ETH zürich

ETH Library

Untersuchungen auf dem Gebiete der Fluordarstellung

Doctoral Thesis

Author(s):
Aeschbach, Peter

Publication date:
1951

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088949

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2037

Untersuchungen auf dem Gebiete der Fluordarstellung

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

PETER AESCHBACH

dipl. Ingenieur-Chemiker

von Leutwil (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

1951

Buchdruckerei Schweizerische Bodensee-Zeitung AG. Romanshorn

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und das mir stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 9

I. Entwicklung der elektrolytischen Fluordarstellung 11

1. Literaturübersicht 11
2. Konstruktionsdetails und Betriebsdaten der Fluorzellen . . 13
   a) Art und Zusammensetzung des Elektrolyten
   b) Anode
   c) Kathode und Diaphragma
   d) Anodische Stromdichte

II. Umgang mit Flußsäure und Fluor 17

1. Konstruktionsmaterialien 17
   a) Flußsäure-Apparaturen
   b) Fluor-Apparaturen
   c) Dichtungen und Isolationen
2. Physiologische Wirkung und Schutzmaßnahmen 21

III. Darstellung von reiner Flußsäure 22

1. Analytisches 23
2. Verfahren zur Reinigung von Flußsäure 26
   a) Absorption in kalter Schwefelsäure
   b) Absorption in Kaliumsulfatlösung
   c) Fraktionierte Kondensation
   d) Adsorption an Natriumfluorid

IV. Darstellung von wasserfreiem Fluorwasserstoff 31

1. Fraktionierte Destillation von Flußsäure 32
   a) Destillationsversuche mit 70%iger Flußsäure
   b) Destillation des azeotropen Gemisches unter Zusatz einer dritten Komponente
   c) Einfluß des Druckes auf das azeotrope Gemisch
2. Thermische Zersetzung von Kaliumbifluorid 40

V. Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse 41

1. Herstellung des Elektrolyten KF · 2HF 41
2. Konstruktion einer Fluorzelle 42
   a) Zelle
   b) Zugehörige Aggregate
   c) Betriebsdaten

Seite

3. Betrieb der Fluorzelle 47
   a) Entwässerung des Elektrolyten
   b) Bestimmung des entwickelten Fluors
   c) Stromausbeute
   d) Stromspannungskurven
   e) Temperaturkoeffizient der Spannung
   f) Energieausbeute

VI. Spezielle Elektrodenprobleme 53

1. Ueberspannung 53
   a) Elektromotorische Kraft einer Fluorzelle
   b) Ursache der Ueberspannung
   c) Meßmethoden
2. Nickelanoden 59
   a) Korrosion
   b) Höhere Nickelfluoride
3. Kohleanoden 62
   a) Literatur
   b) Versuche und Berechnungen

VII. Elektrochemische Fluorierung 69

1. Allgemeines 69
2. Elektrolytische Zerlegung von Metallfluoriden 70
3. Elektrolysen in Fluorwasserstoff 74
   a) Entwässerung von Flußsäure
   b) Fluorwasserstoff als Lösungsmittel
   c) Vorversuche und Konstruktion einer Zelle
   d) Elektrolysen unter Zusatz von Quecksilbercyanid und Silberfluorid
   e) Elektrolysen von Pyridin
4. Elektrolysen in Schmelzen von KF · 2—4 HF 84

Zusammenfassung 87

Literaturübersicht 89

Einleitung

Fluor, das reaktionsfähigste aller Elemente, ist das erste Glied der Halogene im Periodischen System. Das Normalpotential der Fluorelektrode beträgt 2,85 Volt und übersteigt damit die Werte von Chlor (1,36 Volt) und Sauerstoff (1,22 Volt) beträchtlich. Dadurch erklären sich die von anderen elektronegativen Elementen stark abweichenden Eigenschaften und Reaktionen von Fluor und seinen Verbindungen. Gasförmiges Fluor zeigt in größeren Konzentrationen eine schwach grünlich-gelbe Farbe. Sein auch in starker Verdünnung gut wahrnehmbarer Geruch ist ähnlich dem einer Mischung von Ozon und Chlor. Da elementares Fluor (krit. Temp. —129° C) bei gewöhnlicher Temperatur nicht verflüssigt werden kann und als hochkomprimiertes Gas eine sehr gefährliche Substanz ist, kann es vorläufig wohl kaum allgemeines Handelsprodukt werden. Im Vordergrund steht deshalb die Konstruktion von kleineren Fluorerzeugungsanlagen.

Obwohl Fluorverbindungen seit beinahe zwei Jahrhunderten bekannt sind, wurde Fluor selbst verhältnismäßig spät (1886) erstmals als Element dargestellt. Die Verzögerung in der Entwicklung ist vor allem den extremen Materialschwierigkeiten zuzuschreiben. Erst die kriegsbedingte Forderung nach Fluor brachte ab 1940 einen gewaltigen, keine Kosten scheuenden Ausbau der gesamten Fluorchemie. In den U.S.A. hatte man die Möglichkeit erkannt, die Uranisotopen 238 und 235 durch Thermodiffusion des gasförmigen Uraniumhexafluorides zu trennen, in Deutschland lag der Ansporn in der beabsichtigten Verwendung von Chlortrifluorid als Initialsprengstoff. Die damit einsetzende Forschung eröffnete vor allem mit den organischen Fluorderivaten ganz neue Möglichkeiten.

Die neuen amerikanischen Veröffentlichungen über die elektrolytische Darstellung von Fluor[22]) bringen neben Beschreibungen von technischen Fluorzellen nur wenige empirisch festgestellte Tatsachen. Es soll deshalb in der vorliegenden Arbeit versucht werden, den theoretisch interessanten Prozeß mit all den zusammenhängenden Problemen weiter abzuklären. Damit stellt sich auch die Aufgabe, die Zersetzung von Flußspat mit Schwefelsäure und die anschließende Herstellung von wasserfreiem Fluorwasserstoff näher zu untersuchen. Ein letzter Teil der Arbeit ist Untersuchungen über die direkte Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Fluor auf organische Verbindungen gewidmet.

