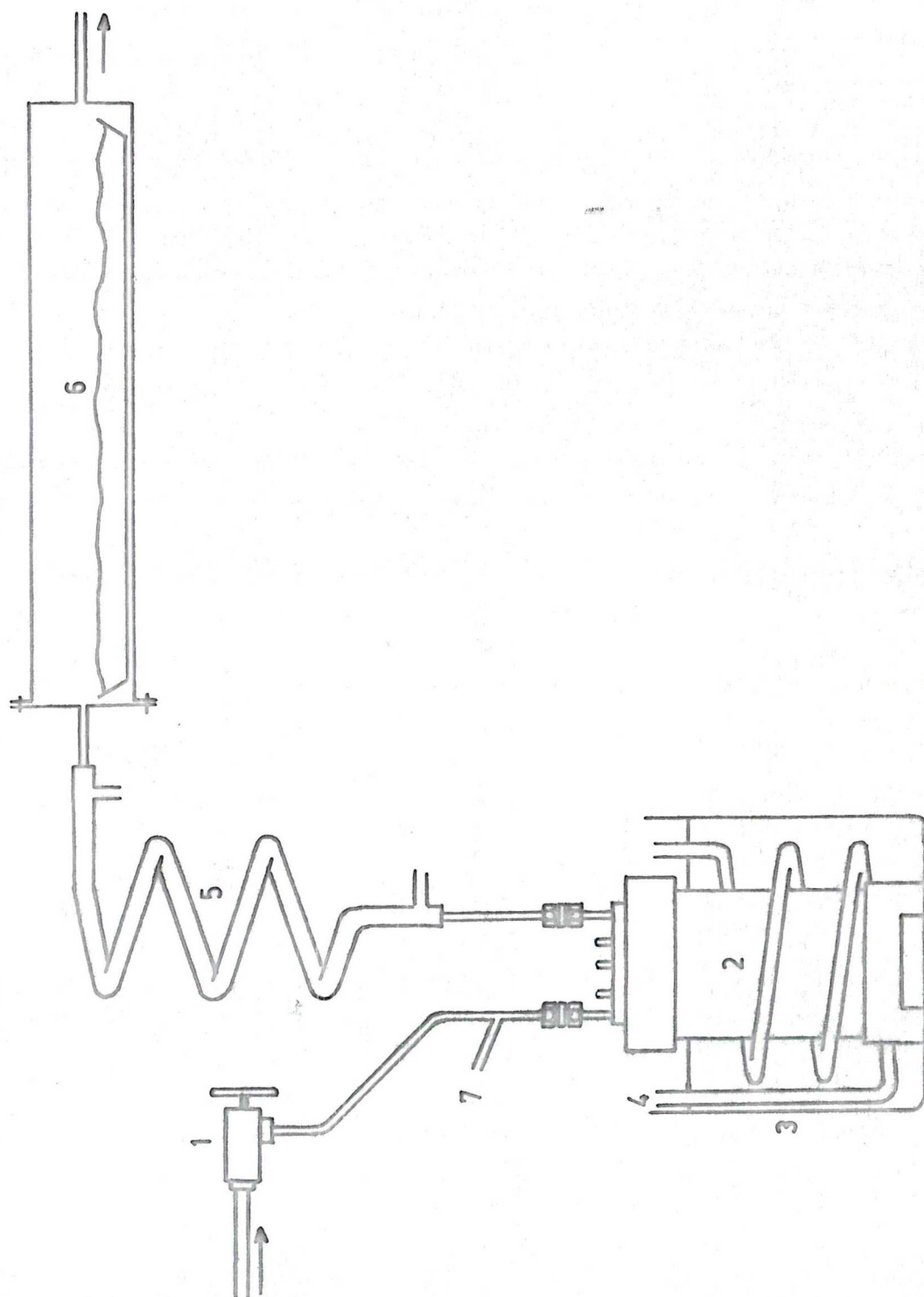
- 37 L.Stein, J.M.Neil, G.R.Alms: Inorg. Chem. 8, 2472 /1969/
38 A.Engelbrecht, E.Mayer, C.Pupp: Monatsh 95, 633 /1964/
39 L.G.Spears, N.Hackerman: J. Electrochem. Soc. 115, 452 /1968/
40 G.N.Kokhanov, S.A.Perkova: Sov. Electrochem: 3, 867 /1967/
41 J.P.Maxon, J.Devynck, B.Tremillon: J.Electroanal. Chem. 54,
232 /1974/
42 G.Cauquis, B.Keita, G.Pierre: 29. Meeting of ISE, Budapest
/1978/
43 A.Thiebault, M.Herlem, P.Oliva: 29. Meeting of ISE, Budapest
/1978/
44 F.Huba, E.B.Yager, G.A. Olah: 29. Meeting of ISE, Budapest
/1978/
45 A.J.Arvia, J.Bebczuk de Cusminsky: Trans. Faraday Soc. 58,
1019 /1962/
46 R.A.Guenthner, M.L.Vietor: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.
1, 165 /1962/
47 I.L.Szeruskin, G.A.Tedoradze, G.I.Kaurova, T.L.Razmerova,
G.P.Ilinszkaja: Elektrohimiya 12, 660 /1976/
48 I.L.Szeruskin, G.A.Tedoradze, G.I.Kaurova, T.L.Razmerova,
G.P.Ilinszkaja: Elektrohimiya 11, 705 /1975/
49 I.L.Szeruskin, G.A.Tedoradze, G.I.Kaurova, T.L.Razmerova,
G.P.Ilinszkaja: Elektrohimiya 12, 442 /1976/
50 J.J.Vinnukov, Sz.P.Savnyikov, K.N.Bulbinov: Elektrohimiya,
12, 1113 /1976/
51 C.G.Swain, C.B.Scott: J.Am.Chem.Soc. 75, 246 /1953/
52 F.F.Blicke: J.Am.Chem.Soc. 46, 1516 /1924/
53 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band 2/1,
System-Nr. 160

- 54 J.H.Simons: Fluorine Chemistry, Academic Press, New York 1954
- 55 J.G.Knowless, J.H.Holloway: Talanta 13, 1219 /1966/
- 56 C.A.Horton: Treatise on Analytical Chemistry, Part II., Vol.7.
- 57 E.A.Peregud, B.S.Boikina: Zhur. Anal. Khim. 14, 141 /1959/
- 58 E.A.Peregud, B.S.Boikina: Zhur. Anal. Khim. 12, 513 /1957/
- 59 L.Mázor: Analytical Chemistry of Organic Halogen Compounds
Akadémia Kiadó, Budapest 1975
- 60 R.Belcher, A.M.G.Macdonald: Microchim. Acta 510 /1957/
- 61 E.Selig: Analyst 93, 118 /1968/
- 62 H.J.Francis, J.H.Deonarine: Microchem. J. 14, 580 /1969/
- 63 M.E.Fernandopulle, A.M.G.Macdonald: Microchem. J. 11, 41 /1966/
- 64 Bártfai B., Bártfai M.: Galvanizálók zsebkönyve, Műszaki Könyv-
kiadó, Budapest 1971
- 65 W.J.Albery, S.Bruckenstein: Trans. Faraday Soc. 62, 1920 /1966/
- 66 Erdey L.: Bevezetés a kémiai analízisbe, Tankönyvkiadó,
Budapest 1962
- 67 W.Klemperer, G.C.Pimentel: J. Chem. Phys. 22, 1399 /1954/
- 68 Erdey-Grúz T.: Elektódfolyamatok kinetikája, Akadémiai Kiadó,
Budapest, 1969.
- 69 L.Müller, L.Nekrassow: Electrochim. Acta 9, 1015 /1964/

Köszönetet mondok Dr. Császár József tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy munkámat a Tanszéken lehetővé tette.

Megköszönöm témavezetőmnek, dr. Novák Mihály kandidátusnak a munka kivitelezése során nyújtott elméleti és gyakorlati irányítását.

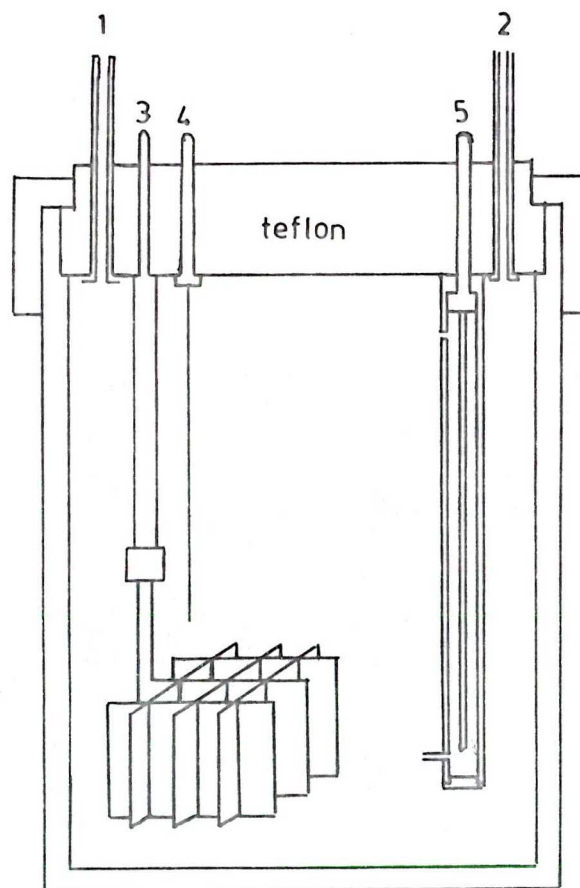
Köszönet illeti Tranger Béláné vegyésztechnikust áldozatkész segítő munkájáért.



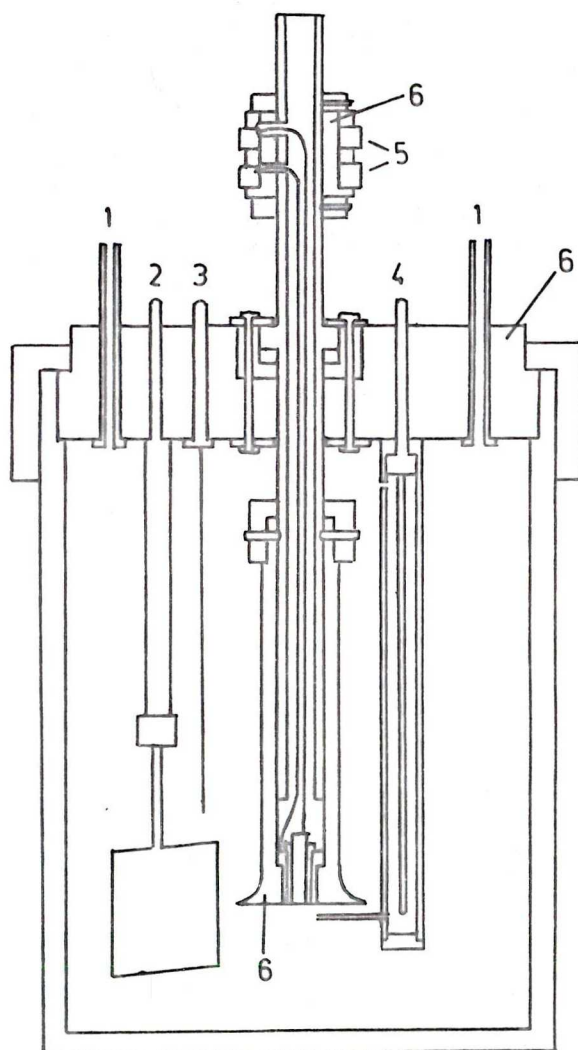
1. ábra: Az elektrokémiai fluorozás tanulmányozásához
használt berendezés felépítése



- 1 bevezetés
- 2 elvezetés
- 3 120 cm²-es elektród
- 4 szintjelző
- 5 referenselektrod