I. Entwicklung der elektrolytischen Fluordarstellung

1. Literaturübersicht

H. Moissan[1]) gelang 1886 die erste erfolgreiche Darstellung von Fluor, indem er durch Zusatz von Kaliumfluorid leitend gemachten, flüssigen Fluorwasserstoff (KF · ca. 12 HF) der Elektrolyse unterwarf. Gefäß und Elektroden waren zunächst aus Platin (resp. einer Platin-Iridiumlegierung), später wurde ein U-Rohr aus Kupfer verwendet[2]). Bei einer Temperatur von weniger als —15° C und ca. 50 Volt Spannung lag die Stromausbeute unter 30 %. Es traten leicht Flußsäureverluste ein und zudem war der Platinverbrauch (5 g Platin pro g Fluor) sehr hoch. Trotz Verbesserungen der Apparatur durch die *Soc. Poulenc frères*[3]) und *O. Ruff*[4]) konnte sich diese Methode gegenüber dem Verfahren, das 1919 von *Argo und Mathers*[5]) veröffentlicht wurde, nicht behaupten. Hier diente zum ersten Mal eine Kaliumbifluoridschmelze KF · HF als Elektrolyt (Hochtemperaturmethode). Bei einer Arbeitstemperatur von zirka 250° bewährte sich Graphit als Anodenmaterial. Durch diese bedeutende Vereinfachung in der präparativen Herstellung des Elementes nahm die gesamte Fluorchemie einen neuen Aufschwung. 1925 konstruierte *Lebeau*[6]) eine Zelle, die mit einer Schmelze von KF · 3 HF (Smp. 65°) arbeitete und begründete damit das sog. Mitteltemperaturverfahren. Dieses umfaßt Zusammensetzungen von KF · 1,8 HF bis KF · 3 HF bei Betriebstemperaturen von 75°—115° C. Anfänglich verwendete man Nickelanoden, welche später durch Anoden aus amorphem Kohlenstoff ersetzt wurden.

Diese beiden letzteren Verfahren wurden nebeneinander weiterentwickelt und verbessert. Die meisten Versuche verfolgten aber vorab das Ziel, Fluor für präparative Zwecke darzustellen. Die elektrochemischen Vorgänge und der wirtschaftliche Betrieb der Zelle

wurden allgemein nicht näher studiert. Im folgenden sollen daher nur jene Veröffentlichungen kurz erwähnt werden, welche eine wesentliche Aenderung oder konstruktive Verbesserungen der apparativen Hilfsmittel brachten.

O. Ruff[7]) elektrolysierte KF · 1,8 HF in der gleichen Apparatur wie Argo bei 180—200 ° C. *F. Meyer* und *W. Sandow*[8]) verwendeten ein Elektrolysiergefäß aus Achesongraphit und als Anode einen Graphitstab mit Rillen zur Vergrößerung der Oberfläche. Bei 9—11 Amp. und 14—16 Volt betrug die Stromausbeute ca. 75 %. *J. Simons*[9]) bespricht die obige Apparatur und stellt gegenüber derjenigen von Argo keine Verbesserung fest. Er empfiehlt zur Reinigung des Elektrolyten die Vorelektrolyse in einem offenen Gefäß. *Bancroft* und *Jones*[10]) verwendeten erstmals als Kathode ein Gefäß aus Magnesium statt wie bisher aus Kupfer. Auf der Gefäßwand bildete sich jedoch (analog wie beim Kupfer) eine schlecht leitende Magnesiumfluoridschicht. Zudem löste sich ein Teil des Fluorides in der Schmelze, wodurch diese dickflüssig und damit schlechter leitend wurde und stark schäumte. *M. Bodenstein*[11]) führte die Elektroden von unten her ein durch Rohrstutzen, die so kalt gehalten wurden, daß erstarrte Schmelze Verschluß und Isolierung zwischen Gefäßwand und Elektroden übernahm. Als Gefäßmaterial diente Elektronmetall, als Kathode wurde ein gelochtes Feinsilberblech eingeführt. Die Zelle von *L. M. Dennis*[12]) zeigte V-Form und wurde von vielen Forschern übernommen. *W. C. Schumb*[13]) erkannte in Monel das beste Metall für Kessel und Diaphragma. Bei *Bockemüller*[14]) diente ein isoliert eingeführtes Kupferblech als Kathode. *W. T. Miller*[15]) verwendete wiederum ein U-förmiges Gefäß aus Nickel. *J. H. Simons*[16]) bespricht in «Inorganic Syntheses» die Hochtemperaturmethode im allgemeinen.

Der Uebergang zur Mitteltemperatur-Methode sowie die Begrenzung im Gebrauch von Graphit- oder Kohleanoden wurde von *K. Fredenhagen*[17]) festgelegt. *A. L. Henne*[18]) beschrieb eine Apparatur ähnlich derjenigen von Dennis (V-Form). *H. v. Wartenberg*[19]) entwickelte eine Zelle für präparative Fluordarstellung aus KF · 3 HF bei 70 ° C. *G. H. Cady*[20]) bespricht in «Inorganic Syntheses» die Mitteltemperaturmethode und in einer späteren Veröffentlichung[21]) seine Untersuchungen über den Einfluß von Stromdichte, Dia-

phragmaform usw. Er gab Nickelanoden unter 150° Betriebstemperatur den Vorzug.

Der Schritt von der Laboratoriums-Fluorzelle zur großtechnischen Produktionseinheit verlangte die Ueberwindung von beträchtlichen Schwierigkeiten. Zur Verfügung standen Beschreibungen von kleinen Generatoren mit maximalen Stromstärken von ca. 30 Amp., deren Betriebserfahrungen sich zudem meist nur über kürzere Zeiten erstreckten. Außer dem Problem der eigentlichen Zellenkonstruktion stellte sich jenes, einen praktisch brauchbaren Elektrolyten, günstige Baumaterialien sowie allgemein die besten Arbeitsbedingungen zu finden. In den U.S.A. begann die durch den Krieg bedingte Entwicklung im Jahre 1942, während sie in Deutschland bereits 1940 einsetzte. Es ist interessant zu verfolgen, wie nach der amerikanischen gemeinsamen Veröffentlichung im Jahre 1947[22] die einzelnen Arbeitsgruppen das Problem gelöst haben. Am technisch günstigsten scheinen jene Konstruktionen zu sein, die sich auf die Erfahrungen der Chloralkali-Elektrolyse einerseits und der Sauerstoff-Wasserstoff-Zelle anderseits stützen. Die Mitteltemperaturmethode wurde weiterentwickelt in Zellen von 1—2000 Amperes unter Verwendung von gewöhnlichem Kohlenstoffstahl als Gefäß- und Kathodenmaterial bei ca. 100° Arbeitstemperatur. In Falkenhagen (Deutschland) hingegen kam eine Zelle von 2000 Amperes in Betrieb, die mit 250° Betriebstemperatur und einer Schmelze von KF · HF auf der Hochtemperaturmethode basierte[23,24].

Im folgenden werden die einzelnen Gesichtspunkte im Hinblick auf die Konstruktion einer Fluorzelle näher besprochen.

2. Konstruktionsdetails und Betriebsdaten der Fluorzellen

a) Art und Zusammensetzung des Elektrolyten

Da alle Metallfluoride sehr hoch schmelzen, kommen praktisch nur die Flußsäure enthaltenden Alkalifluoride mit Schmelzpunkten unter 250° als Elektrolyt in Frage. Außer dem von *Mathers*[5] eingeführten, heute noch üblichen Kaliumbifluorid wurden auch andere Fluoride zur Elektrolyse vorgeschlagen. Schmelzen von saurem Ammoniumfluorid scheinen sich weniger gut zu eignen[25, 26]. Caesiumbifluorid[24, 27] wird trotz einiger Vorteile kaum in der Technik

Eingang finden. Zusätze von Natriumbifluorid wurden ebenfalls untersucht[8, 28]). Vor allem konnte hier eine Herabsetzung des Schmelzpunktes gegenüber der reinen Kaliumbifluoridschmelze festgestellt werden.

Die Hochtemperaturmethode wurde bis in die jüngste Zeit weiterentwickelt. *Fowler* und Mitarbeiter[29]) geben an, daß dieser Elektrolyt einen störungsfreien Betrieb ermöglicht, bis die Temperatur infolge Flußsäureverlust von 250° auf 320—340° gestiegen ist. Wird bei der Regeneration verhältnismäßig zu viel Fluorwasserstoff hinzugefügt, so kocht der Ueberschuß als Gas weg. Erhöhte Sicherheit soll dadurch gegeben sein, daß verspritzter Elektrolyt sofort erstarrt.

Dazu ist festzustellen, daß der Schmelzpunkt des Elektrolyten KF·HF sehr empfindlich auf Aenderungen in der Zusammensetzung reagiert, während KF·2 HF und KF·3 HF diesen Nachteil nicht aufweisen[30]). Es besteht also erhöhte Gefahr, daß sich an der Oberfläche eine Haut von erstarrtem Elektrolyt bildet, die Fluor zurückhält und durch dessen Reaktion mit dem Wasserstoff nebst einer Verkleinerung der Stromausbeute Anlaß zu Explosionen geben kann. Diese Tatsache wurde in eigenen Versuchen bestätigt. Neben der vereinfachten Heizung mit Wasserdampf bei den letzterwähnten zwei Schmelzen sind aber für deren Bevorzugung die großen Materialschwierigkeiten der Hochtemperaturmethode ausschlaggebend. Statt Eisen und Stahl müssen hier Monel und Silber für Gefäß und Kathode verwendet werden. Die größte Schwierigkeit ergab die starke Korrosion des Kontaktes zwischen stromzuführender Kupferplatte und Elektrodenkohle. Dieser Teil bestimmte jeweils die Betriebsdauer der ganzen Zelle. Dazu kommt die vermehrte Anfälligkeit der Anoden für Polarisationserscheinungen, die dieses Verfahren unwirtschaftlicher erscheinen lassen.

b) Anode

Für die Wahl eines der Verfahren war außerdem die Herstellung einer Anode von Bedeutung, die dem Angriff des nascierenden Fluors und des Elektrolyten bei der gegebenen Betriebstemperatur zu widerstehen vermag. Während sich für die Hochtemperaturmethode Graphitanoden gut bewährten, wurden beim Mitteltemperaturverfahren verschiedene Meinungen hinsichtlich des Anoden-

materials verfochten. *Lebeau*[6]) hatte als erster eine Nickelanode eingeführt. Aber bereits *Fredenhagen*[17]) versuchte Graphit zu benutzen. Für Elektrolytzusammensetzungen zwischen KF·HF und KF·1,6 HF bei einer Anfangstemperatur von 160° fand er Graphit als durchaus brauchbar. Er beobachtete, daß Graphitanoden bei einem Elektrolytverhältnis HF:KF über 1,77 (37,9 % HF) benetzt und damit zerstört wurden. Anoden aus amorphem Kohlenstoff zeigten auch bei dieser hohen Temperatur eine etwas bessere Widerstandsfähigkeit. Nach *Cady*[21]) eignet sich Graphit gut bei 75° mit ca. 1,85 Mol HF pro Mol KF, wird aber bei höheren Flußsäurekonzentrationen zerstört. Er selbst empfiehlt für Laboratoriumsverhältnisse die Verwendung von Nickelanoden. Diese haben den großen Vorteil, daß sie keiner «Polarisation» unterworfen sind. Diese Erscheinung (ähnlich dem bekannten Anodeneffekt in geschmolzenen Salzen) wird vor allem hervorgerufen durch Wasserspuren im Elektrolyten, hohe Stromdichten und zu große Schwankungen der Temperatur und der Elektrolytkonzentration.

Dagegen bewiesen die großangelegten Versuche von *E. I. du Pont*[31]), die sich über längere Zeit erstreckten, die Unwirtschaftlichkeit von Nickelanoden. Nebst einem beträchtlichen Verbrauch an Nickel zeigte sich als Hauptnachteil eine kleinere Stromausbeute von 65—75 % und die Bildung eines lästigen Schlammes durch die Nickelfluoride im Elektrolyten. Graphitanoden wurden nicht nur durch den Elektrolyten angegriffen, sondern auch der nicht eingetauchte Teil erlitt eine Volumenvergrößerung, die häufige Brüche verursachte. Man fand einen Ausweg durch die Einführung von harten, ungraphitierten Elektroden, die aus Petroleumkoks hergestellt wurden. Der einzige Nachteil von Kohleanoden besteht in der kleinen physikalischen Widerstandsfähigkeit und in der Schwierigkeit, guten elektrischen Kontakt herzustellen. Dazu kommt, daß abgebrochene Stücke im Elektrolyten nicht untersinken und leicht eine Zelle außer Betrieb setzen. Es wurden deshalb Versuche unternommen, ungraphitierte Kohle mit Kupfer zu imprägnieren[32]) oder gar 35—47 % Kupfer als Netzwerk einzubauen[36]). Die *I. G. Farbenindustrie*[24]) verwendete Kohleelektroden, speziell hergestellt aus 40 % Anthrazit und 60 % Steinkohlenkoks. Ein normal weiches Elek-

trodenpech wurde als Bindemittel verwendet und die Mischung nach einem Ausstoßdruck von 3—400 at bei 1250°—1300° gebrannt.

c) Kathode und Diaphragma

Bis in neuere Zeit wurde die ursprüngliche Anordnung beibehalten, bei der das Elektrolysiergefäß als Kathode dient. *Bodenstein*[11]) verwendete erstmals als Kathode ein isoliert eingeführtes, gelochtes Feinsilberblech. Er untersuchte dabei den sog. Anodeneffekt und stellte fest, daß bei ungünstiger Anordnung der Kathode das Spannungsgefälle Kathode/Gefäß viel größer sein konnte als dasjenige von Anode/Gefäß. Die gleichen, etwas ausführlicheren Untersuchungen finden sich in den Veröffentlichungen von *Cady*[21]) und *Schumb*[34]). Eine ungehemmte Elektrolytzirkulation um die Kathode muß ermöglicht werden, um bei etwas höheren Stromdichten (über 900 Amp./m^2) ohne Störung arbeiten zu können.