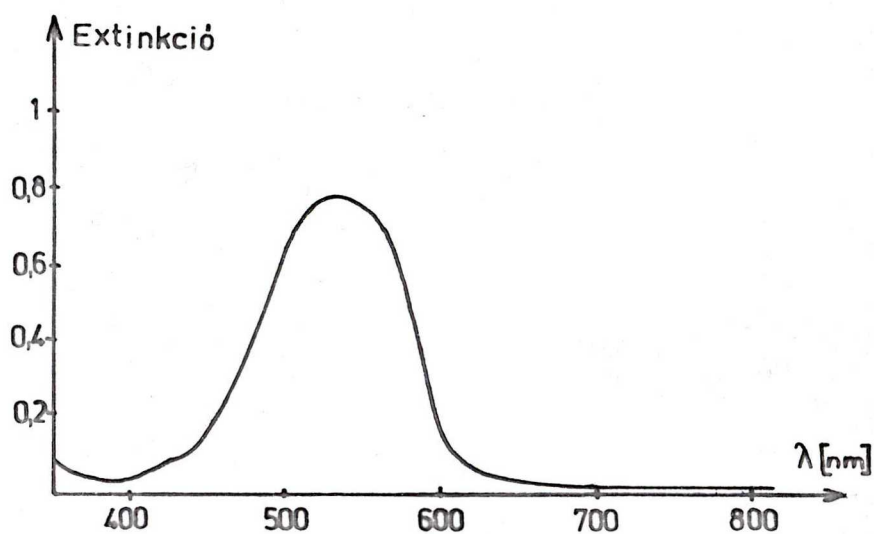


2. ábra: Preparatív célokra használt cella felépítése

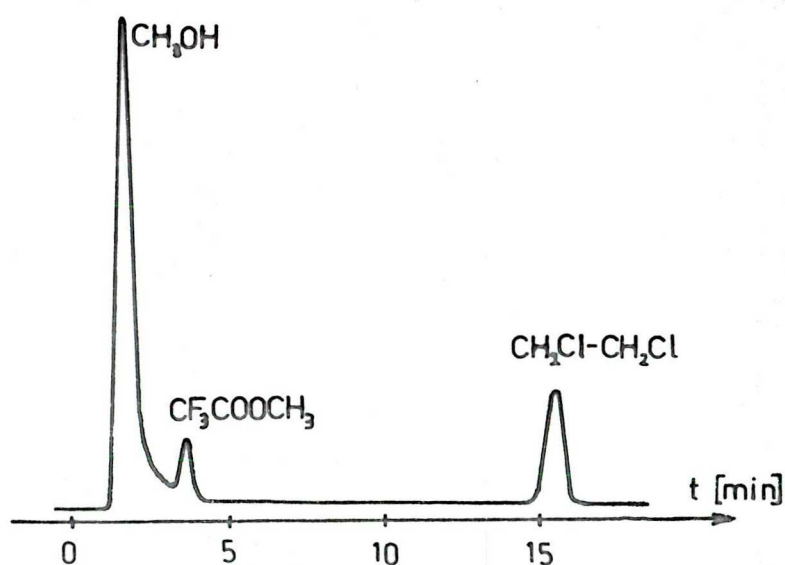


- 1 be-és elvezetés
- 2 60cm²-es elektród
- 3 szintjelző
- 4 referens elektród
- 5 áramszedők
- 6 teflon

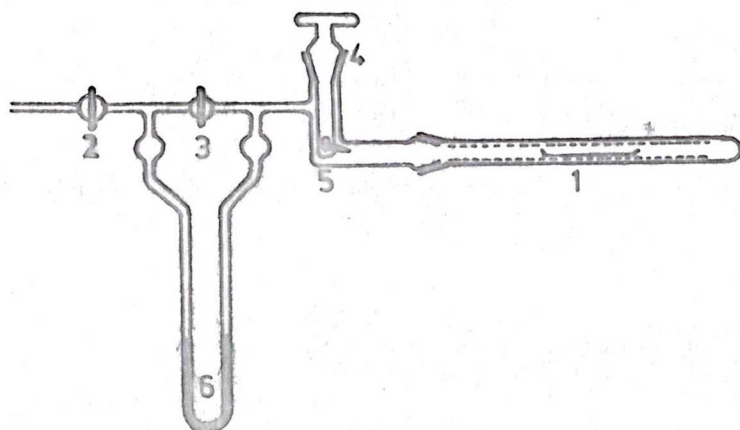
3. ábra: A gyűrűs forgó korongelektróddal ellátott cella felépítése



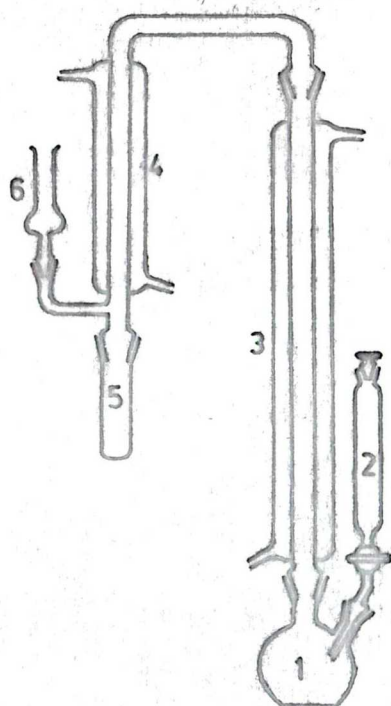
4. ábra: Metilvörös abszorpciós szinképe



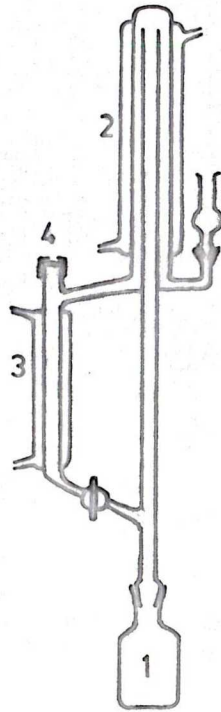
5. ábra: Metanol, trifluor-ecetsav-metilészter és 1,2-diklór-etán szétválasztásakor kapott kromatogram



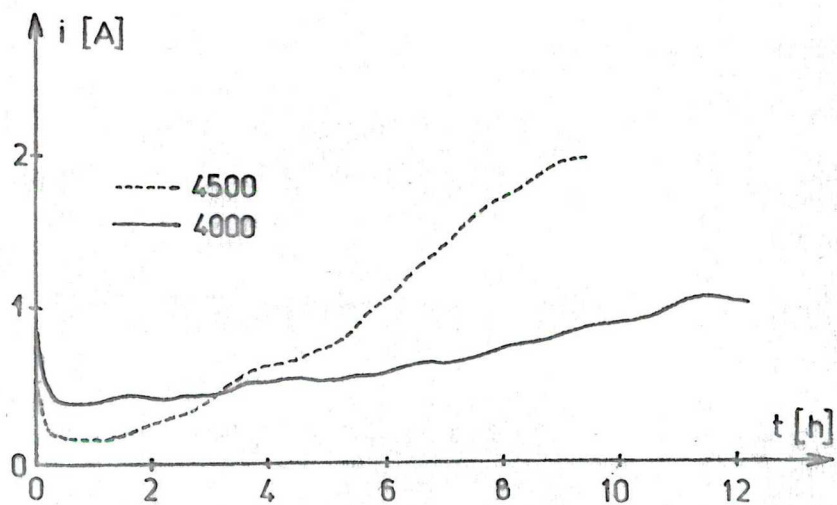
6. ábra: Fluor tartalmú szerves vegyületek nátriummal történő elbontására használt készülék



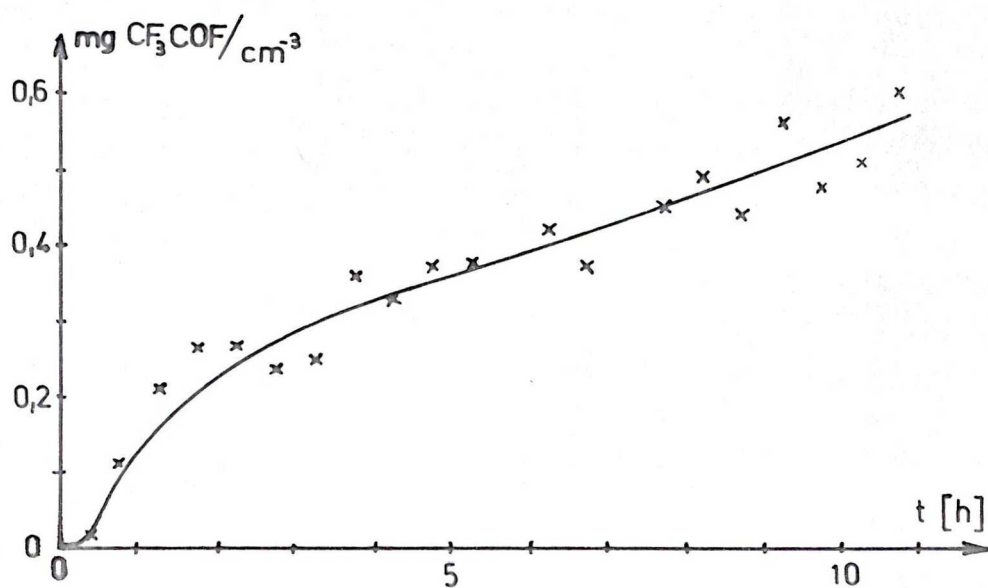
7. ábra: Az acetil-fluorid előállítására szolgáló készülék



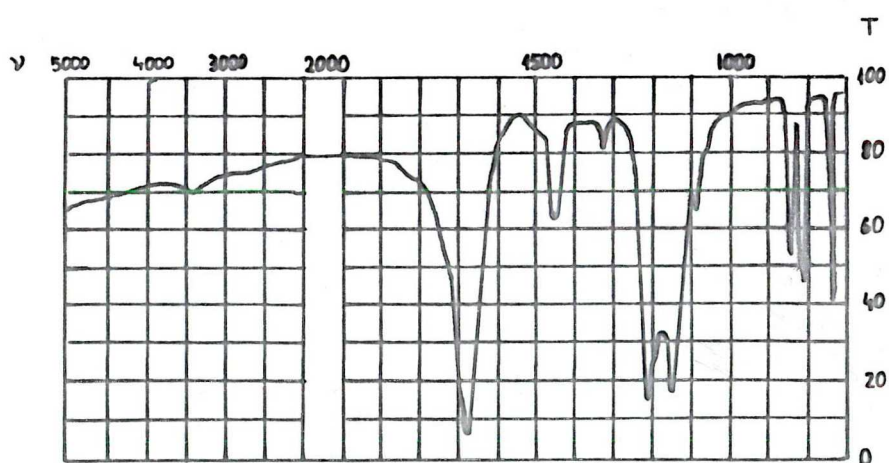
8. ábra: Az acetil-fluorid felhasználás előtti desztillációjakor használt készülék