F. Meyer[8]) suchte den anfänglich als Diaphragma verwendeten, gelochten Kupferzylinder zu verbessern. Er konstruierte ein Diaphragma, das aus einzelnen konischen Ringen jalousieartig zusammengesetzt war. *Cady*[21]) wies jedoch nach, daß dabei der elektrische Widerstand ungefähr gleich groß blieb. Dazu kam nebst einer schlechten Raumausnützung die Gefahr des elektrischen Kontaktes mit Anode oder Kathode infolge Deformation. Nach den amerikanischen Veröffentlichungen wurden Stahl- oder Moneldrahtnetze von 5—10 Maschen pro cm^2 verwendet[31,32,35]). *I. G. Farbenindustrie*[23]), *Schumb* (l. c.) und *Gall*[33]) verzichteten mit Erfolg auf den Einbau eines Diaphragmanetzes im Elektrolyten. Gall konstruierte zudem eine jalousieförmige Kathode aus einzelnen schräg gestellten Blechen, welche den Flüssigkeitsstrom und den entwickelten Wasserstoff nach aufwärts und von der Anode weg leitete. Im weiteren wurde eine starke Korrosion des isolierten Diaphragmaschirmes auf der Kathodenseite festgestellt, da sich dieser bipolar einstellt. Die Oberfläche gegenüber der Kathode dient dann als zweite Anode, und bei hohen Stromdichten werden diese Teile sehr rasch angegriffen[37]).

d) Anodische Stromdichte

Wie bereits erwähnt, wird bei Kohle- oder Graphitanoden die maximale Stromdichte begrenzt durch das Auftreten des Anoden-

effektes. Bei Nickelanoden können bedeutend höhere Stromdichten ohne Störung angewandt werden, hingegen steigt die Korrosion erheblich.

Für die Hochtemperaturmethode findet man eine erste Angabe bei *Bodenstein*[11]), der mit 830 Amp./m² arbeitet. *Fowler*[29]) hingegen erwähnt eine Stromdichte von 3200—3600 Amp./m², während in Falkenhagen (Deutschland) nur 650—750 Amp./m² angewandt werden. Für die Mitteltemperaturmethode soll nach *Cady*[21]) die Stromdichte nicht größer sein als 1500 Amp./m², wobei er ungefähr die Hälfte dieses Wertes als optimal bezeichnet. Die Angaben der neueren Arbeiten sind folgende:

Downing[31]) 800 Amp./m² (Nickel 2000 Amp./m²), *Pinkston*[32]) 1000—2000 Amp./m², *Gall*[33]) 1200 Amp./m², *Schumb*[34]) 700 bis höchstens 1000 Amp./m², *Murray*[35]) 770 Amp./m², *I. G. Farbenindustrie,* Leverkusen[24]) 1000 Amp./m².

II. Umgang mit Flußsäure und Fluor

Das Arbeiten mit diesen beiden Substanzen verlangt eine gewisse experimentelle Erfahrung und Geschicklichkeit. Hingegen besteht bei strenger Beachtung der speziellen Sicherheitsmaßnahmen keine größere Gefahr als bei andern chemischen Untersuchungen. Auch gesundheitliche Schädigungen lassen sich leicht vermeiden. Es bieten sich dafür gerade auf diesem noch wenig erforschten Gebiet in experimenteller und theoretischer Hinsicht reiche Entwicklungsmöglichkeiten.

1. Allgemeine Konstruktionsmaterialien

Tabelle 1: Physikalische Daten von Fluorwasserstoff und Fluor

	Molekulargewicht	Sdp. °C	Smp. °C	Kritische Temperatur °C	Dichte
HF	20,01	19,4	—83	230,2	1,0 (0°)
F_2	38,00	—188	—223	—129	1,108 (—187°) 1,69 g/l (15°)

a) Flußsäure-Apparaturen

Für wissenschaftliche Untersuchungen mit Flußsäure aller Konzentrationen sowie für analytische Zwecke kommen nur Platin und Silber als Gefäßmaterialien in Frage. Alle unedleren Metalle, auch wenn sie durch eine schützende Fluoridschicht passiviert werden, verunreinigen die Flußsäure durch Spuren von Korrosionsprodukten.

Nickel und seine Legierungen (Monel, Inconel, Chlorimet usw.) erweisen sich als die beständigsten unter den technisch verwendeten Metallen. Nickel selbst kann in verdünnten Lösungen nur bis zu 80 ° C gebraucht werden, wird aber von wasserfreier Säure bis 300 ° C kaum angegriffen. Monel zeigt für alle Konzentrationen und Temperaturen minimale Korrosion und wird deshalb hauptsächlich unter extremen Versuchsbedingungen verwendet. Höherer Gehalt an Schwefeldioxyd, Schwefelsäure oder auch Luft vermag aber die Korrosion sehr stark zu erhöhen.

Kupfer bildet einen schützenden Film von Kupferfluorid und eignet sich gut für gasförmigen Fluorwasserstoff bis zu 400 ° C. Hingegen wird durch strömende, hochkonzentrierte oder wasserfreie Flußsäure die Fluoridschicht weggewaschen. Deshalb sind Kupfer und auch Bronze unter diesen Umständen absolut unbrauchbar.

Flußeisen (Carbon steel) ist für Konzentrationen über 75—80 % und Temperaturen unter 70 ° C das technisch am meisten verwendete Metall.

Weniger geeignet sind gehärteter Stahl und Gußeisen; letzteres muß zudem unbedingt frei von Einschlüssen sein. Unbrauchbar sind Eisen mit hohem Siliziumgehalt sowie die rostfreien Stähle. Diese verdanken ihre chemische Widerstandsfähigkeit einer schützenden, passiven Schicht, die aber von Flußsäure infolge ihrer reduzierenden Wirkung zerstört wird.

Blei wird mit Vorteil nur bei Zimmertemperatur und bis zu Konzentrationen von 60—65 % verwendet, ist aber innerhalb dieser Begrenzung sehr korrosionssicher. Nicht zu empfehlende Konstruktionsmaterialien für Flußsäure sind Aluminium und Tantal. Bei der Verarbeitung der Metalle, besonders bei Kupfer und Eisen, ist darauf zu achten, daß sämtliche Verbindungen geschweißt werden.

Weich oder hart gelötete Stellen bilden eine große Korrosionsgefahr; auch mit Silberlot wurden schlechte Erfahrungen gemacht. Alle verwendeten Kupfergefäße waren deshalb jeweils aus einem einzigen Stück Blech gepreßt.

Neben diesen Metallen bestehen noch eine Anzahl von nichtmetallischen Stoffen, die flußsäurebeständig sind. Kohle und Graphit widerstehen dem chemischen Angriff bei allen Konzentrationen und in Frage kommenden Temperaturen. Von den verschiedenen Gummiarten erhält man die besten Resultate mit Butyl- und Neoprengummi. Diese beiden werden verwendet als Auskleidungen von Stahlbehältern für Konzentrationen bis zu 60 % und Temperaturen von 70°. Schutzüberzüge aus organischen Polymerisationsprodukten dienen hauptsächlich dazu, eine Verunreinigung der Flußsäure mit Eisen zu verhindern; für diesen Zweck sind mit Kohle gefüllte Phenol- oder Furanpolymerisate im Gebrauch. Beträgt jedoch die Konzentration der Flußsäure über 98 %, so kommt ihre große wasserziehende Wirkung zum Ausdruck. Freie Hydroxylgruppen enthaltende Substanzen werden verkohlt, während Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Polyäthylen, bereits widerstandsfähiger sind.