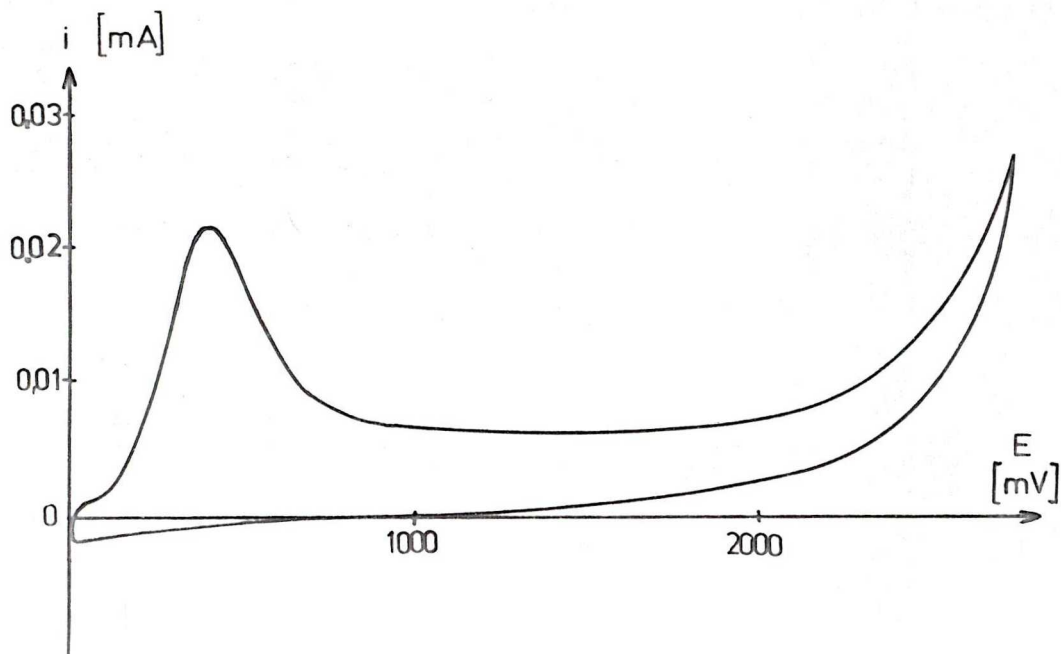
9. ábra: Az áram változása az acetil-fluorid 4000 és 4500 mV-on végzett fluorozása alatt. A hőmérséklet 0°C , a nikkel anód geometriai felülete 120 cm^2



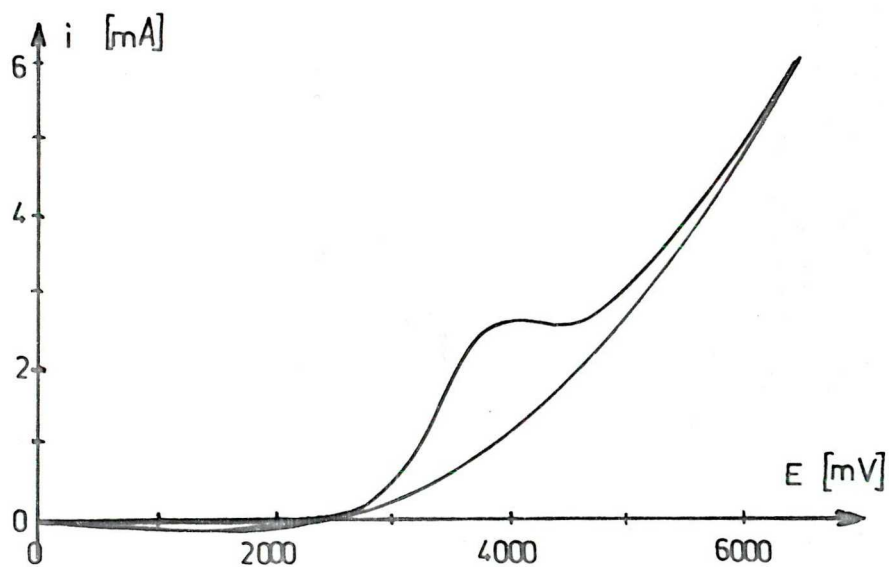
10. ábra: A trifluor-acetil-fluorid koncentrációjának változása az elektród feletti gáztérben



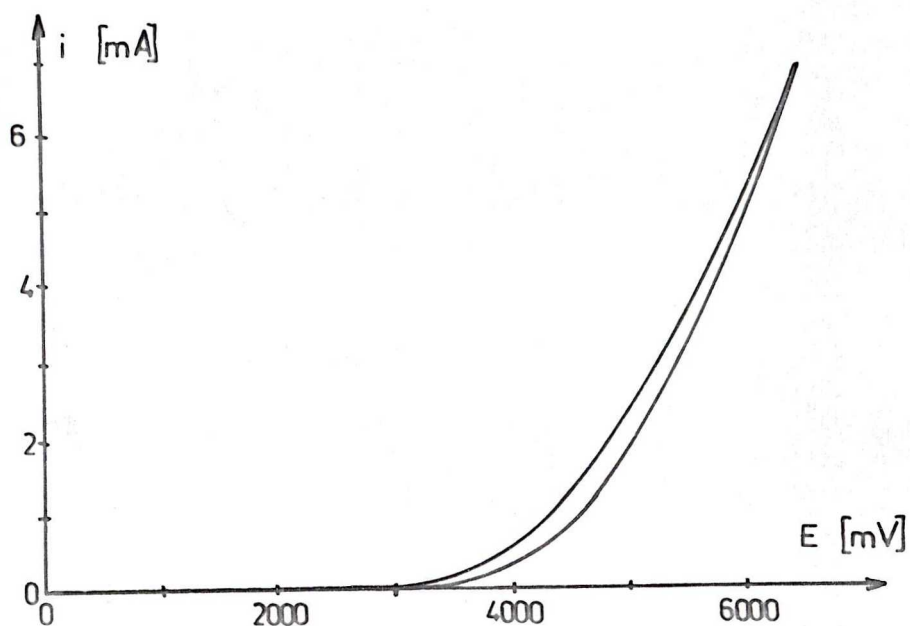
11. ábra: A nátrium-trifluor-acetát infravörös abszorpciós szinképe



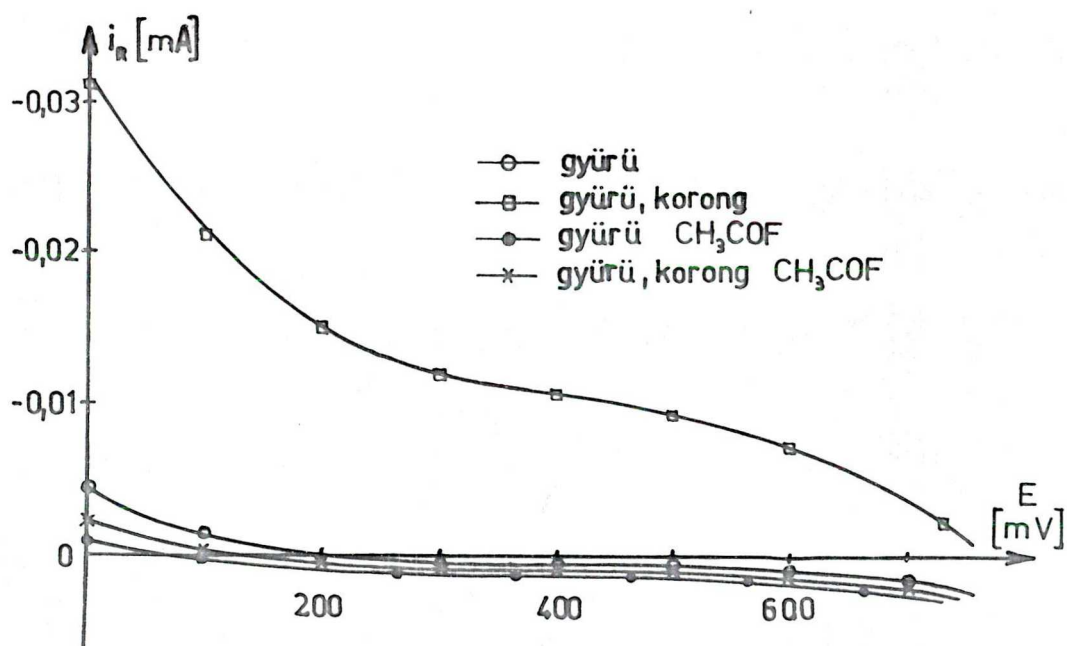
12. ábra: A nikkel potenciodinamikus áram-potenciál görbéje 0 és 2750 mV között alapoldatban. A potenciál változás sebessége 330 mV/s.



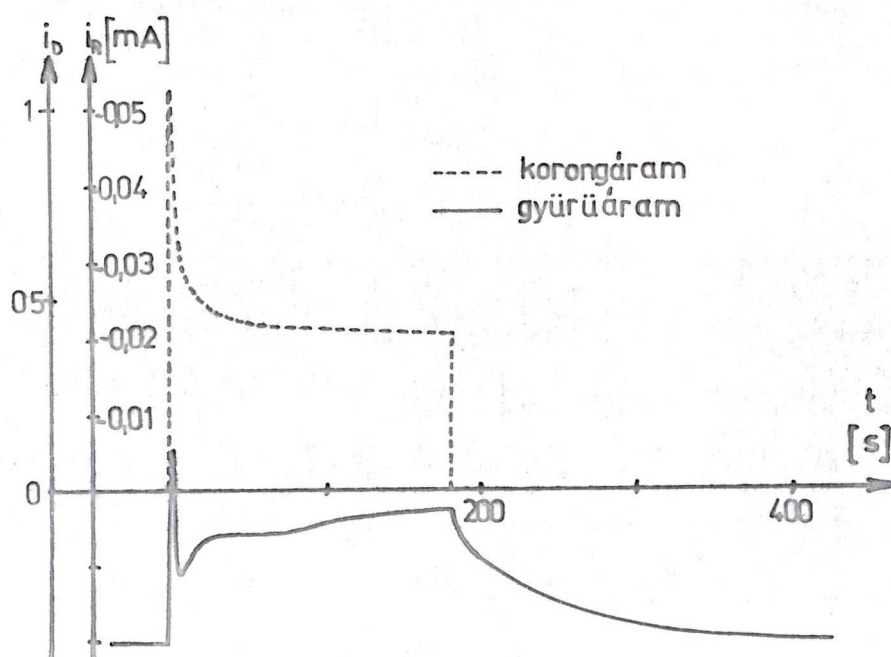
13. ábra: A nikkel potenciodinamikus áram-potenciál görbéje 0 és 6500 mV között alapoldatban. A potenciál változás sebessége 100 mV/s.



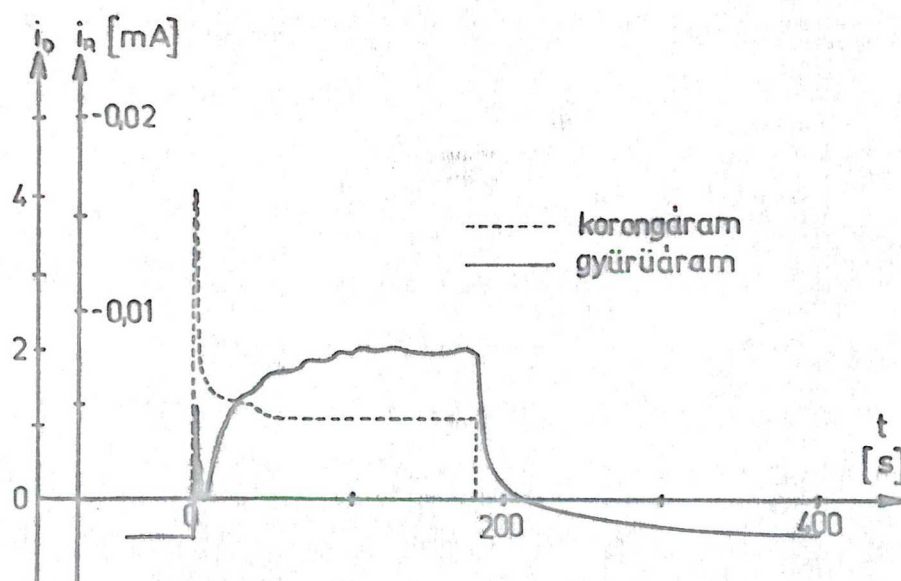
14. ábra: A nikkel potenciodynamikus áram-potenciál görbéje 0 és 6500 mV között $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál. A potenciál változás sebessége 100 mV/s .