Kunststoffe auf Polyäthylenbasis*) in verschiedenen Fabrikationsformen wurden hier auf ihre Widerstandsfähigkeit geprüft. Bis gegen 60° C und Konzentrationen von 70 % ist dieses Material absolut inert. 82 %ige Flußsäure, während 6 Wochen in einer im Spritzgußverfahren hergestellten Polythene-Flasche aufbewahrt, zeigte nach dieser Zeit keine Veränderung. Aber auch an der Flasche konnte weder eine Verfärbung, noch ein Poröswerden festgestellt werden. Erst absolut wasserfreier Fluorwasserstoff verursachte nach vorausgehender Erweichung starke Sprödigkeit des Materials. Andere thermoplastische Polymerisationsprodukte mit z. T. höherem Erweichungspunkt (über 100° C) auf Polystyren-, Methacryl-, Vinyl- und Vinylidenbasis bewähren sich ebenfalls für verdünnte Flußsäurelösungen.

Polytetrafluoräthylen (Teflon) und Polymonochlortrifluoräthylen (Kel-F, Fluorothene) sind die einzigen Kunststoffe, die bis gegen 300° C gegen alle Flußsäurekonzentrationen beständig sind.

*) Telcothene, von The Telegraph Construction & Maintenance Company, London, zur Verfügung gestellt.

b) Fluor-Apparaturen

Da das bei der Elektrolyse entstehende Fluor eine Temperatur von ca. 100° aufweist, müssen die Metalle entsprechend geprüft werden. So erweist sich überraschenderweise Platin für höhere Temperaturen als absolut ungeeignet. Nickel und Monel zeigen eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit bis über 500° C, die sie einem schützenden Nickelfluoridfilm verdanken. Flußeisen mit wenig Silizium kann bis zu 300° C, Stahl bis zu 200° C verwendet werden. Auch Kupfer ist für sauerstofffreies Fluor brauchbar. Dagegen bilden Kupfer und Eisen Fluoridschichten, die sich durch Schlag oder Vibration ablösen.

Aluminium und Magnesium werden bis zu 450° C, resp. 300° C nur sehr wenig korrodiert. In Abwesenheit von Fluorwasserstoff ist auch Blei beständig. Das gleiche gilt für Glas, wobei die folgenden Temperaturgrenzen gelten: Natronglas 150°, Pyrexglas 200° und Quarzglas 250°.

c) Dichtungen und Isolationen

Eine der größten Schwierigkeiten bereitete anfänglich die gasdichte und elektrisch isolierte Einführung der Elektroden in die Zelle. Früher verwendete man zu diesem Zwecke Menninge und Glyzerin, Aluminiumfluorid, Portland- oder Bakelitzement, Gips usw. Im Verlaufe dieser Arbeit bewährte sich ein Kitt aus Flußspat und Wasserglas sehr gut; ebenso erfolgreich gelang die Isolation der Anode durch einen vorgängig in Verdünnung fluorierten Neoprengummi. Ideal ist das von amerikanischen Autoren gebrauchte Teflon (Polytetrafluoräthylen), dem zur Versteifung noch wenig Flußspat beigemischt wurde.

Dichtungen werden aus weichem, geglühtem Kupfer hergestellt. Für verdünnte Gase (unter 20 % Fluor) kann Butyl- oder Neoprengummi verwendet werden. Andere Gummiarten verlieren bald ihre physikalische Widerstandsfähigkeit. Unter 100° C eignet sich Polyäthylen ebenfalls gut als Dichtungsmaterial. Teflon wird bis 360° C als Dichtung in Flußsäureleitungen nicht angegriffen, reagiert hingegen bei erhöhter Temperatur mit Fluor. Der Verwendung von Teflon steht seine geringe Verformbarkeit und seine Härte im Wege.

Um eine gewisse Plastizität zu erreichen, wird die Teflondichtung in Perfluoröl erhitzt. Die oberflächliche Erweichung, verbunden mit einer kleinen Dimensionsänderung, geht parallel der Erhitzungsdauer.

2. Physiologische Wirkung und Schutzmaßnahmen

Fluor ist als eines der notwendigen Spurenelemente für den menschlichen Körper bezeichnet worden. Sein Einfluß auf die Zahnbildung wurde eingehend untersucht. Anderseits ist aber die Giftigkeit des Fluorions schon lange bekannt. Chronische Vergiftungen durch Fluoride sind in der Industrie nicht sehr häufig, da diese erst nach längerer Einwirkung von hohen Konzentrationen auftreten. Mengen von 10—20 Milligramm pro Tag sind unschädlich, da nur ein kleiner Teil vom Körper absorbiert wird. Die tödliche perorale Dosis von Natriumfluorid liegt bei 5—15 Gramm.

Gasförmiger Fluorwasserstoff verursacht Lungenödem. Diese gefährliche Konzentration wirkt jedoch bereits so irritierend auf Augen und Nasenschleimhäute, daß eine Inhalation der tödlichen Menge ohne vorangehende Warnung nur durch plötzliches Einatmen von Säurenebeln und -tröpfchen erfolgen kann.

Hautverletzungen sind beim Arbeiten mit Fluorwasserstoff häufiger. Die zerstörende Wirkung kann unter Umständen erst nach einiger Zeit beobachtet werden, da das zeitliche Auftreten der lokalen Schmerzen von der Konzentration der Säure abhängt. Wasserfreier Fluorwasserstoff (die gefährlichste Substanz für das menschliche Gewebe) wirkt augenblicklich, während bei Berührung mit verdünnter Säure erst nach einigen Stunden eine schmerzhafte Veränderung der betroffenen Stelle bemerkt wird. Die Haut erscheint dort aufgeweicht und gelblich gebleicht, bei hohen Konzentrationen stark rot bis purpur. Da das Fluorion sehr rasch in lebende Gewebe eindringt und bis auf die Knochen hineindiffundiert, so ist rasche, zweckmäßige Hilfe notwendig. Dadurch kann die schmerzhafte, langsame Heilung in jedem Fall stark abgekürzt werden.

Erste Hilfe:

1. Sofortiges Abspülen der betroffenen Körperstelle unter fließendem Wasser während mindestens 10 Minuten.

2. Einreiben der speziellen Magnesiumoxyd-Glyzerinsalbe in die betroffene Stelle.
3. Bei Verbrennungen mit konzentrierter Säure ist die Einspritzung einer 10 %igen Calciumgluconat-Lösung in und unter die Wunde notwendig. Damit wird die weitere Diffusion des Fluorions verhindert.

Bei Augenverletzungen ist sofortiges Ausspülen mit Wasser während 15—20 Minuten und anschließend ärztliche Behandlung notwendig.

Die oben erwähnte Salbe wurde nach einer besonderen Vorschrift[38]) hergestellt und hatte sich im Verlaufe der eigenen Untersuchungen sehr gut bewährt.