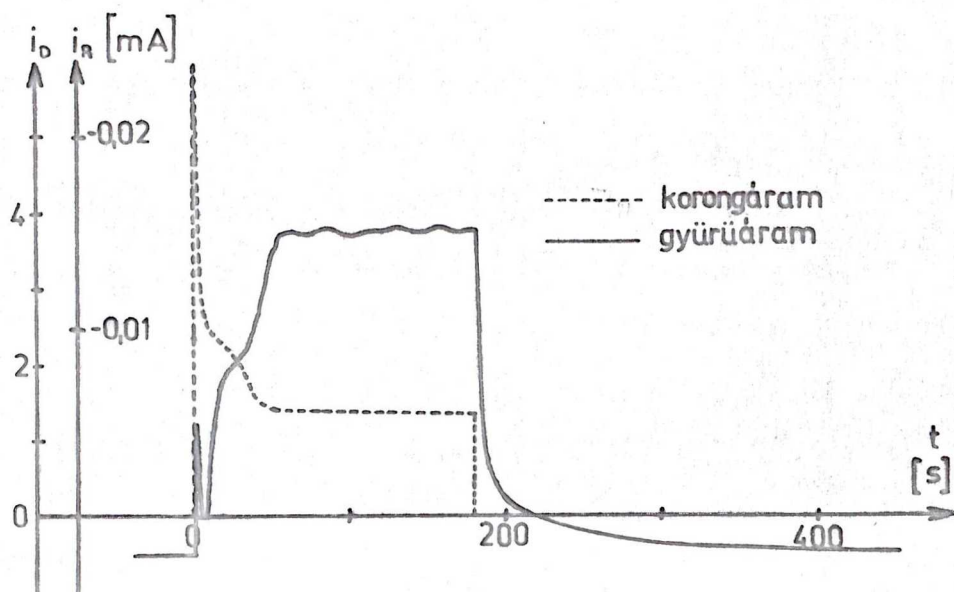
15. ábra: A gyűrűáram-potenciál görbék alapoldatban és $0,08 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál



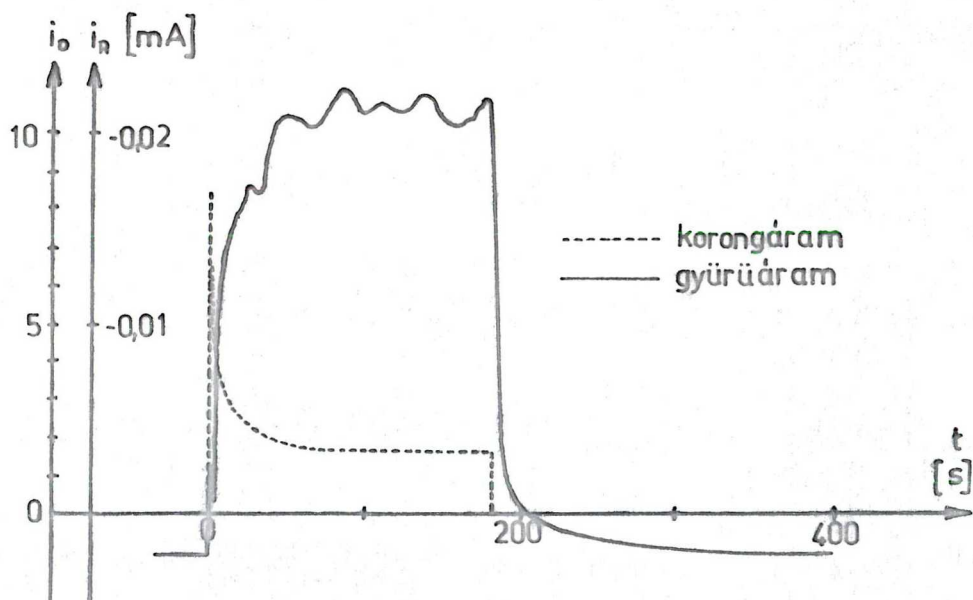
16. ábra: A gyűrű- és korongáram változása az idővel. A korong polarizációs potenciálja 3750 mV, a gyűrűé 300 mV.



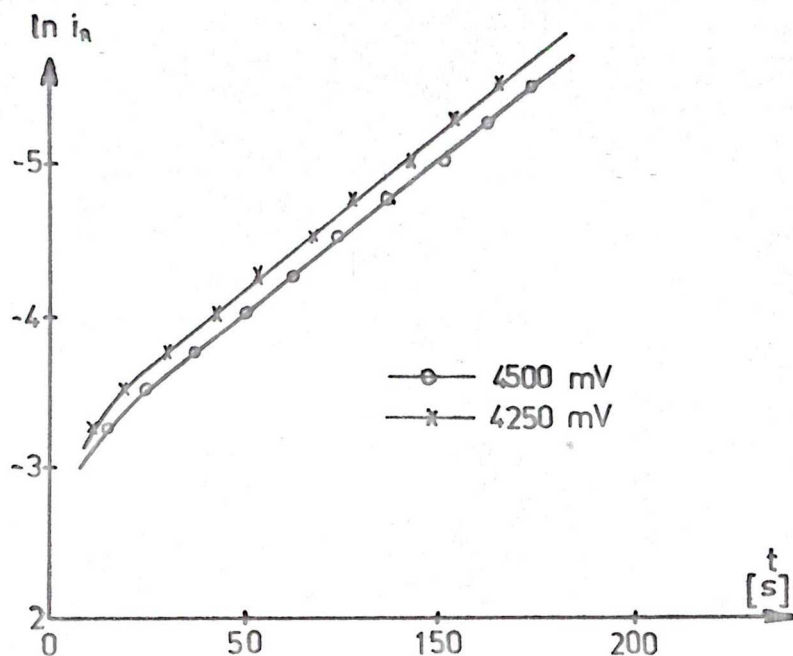
17. ábra: A gyűrű- és korongáram változása az idővel. A korong polarizációs potenciálja 4000 mV, a gyűrűé 300 mV.



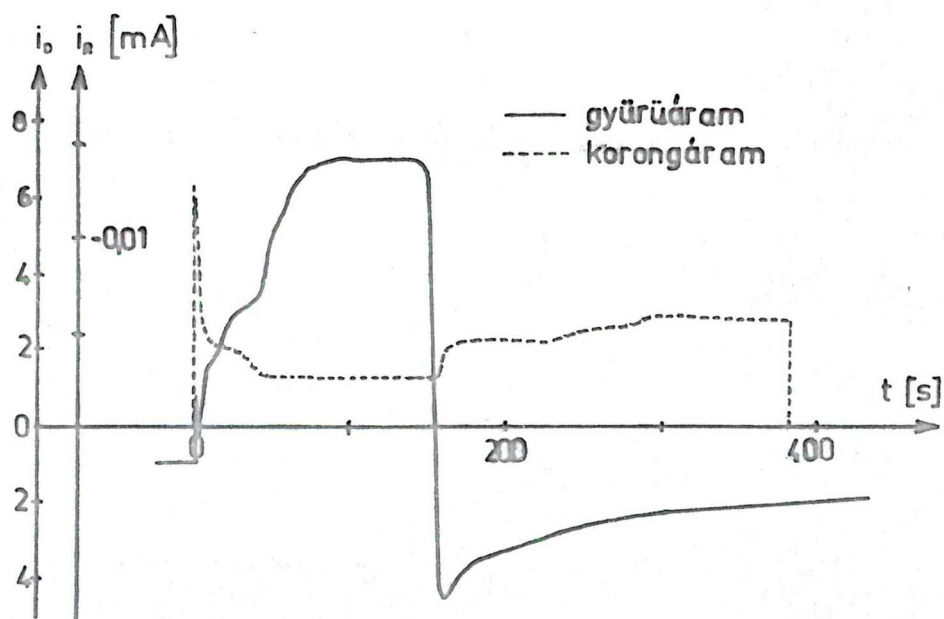
18. ábra: A gyűrű- és korongáram változása az idővel. A korong polarizációs potenciálja 4250 mV, a gyűrűé 300 mV.



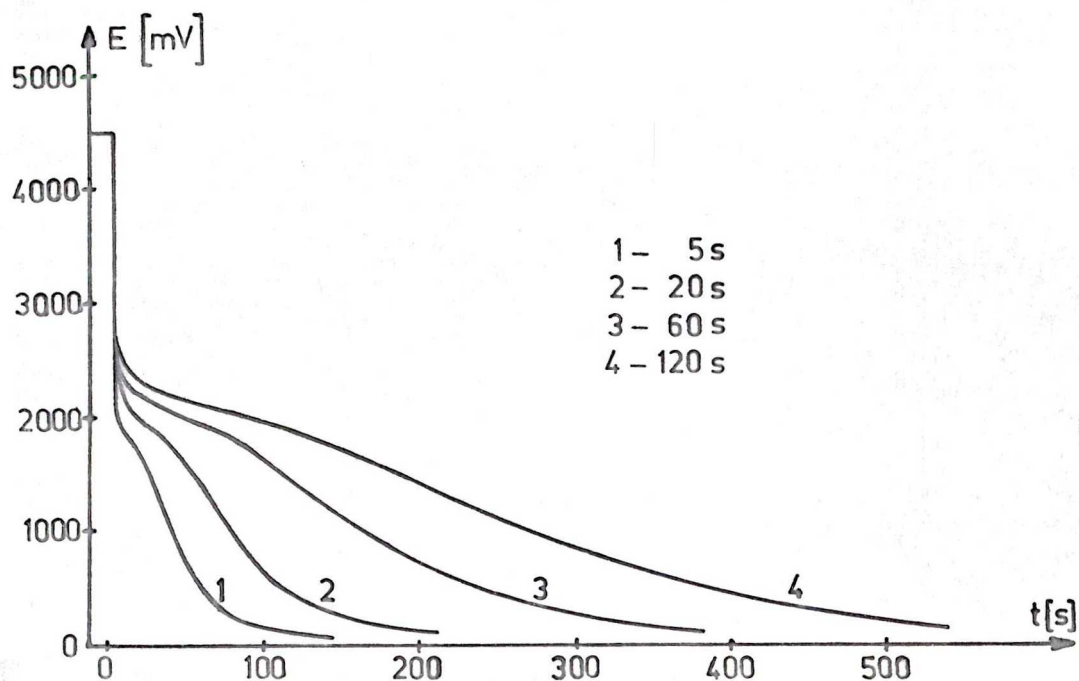
19. ábra: A gyűrű- és korongáram változása az idővel. A korong polarizációs potenciálja 4500 mV, a gyűrűé 300 mV.



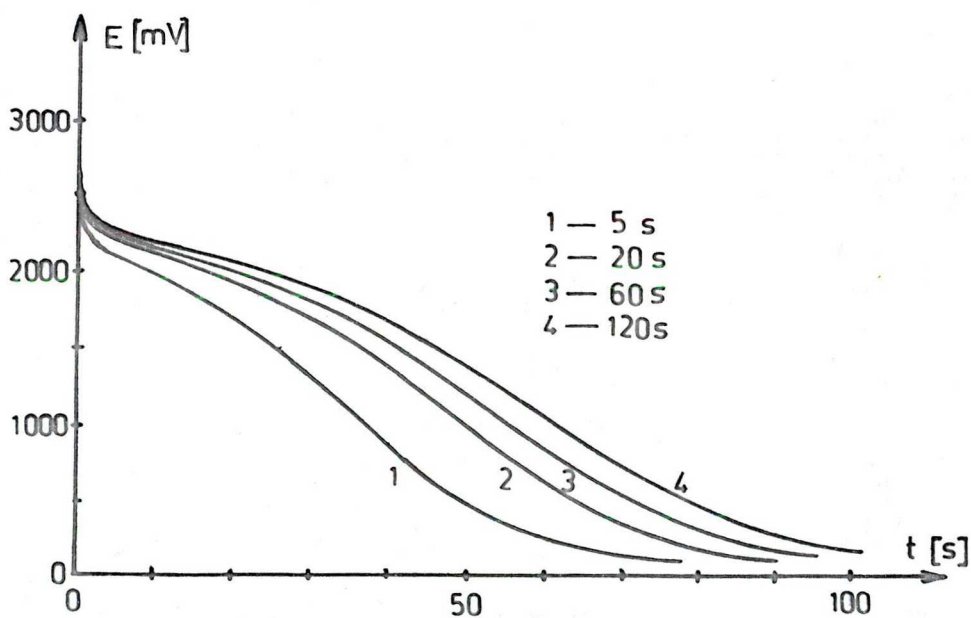
20. ábra: A 4250 és 4500 mV-os korong polarizáció után mért gyűrűáram logaritmusa az idő függvényében ábrázolva



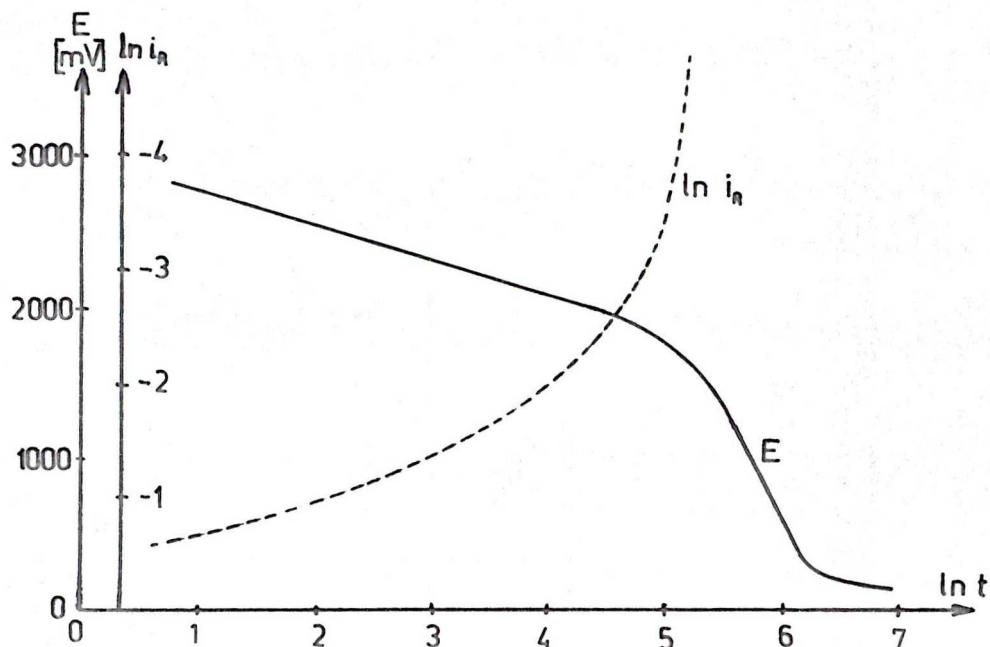
21. ábra: A gyűrű- és korongáram változása 0,008 M acetil-fluorid hozzáadásának hatására



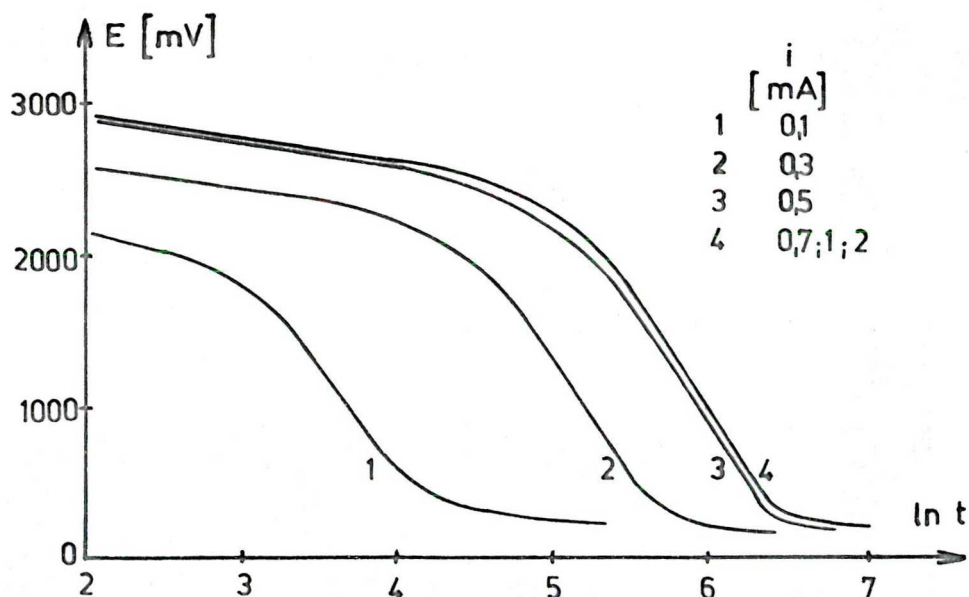
22. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változása különböző ideig tartó 4500 mV-os polarizáció után alapoldatban



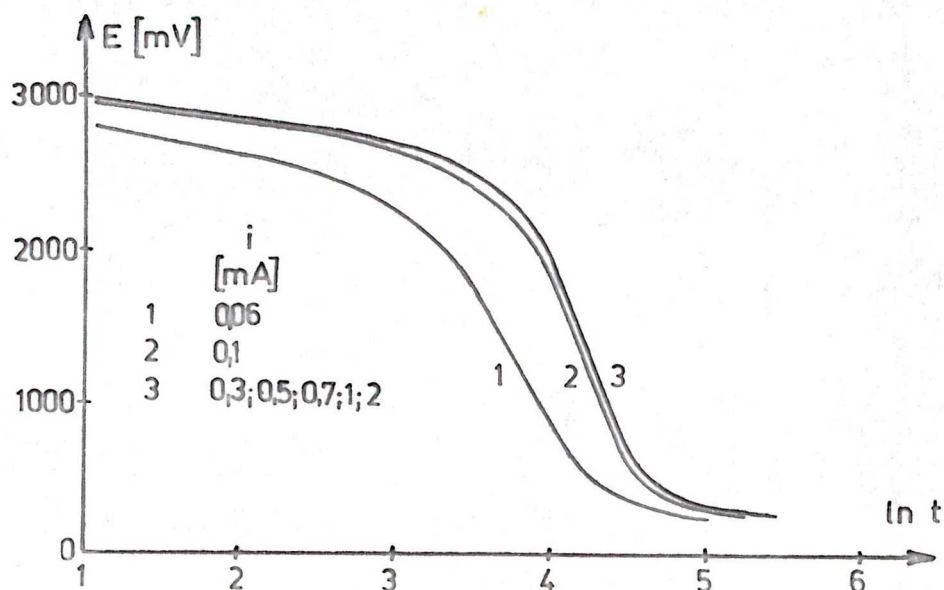
23. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változása különböző ideig tartó 4500 mV-os polarizáció után 0,8 M dm^{-3} acetyl-fluorid koncentrációnál



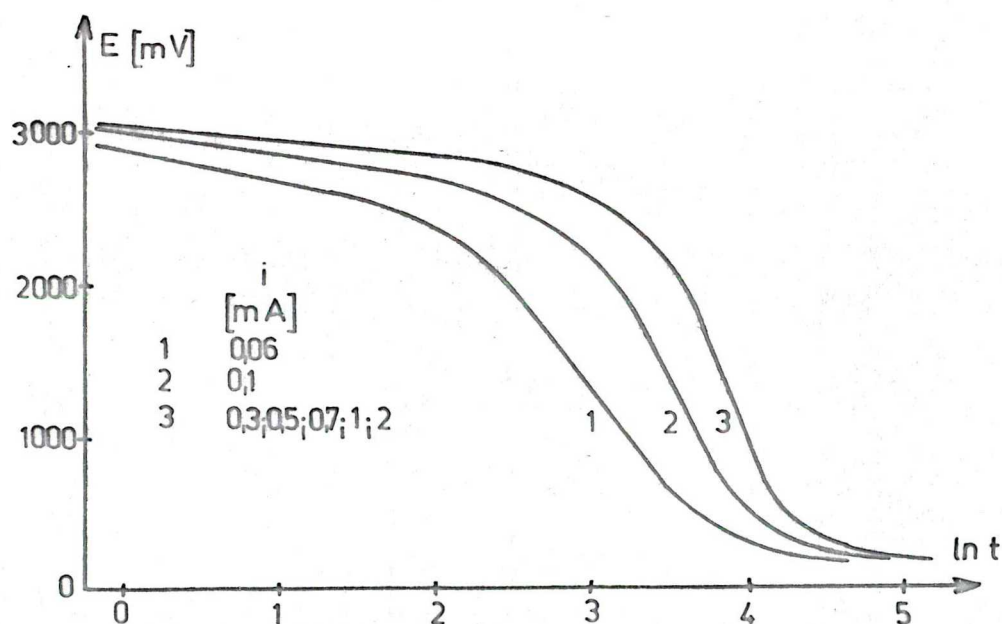
24. ábra: A korong nyitottáramköri potenciálja és a gyűrűn mért katódos áram logaritmusa az idő logaritmusának függvényében. A korong potenciálja a polarizáció megszakítása előtt 4500 mV volt.



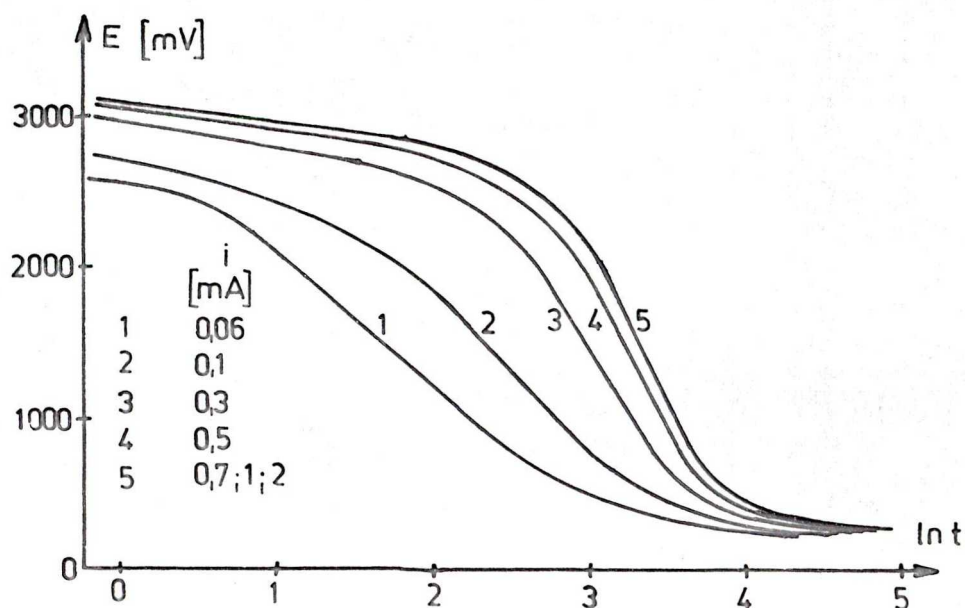
25. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáramköri potenciál változás az idő logaritmusának függvényében alapoldatban



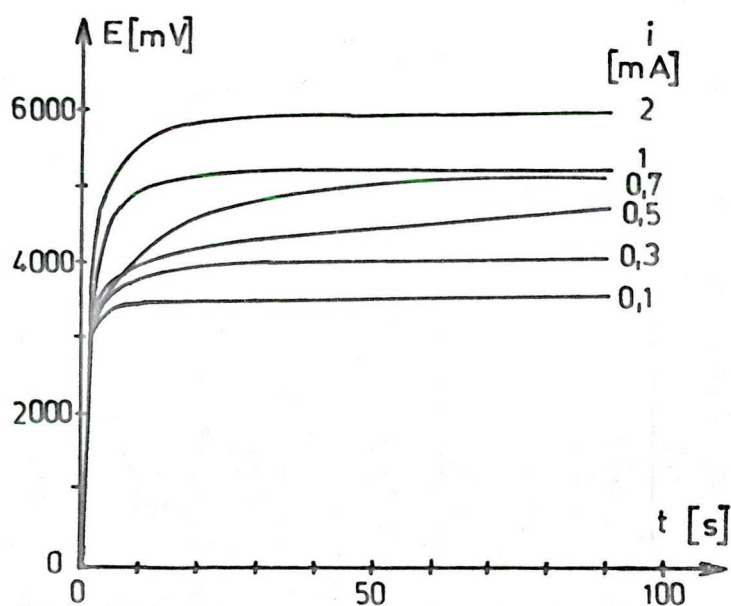
26. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változás az idő logaritmusának függvényében $0,08 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál.