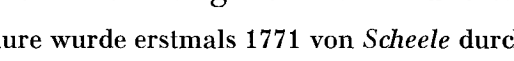
110 g Wasser und 60 g Glyzerin werden mit 2 g Gummi arabicum (angefeuchtet mit Alkohol) in 20 g destilliertem Wasser gemischt. Man verreibt 100 g Magnesiumsulfat und 20 g Magnesiumoxyd zusammen im Mörser, gibt die obige Lösung hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad unter Rühren während 1—2 Stunden bis zur Verdickung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man 15 ccm destilliertes Wasser und 4 g Procainhydrochlorid dazu. Läßt man die Salbe in Porzellantöpfen einige Zeit stehen, so scheidet sich Wasser aus, das man 3—4 mal in Abständen von 24 Stunden abgießen kann.

Als spezielle Schutzmaßnahme empfiehlt sich neben dem ständigen Tragen von Schutzbrille und Neoprenhandschuhen die Verwendung eines Gesichtsschildes aus durchsichtigem Plasticmaterial. Besonders beim Abfüllen von Fluorwasserstoff aus Druckflaschen, beim Montieren und Demontieren der Elektrolyseapparaturen während dem Betrieb usw. ist dieser Schild sehr nützlich. Ferner soll nur in gut ventilierten Räumen mit Flußsäure und Fluor gearbeitet werden.

Fluor selbst ist nur gefährlich in hohen Konzentrationen und relativ großen Mengen. Die Verbrennungen gleichen denjenigen, die durch Fluorwasserstoff verursacht werden.

III. Darstellung von reiner Flußsäure

Flußsäure wurde erstmals 1771 von *Scheele* durch Erhitzen von Flußspat mit Schwefelsäure dargestellt. Der technische Herstellungsprozeß beruht bis heute auf derselben Umsetzung:



$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2\,HF + CaSO_4$$

Schwierigkeiten bieten die Verunreinigung durch Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure (z. T. Fluorsulfonsäure) sowie die Entfernung des im Kessel entstehenden festbrennenden Gipses. Der zur Verwendung gelangende Flußspat soll einen möglichst geringen Quarzgehalt (max. 2 %) aufweisen. Er wird gemahlen, gesiebt und durch Flotation vom größten Teil der Verunreinigungen befreit. Man erhält dadurch einen Flußspat von sog. Säuregrad[33]), d. h. mindestens 97 % CaF_2 enthaltend. Die Zersetzung erfolgt in eisernen Retorten oder rotierenden Oefen mit 92—96 %iger Schwefelsäure (5 % Ueberschuß) bei einer Endtemperatur von 250°[23]). Der Fluorwasserstoff wird in Stufen kondensiert und die Restgase durch Wasser oder verdünnte Lauge ausgewaschen. Die Abtrennung der gasförmigen Verunreinigungen, wie Siliziumtetrafluorid, Schwefeldi- und -trioxyd usw. bilden den Inhalt von vielen Patentansprüchen. Es wurde im folgenden versucht, die Umsetzung von Flußspat mit Schwefelsäure zu einer vereinfachten Darstellungsweise von reinem Fluorwasserstoff im Laboratorium auszuarbeiten.

1. Analytisches

In Anbetracht der Bedeutung auch für spätere Untersuchungen wurde eine zuverlässige Analysenmethode gesucht und ausgearbeitet. Vor allem die Analyse von hochkonzentrierter Flußsäure verlangte bereits eine gewisse experimentelle Erfahrung.

Die Methoden nach *Hönig*[40]) und *Kolthoff*[41]) wurden bald verlassen, da sie keine reproduzierbaren Werte für Kieselfluorwasserstoffsäure ergaben. Nach *J. Katz*[42]) wird zur gleichzeitigen Bestimmung von Fluorwasserstoff neben Kieselfluorwasserstoffsäure deren Eigenschaft benutzt, sich in wässriger Lösung nach der Gleichung

$$H_2SiF_6 + 6\,KOH = 6\,KF + SiO_2 + 4\,H_2O$$

mit 6 Molen Kaliumhydroxyd, in alkoholischer Lösung dagegen nach der Gleichung

$$H_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2SiF_6 + 2\,H_2O$$

mit nur 2 Molen Kaliumhydroxyd zu verbinden.

10 g der auf ca. 5 % verdünnten Säure werden in der Siedehitze mit Phenolphthalein als Indikator mit Kalilauge titriert. Eine zweite Probe wird in

einem paraffinierten Becherglas unter Zusatz von 100 ccm 60%igem Alkohol in der Kälte ebenfalls auf Phenolphthalein titriert. Für die Differenz der verbrauchten ccm Lauge ist eine Korrektur anzubringen, da Fluorwasserstoff zum Teil von der Kieselfluorwasserstoffsäure als „Kristallsäure" gebunden wird. Für Differenzen bis zu 5 % beträgt der Korrekturfaktor für 1 normale Lauge 0,0288. Damit sind die Anzahl ccm für die Berechnung der Kieselfluorwasserstoffsäure zu multiplizieren. Aus deren Gehalt ergibt sich durch Multiplikation mit 0,833 die Menge der gebundenen Flußsäure, die von der Gesamtacidität in Abzug zu bringen ist, um den Gehalt an freier Flußsäure zu finden.

Nach dieser Methode wurden für praktische Zwecke einwandfreie Resultate erhalten.

Die kleinste Streuung der Werte erhielt man jedoch nach einem Verfahren der *Harshaw Chemical Company*[43]). Danach erlaubt die Fixierung der Kieselfluorwasserstoffsäure als Kaliumsalz mit einer großen Einwaage zu arbeiten, wobei aber der Großteil der Flußsäure beim Eindampfen weggeht. So wird der Fehler durch Spuren von Kieselsäure in der großen Menge Lauge, welche anderseits zur Gesamttitration benötigt würde, vermieden.

In 50 g ca. 30%iger Flußsäure werden 0,2 g Kaliumchlorid (bei unter 1 % H_2SiF_6-Gehalt) zugesetzt und auf dem Wasserbad eingedampft:

$$H_2SiF_6 + 2\,KCl = K_2SiF_6 + 2\,HCl \longrightarrow$$

$$2\,HF + KCl = KHF_2 + HCl \longrightarrow$$

Der Rückstand wird mit 25 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit 2 g Kaliumchlorid versetzt. Das gebildete Kaliumbifluorid kann allein titriert werden, wenn das Kaliumsilicofluorid durch Zugabe von 35 ccm Alkohol quantitativ gefällt wird. Man läßt es 15 Minuten stehen und titriert bei Zimmertemperatur:

$$KHF_2 + KOH = 2\,KF + H_2O$$

Hierauf wird der größte Teil des Alkohols weggekocht und dann in der Siedehitze auf Phenolphthalein titriert:

$$K_2SiF_6 + 4\,KOH = 6\,KF + Si(OH)_4$$

Man multipliziert die verbrauchte Menge Alkali mit 3/2, wobei 1 ccm 1 normaler Lauge 0,024 g H_2SiF_6 entspricht.