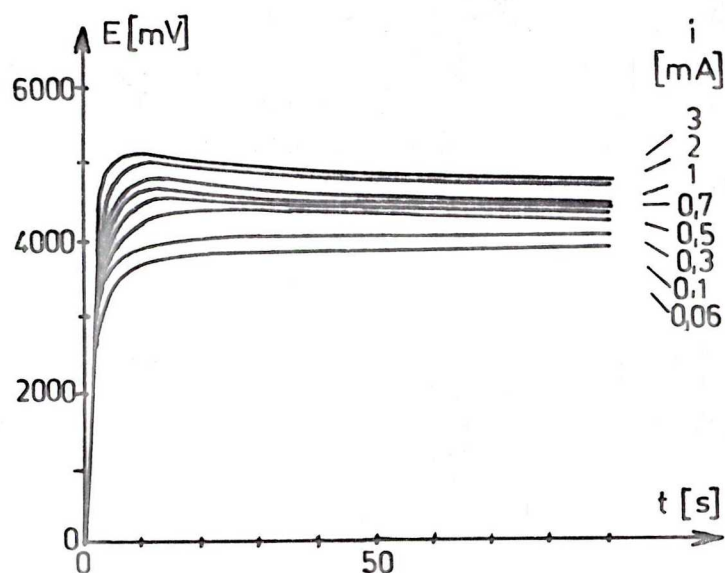
27. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változás az idő logaritmusának függvényében $0,35 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál.



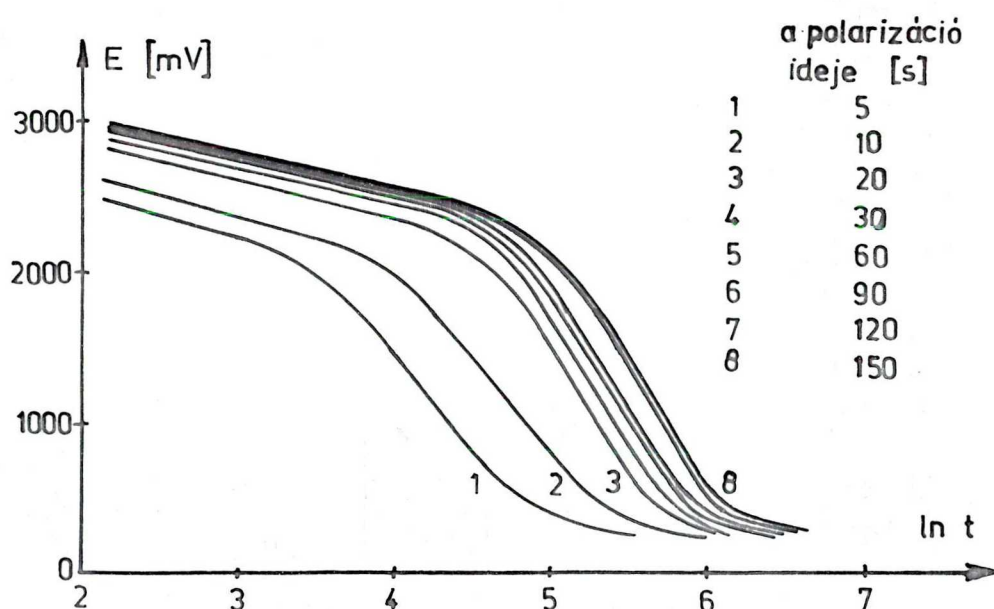
28. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változás az idő logaritmusának függvényében $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál



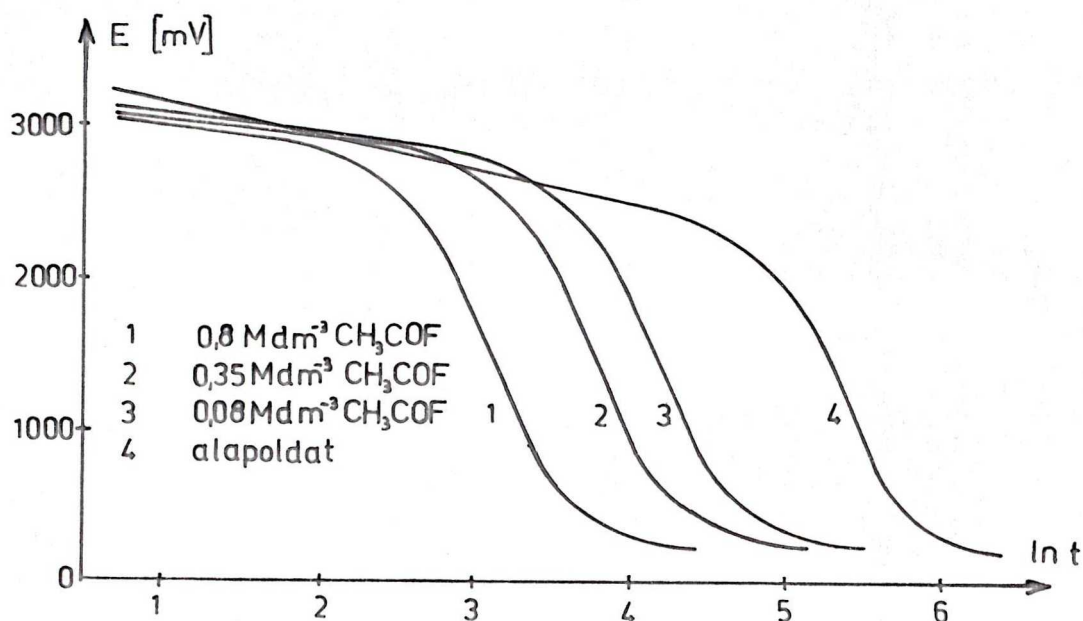
29. ábra: Az elektród potenciáljának változása különböző áramokkal 90 s-ig tartó anódos polarizáció alatt alapoldatban



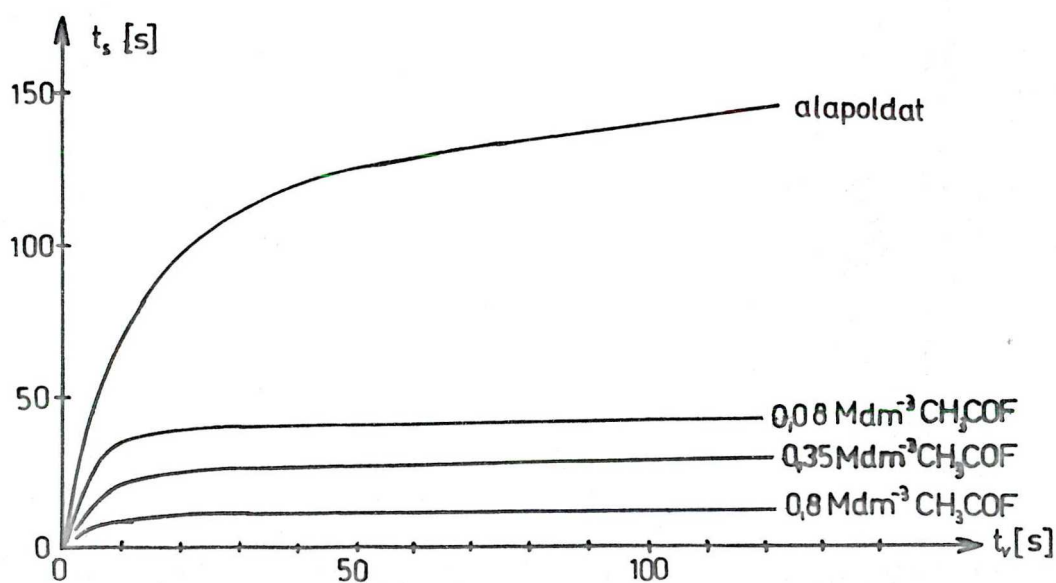
30. ábra: Az elektród potenciáljának változása különböző áramokkal 90 s-ig tartó anódos polarizáció alatt $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál



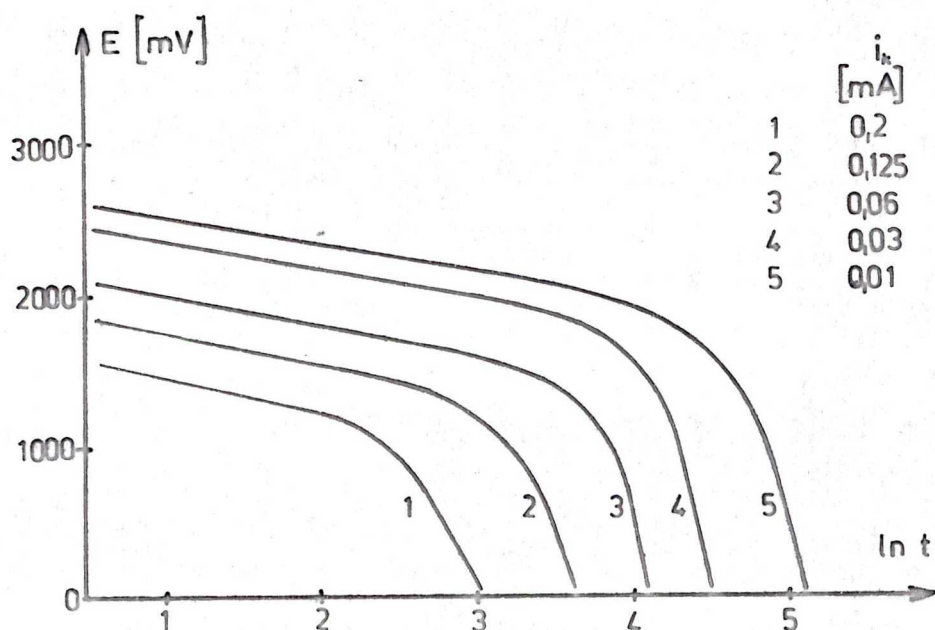
31. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáram-köri potenciál változása az idő logaritmusának függvényében különböző ideig tartó 1 mA-es anódos polarizáció után



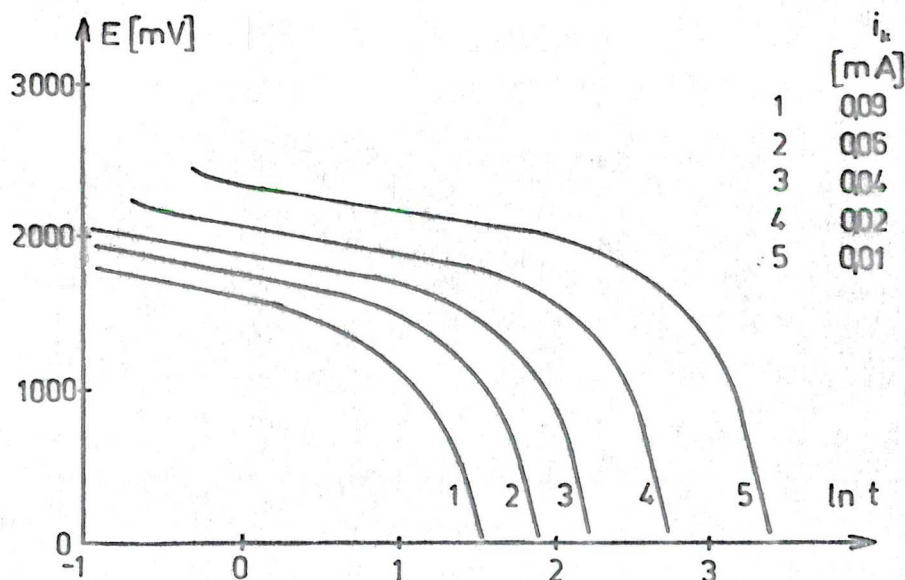
32. ábra: A réteg spontán lebomlását kísérő nyitottáramkörüi potenciál változása az idő logaritmusának függvényében 60 s-ig tartó 1 mA-es anódos polarizáció után alapoldatban, 0,08, 0,35 és 0,8 Mdm⁻³ acetil-fluorid koncentrációnál



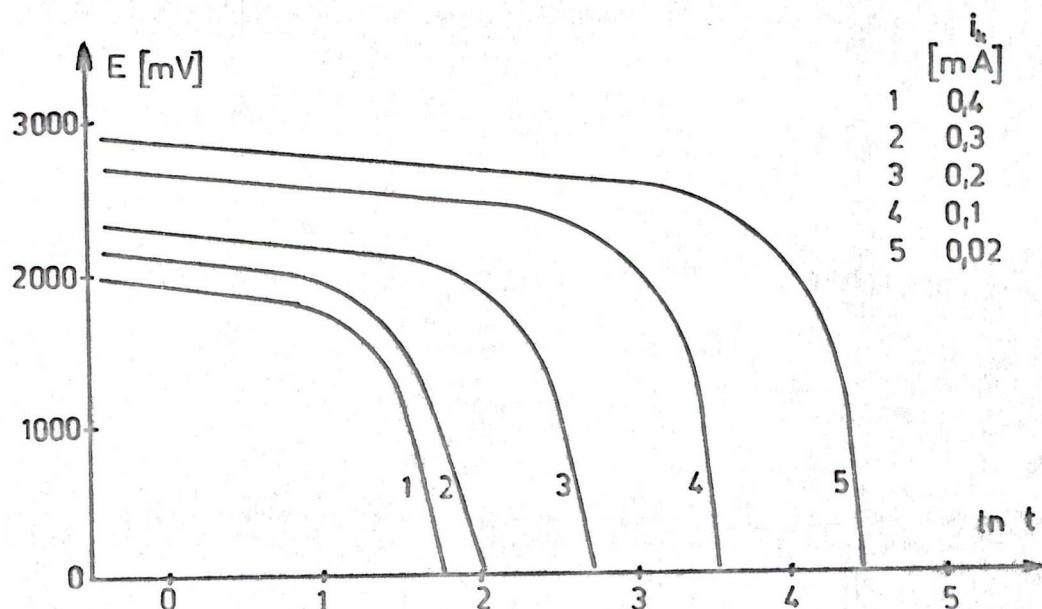
33. ábra: A réteg spontán lebomlásának ideje (t_s) az 1 mA-es anódos polarizáció idejének (t_v) függvényében alapoldatban, 0,8, 0,35 és 0,8 Mdm⁻³ acetil-fluorid koncentrációnál



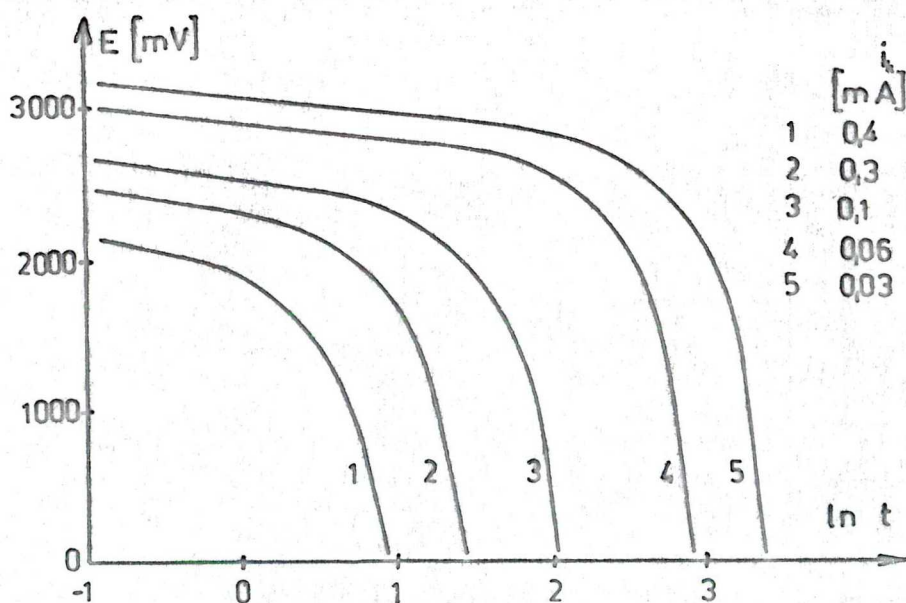
34. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során alapoldatban. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 4500 mV-on polarizáltuk.



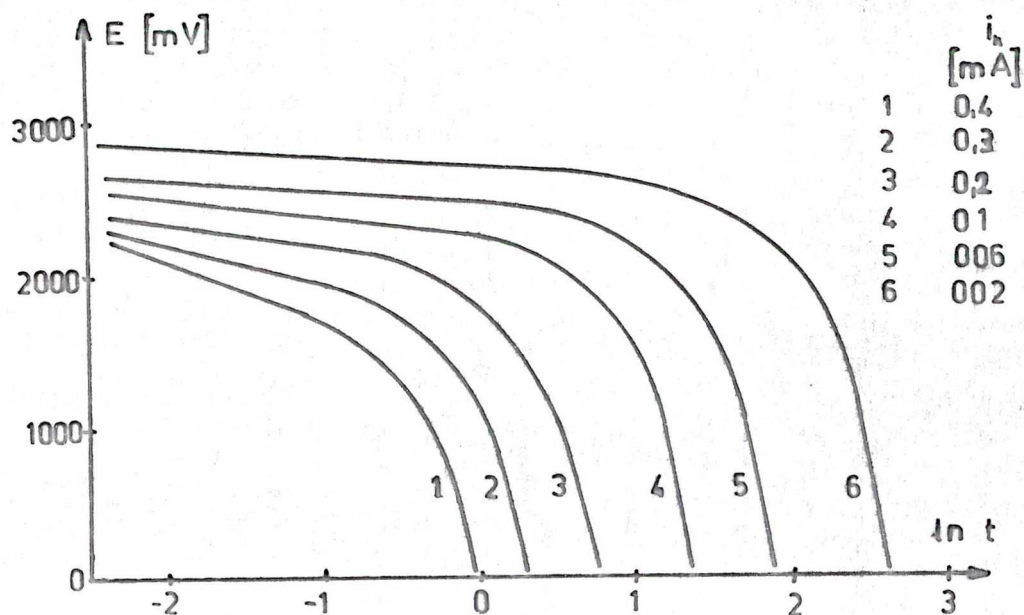
35. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során 0,8 Mdm⁻³ acetil-fluorid koncentrációnál. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 4500 mV-on polarizáltuk.



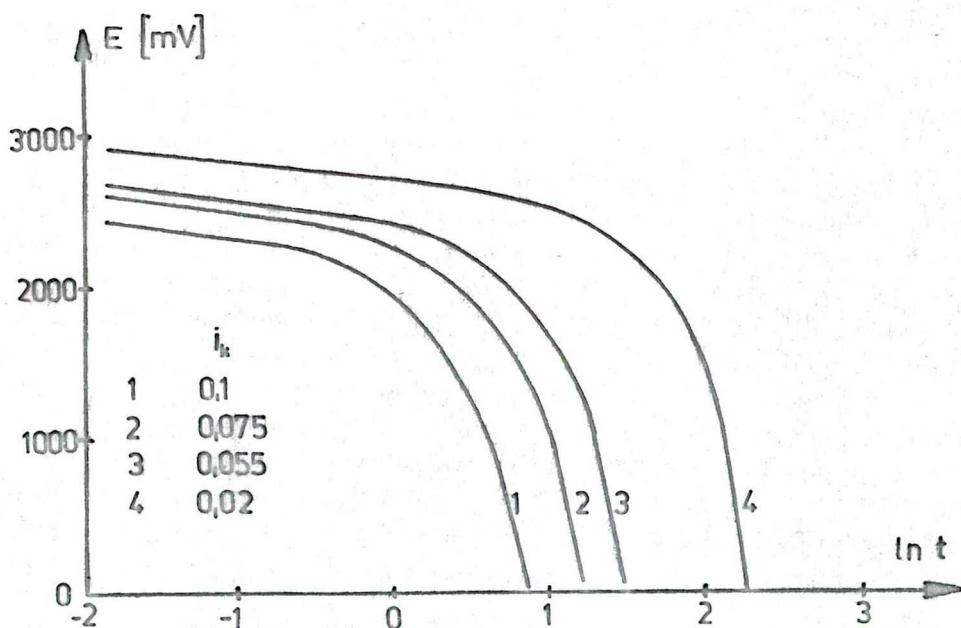
36. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során alapoldatban. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 1 mA-rel anódosan polarizáltuk.



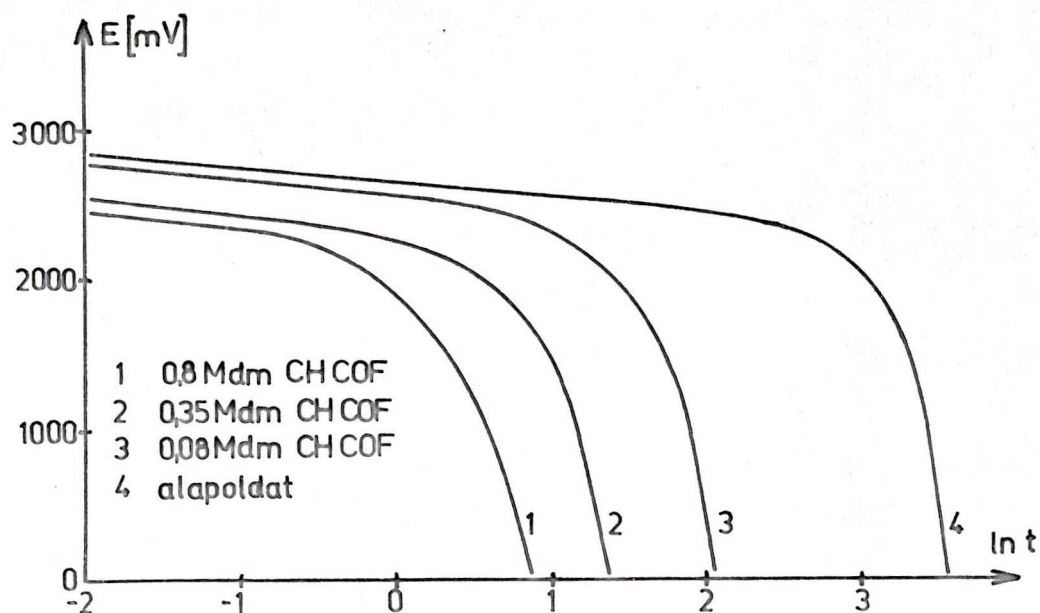
37. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során 0,08 Mdm⁻³ acetyl-fluorid koncentrációnál. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 1 mA-rel anódosan polarizáltuk.