Bei Testversuchen mit 70%iger technischer Flußsäure wurde zuerst festgestellt, daß der Siliziumfluorwasserstoffsäure-Gehalt direkt abhängig war von der Menge des vor dem Eindampfen zugefügten Kaliumchlorids. Die Erklärung ergab sich aus dem Silikatgehalt der verwendeten Lauge, der bei der Titration des überschüssigen Kaliumbifluorides ebenfalls als Kaliumsilicofluorid fixiert wurde. Es empfiehlt sich deshalb, das eingestellte Alkali in einer mit

hochschmelzendem Mineralwachs gut paraffinierten Flasche aufzubewahren.

Die Bestimmung der Schwefelsäure (incl. Fluorsulfonsäure) erfolgt durch mehrmaliges zur Trockne Eindampfen und Titration mit 0,1 normaler Lauge. In Gegenwart von Eisen oder Aluminium gab man vor der Titration 1 g reines Natriumfluorid zu, bei Kupfer, Nickel oder Blei dagegen 1 g Kaliumoxalat.

Für die Probenahme von höher konzentrierter Flußsäure wurde eine Pipette aus Reinsilber 1000/1000 von ca. 2 ccm Inhalt verwendet. Auch das Wägegefäß muß aus Platin oder Silber bestehen. Es wurde deshalb ein Nickeltiegel verkupfert und hierauf gut versilbert. Der plangeschliffene, ebenfalls versilberte Deckel konnte mittels einer starken Stahlspannfeder auf den Tiegel gepreßt werden. Dieses Gefäß bewährte sich gut für Konzentrationen bis zu 80 %.

Für die Analyse von hochkonzentrierter Flußsäure erwies es sich als notwendig, ein spezielles Kupfergefäß zu konstruieren und zu versilbern. Als Dichtung diente ein Polyäthylenring. Damit konnte auch wasserfreier Fluorwasserstoff auf einer analytischen Waage ohne Verluste bei Zimmertemperatur gewogen werden.

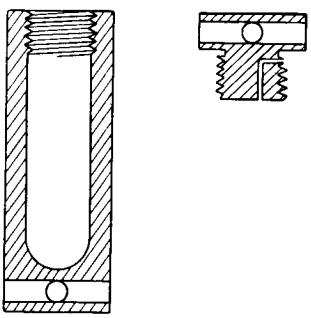


Fig. 1 Silbergefäß zur Analyse von Fluorwasserstoff

Zur Analyse wurde das Gefäß gekühlt und in verdünnter, ebenfalls gekühlter Lauge geöffnet. Dazu waren, wie Fig. 1 zeigt, Gefäß und Stopfen mit je zwei senkrecht aufeinanderstehenden Bohrungen versehen. Mit zwei in diese Bohrungen passenden Stahlstäben gelang es, das fest verschlossene Gefäß in der Flüssigkeit vorsichtig zu öffnen. Die kleine Bohrung im Stopfen sorgte dafür, daß die Flußsäure nur ganz allmählich mit der Lauge in Berührung kam.

Der in den folgenden Versuchen verwendete Flußspat wurde analysiert nach[23]): Aus dem bei 110° getrockneten Flußspat wurde Calciumcarbonat mit 10 %iger Essigsäure heiß extrahiert. Der Rückstand wurde sorgfältig filtriert und geglüht, woraus sich der Gehalt an Calciumcarbonat plus Glühverlust ergab. Der gleiche Rückstand wurde nun zur Bestimmung des Siliziums mehrere Male mit reiner Flußsäure abgeraucht. Durch weiteres zur Trockene Verdampfen mit Schwefelsäure wurde Bariumsulfat zusammen mit Calciumsulfat gefällt, letzteres aber durch Zugabe von Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Im Filtrat konnte man Eisen und Aluminium ammoniakalisch bestimmen, und zum Schluß ergab sich zur Kontrolle aus der Fällung mit Ammoniumoxalat der effektive Gehalt an Calciumfluorid.

Resultat der Analyse:

Calciumfluorid	72,4 %
Siliziumdioxyd	4,3 %
Aluminiumoxyd	18,5 %
Eisenoxyd	0,3 %

2. Verfahren zur Reinigung von Flußsäure

Als Zersetzungsgefäß wurde ein Rührautoklav (ca. 3 l Inhalt) aus Eisen verwendet. Flußeisen eignet sich sehr gut als Konstruktionsmaterial für Flußsäure-Konzentrationen über 75 %. Blei hingegen, wie es *Riesenfeld*[44]) empfiehlt, ist für diese Reaktion absolut unbrauchbar. Diese Tatsache wurde in einem ersten Vorversuch bestätigt.

Zur Ableitung der heißen Reaktionsgase wurden anfänglich Bleirohre eingesetzt. Sie haben für Laboratoriumsverhältnisse den Vorteil der leichten Formgebung (z. B. für Kühlschlangen). Im Verlaufe der Untersuchungen zeigten sich jedoch häufige Verstopfungen der Leitungen durch Korrosionsprodukte. Für eine zuverlässige Apparatur kommen daher nur Rohre aus Eisen oder Kupfer in Frage.

Der Deckel des Schmelzkessels war mit einer eingelegten Bleidichtung versehen, welche sich gut bewährte. Sie gab bei 200° etwas nach, so daß während des Versuches die Verschlußmuttern nach-

gezogen werden mußten. Die Welle des Rührwerkes wurde abgedichtet durch eine Stopfbüchse, die eine ölhaltige Packung enthielt. Auch hier waren keine Verluste festzustellen.

Es wurden im folgenden verschiedene Methoden zur Trennung des Siliziumtetrafluorides vom Fluorwasserstoff untersucht.

a) Absorption in kalter Schwefelsäure

Nach einem Patent der *I. G. Farbenindustrie AG.*[45]) werden die rohen Säuredämpfe durch kalte Schwefelsäure geleitet, worin sich Fluorwasserstoff löst, während Siliziumfluorid und Schwefeldioxyd entweichen. Durch Erhitzen auf 60—100° soll Fluorwasserstoff praktisch rein ausgetrieben werden.

Versuche haben ergeben, daß die Absorption von HF in Schwefelsäure sehr schlecht verläuft. Auf eine Untersuchung im Gegenstromverfahren, z. B. in einer eisernen Kolonne mit entsprechenden Füllkörpern, wurde für unsere Zwecke verzichtet.

b) Absorption in Kaliumsulfatlösung nach H. Howard[46])

Die Reinigung von Siliziumfluorid erfolgt durch Absorption in einer heißen, gesättigten Lösung von Kaliumsulfat. Dabei entsteht durch Umsetzung Kaliumsilicofluorid, während der Fluorwasserstoff ohne wesentliche Kondensation entweichen soll.