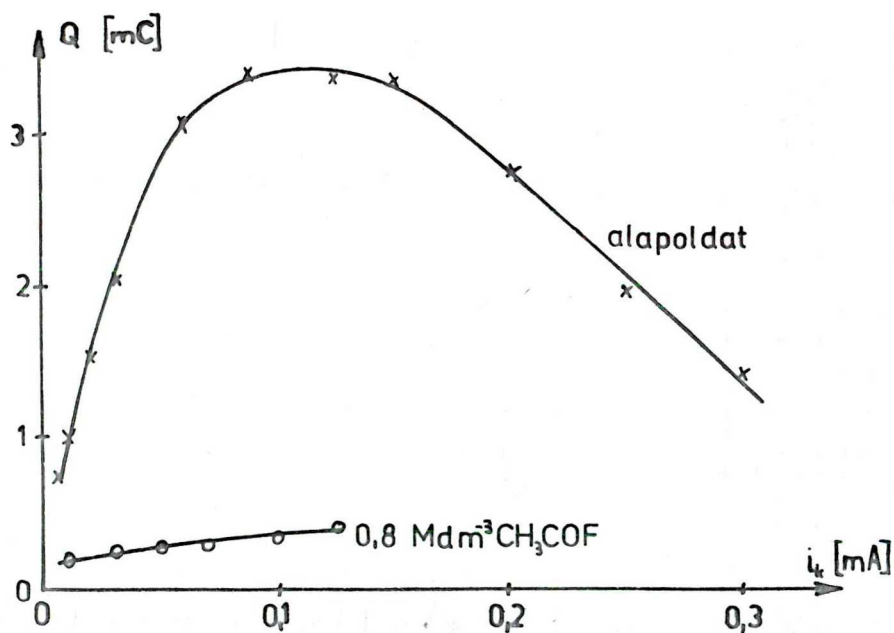
38. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során $0,35 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 1 mA-rel polarizáltuk.



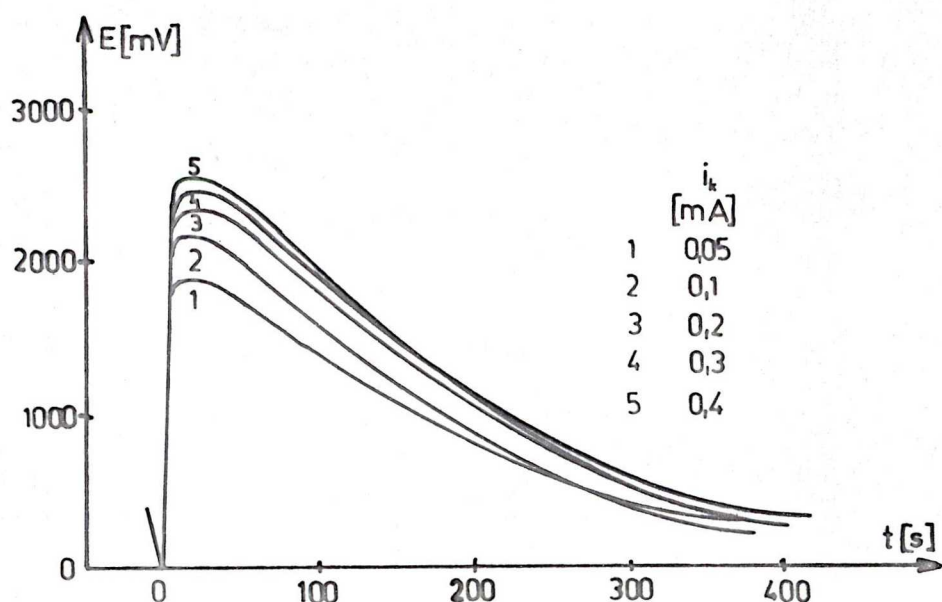
39. ábra: Az elektród potenciáljának változása az idő logaritmusának függvényében különböző katódos áramokkal végzett lebontások során $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetyl-fluorid koncentrációnál. Az elektródot előzőleg 60 s-ig 1 mA-rel anódosan polarizáltuk.



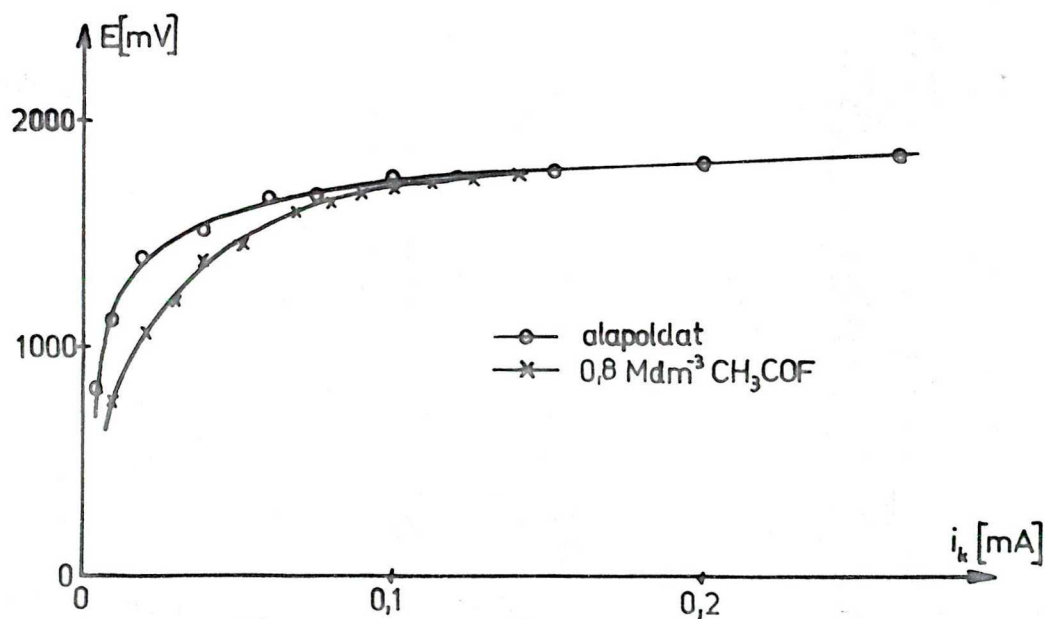
40. ábra: Az acetil-fluorid koncentrációjának hatása a galvanosztatisztikus kiépítést követő 0,1 mA-rel végzett katódos lebontásoknál



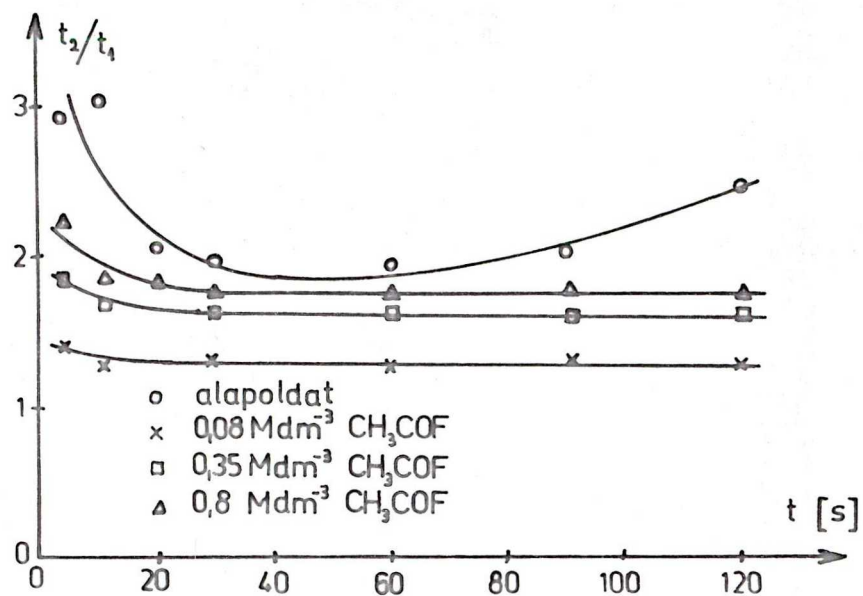
41. ábra: A katódos lebontás alatt átfolyt töltés a katódos áram függvényében



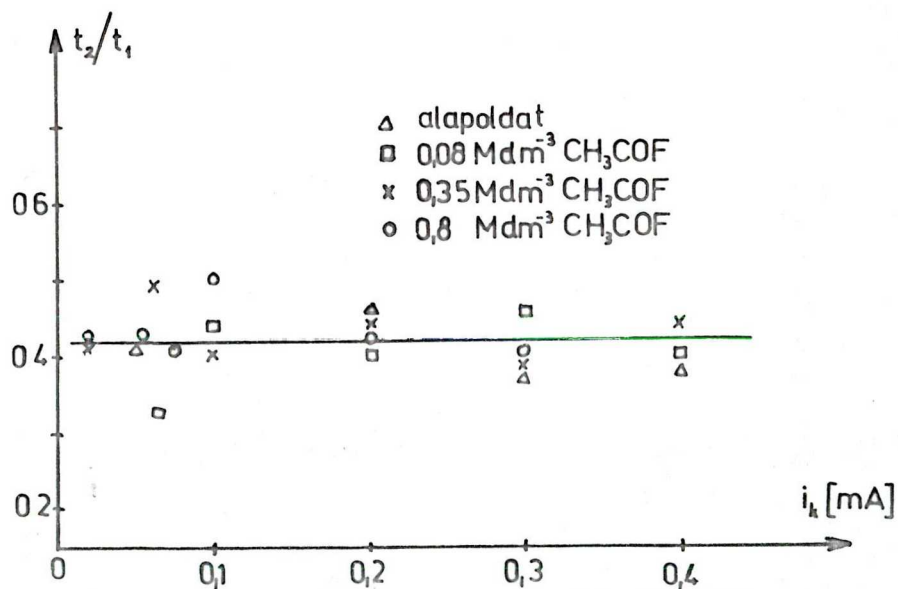
42. ábra: Az elektród nyitottáramköri potenciáljának változása a különböző áramokkal végzett katódos lebontás 0 mV-nál történt megszakítása után alapoldatban



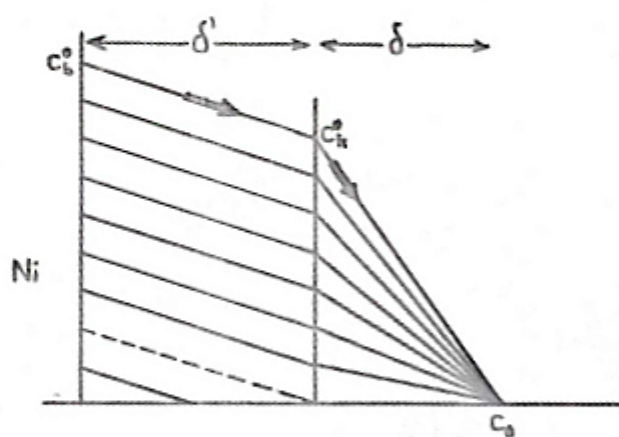
43. ábra: Az alapoldatban és $0,8 \text{ Mdm}^{-3}$ acetil-fluorid koncentrációnál mért potenciál visszatérés maximuma a katódos áram függvényében



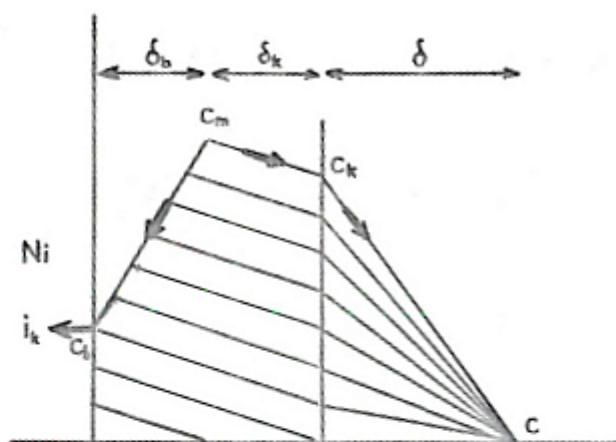
44. ábra: A fluor transzport (t_1) és réteg lebomlás időtartamának (t_2) viszonya spontán lebomlás esetén



45. ábra: A fluor transzport (t_1) és réteg lebomlás időtartamának (t_2) viszonya katódos lebontás esetén



46. ábra: Az anódon uralkodó viszonyok spontán lebomlás esetén



47. ábra: Az anódon uralkodó viszonyok katódos lebontás esetén