Die Versuche wurden im beschriebenen Rührkessel ausgeführt. Das kupferne Ableitungsrohr führte in einen Kupferzylinder von 25 cm Höhe und 10 cm Durchmesser und wurde mit Calciumfluorid-Wasserglaspaste seitlich eingekittet. Von oben tauchte ein Kupferrohr von 45 cm Länge und 6 cm Durchmesser in die Waschflüssigkeit ein. Das Rohr war unten mit einem feinmaschigen Kupferdrahtnetz verschlossen, während es oben durch einen Gummiring (Neopren) gegen den Kessel abgedichtet wurde. Diese Waschflasche enthielt 600 ccm einer heiß gesättigten Kaliumsulfatlösung. Die heißen Reaktionsgase gelangten von hier durch eine Bleispirale in einem aufgesetzten Kühler und durch einen zweiten Vorkühler in das Kondensationsgefäß. Dieses wurde auf —15° gehalten, während der Schlußkühler mit Trockeneis gekühlt wurde.

Pro Versuch wurden 400 g Flußspat mit 600 g 97 %iger Schwefelsäure unter Rühren langsam auf 200° erhitzt. Nach 30 Minuten war

der Kesselinhalt erstarrt, und nach 5 Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Die Konzentration der ausgewaschenen Flußsäure betrug 60—65 %. Selbst bei einer erhöhten Temperatur der Kaliumsulfatlösung war die Ausbeute immer noch klein, da ein großer Teil der Flußsäure kondensierte. Zudem konnte in der überdestillierten Flußsäure über 1 % Siliziumfluorwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Die Methode konnte also nur teilweise befriedigen.

c) Fraktionierte Kondensation

Da die Siedepunkte der beiden Komponenten, Fluorwasserstoff (19,4°) und Siliziumtetrafluorid (—94,8° und —65°, 1810 mm Hg), weit auseinanderliegen, ergibt sich damit eine weitere Trennungsmöglichkeit.

Zuerst wurde der Verlauf der Zersetzungsreaktion untersucht. Bei einem Versuch bei Zimmertemperatur wurden nach einer einstündigen Reaktionsdauer 23 % der gesamten Kieselfluorwasserstoffsäure aufgefangen, während sich erst 1,5 % Fluorwasserstoff entwickelt hatten. Eine weitere Beobachtung zeigte, daß die eigentliche Reaktion erst über 120° einsetzt. Es sollte also möglich sein, durch eine Zersetzung bei leicht erhöhter Temperatur das Siliziumtetrafluorid fast quantitativ abzutrennen.

Bei den folgenden Versuchen erwärmte man die Reaktionsmasse während 2—3 Stunden unter Rühren auf 70—80° und kühlte dabei die anschließende aufsteigende Kühlschlange mit Eis. Dadurch sollte das Siliziumtetrafluorid von der kondensierenden und ins Reaktionsgefäß zurückfließenden Flußsäure getrennt werden. Die Reaktion wurde zu Ende geführt durch 3—4stündiges Erhitzen auf 200° bis 220°. Da bei der üblichen Schwefelsäurekonzentration von 92—96 % das Reaktionsgemisch bei 70—80° bereits nach kurzer Zeit erstarrt, wurde eine 87 %ige Säure verwendet. Dies ermöglichte ein gutes Durchrühren der Masse, was für eine quantitative Abtrennung des Siliziumtetrafluorides als notwendig erschien. Aber auch unter diesen Bedingungen war der Trennungsgrad nur 80—85 %, der Rest des nicht abdestillierten Siliziumtetrafluorides hatte sich in der kondensierten, 77—83 %igen Flußsäure gelöst.

Für eine fraktionierte Kondensation muß also die kondensierende Flußsäure möglichst wasserfrei sein, da sonst beträchtliche

Mengen von Siliziumtetrafluorid gelöst werden. In einem weiteren Versuch sollte durch Verwendung von 96 %iger Schwefelsäure und Zusatz von Monohydrat das bei der Bildung von Siliziumtetrafluorid und der Zersetzung von Calciumcarbonat entstehende Wasser gebunden werden. Die Konzentration der erhaltenen Säure war über 95 %, und der Anteil der Kieselflußsäure lag unter 1 %; hingegen stieg der Schwefelsäuregehalt auf 1,8 %, was wiederum nicht erwünscht war.

d) Adsorption an Natriumfluorid

Nach *W. S. Jatlow*[47]) wird das Gasgemisch zwecks Entfernung des Siliziumtetrafluorides entweder bei 200—500° über festes Natriumfluorid oder bei etwa 100° über Natriumbifluorid geleitet. Eine Einschränkung dieser Patentansprüche erhält man zunächst durch Vergleich des Dampfdruckes von Fluorwasserstoff über Natriumbifluorid[48]).

Tabelle 2. Dampfdruck von Natriumbifluorid

Temperatur °C	HF über NaF · HF mm Hg
25	0,01
100	1,4
200	87
250	422
275	706
278	760

Ferner haben eigene Versuche gezeigt, daß die Bindung von Siliziumtetrafluorid zu Natriumsilicofluorid über 300° nicht mehr quantitativ erfolgt.

Bei den folgenden Versuchen wurde zur Abscheidung der Schwefelsäure ein 15 mm weites und 300 mm langes Kupferrohr in die Apparatur eingebaut. Dieses Rohr war dicht mit Kupferspänen gefüllt und konnte elektrisch bis auf 500° geheizt werden. Schwefeldioxyd wird reduziert, und das Kupfersulfid bildet einen dichten Ueberzug auf dem Kupfer. Als Natriumfluoridbehälter diente ein 50 mm weites und 500 mm langes eisernes Rohr mit beidseitigen Schraubverschlüssen. Zu- und Ableitung wurden von oben her ein-

geführt und gut isoliert, um Verstopfungen durch halbflüssige Polyfluoride zu vermeiden. Auch dieses Rohr konnte elektrisch auf 300° geheizt werden. Die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen erfolgte entweder durch Ueberwurfmuttern unter Verwendung von Kupferdichtungen oder dann wurden die gut ineinander passenden Rohre mit einer Paste aus Calciumfluorid und Wasserglas verkittet. Die gebildete Flußsäure wurde in vorgelegtem Wasser absorbiert. Dies war der einfachste Weg, um nicht gebundenes Siliziumtetrafluorid gleichzeitig quantitativ zu erfassen.

Pro Ansatz wurden 100 g Flußspat und 150 ccm 96 %ige Schwefelsäure eingefüllt, und um zu verhindern, daß die Masse fest wurde, gab man 100 g Gips hinzu. In Ermangelung von siliziumfreiem Calciumsulfat wurde jeweils die Hälfte der restlichen Masse aus dem vorangehenden Versuch im Kessel belassen. Bei einer Endtemperatur von 200° betrug die Versuchsdauer 2½ Stunden.

Tabelle 3 gibt Aufschluß über die erhaltenen Resultate. Die Ausbeute an reiner Flußsäure bezieht sich auf die theoretische Ausbeute, verkleinert um die zur Umsetzung des Siliziumdioxydes verbrauchte Menge.

Tabelle 3. Adsorption der Reaktionsgase an Natriumfluorid

Versuch Nr.	Temperatur des Kupferrohres °C	Temperatur des NaF-Rohres °C	Reine Flußsäure Ausbeute %	Bindung des SiF_4 %	Bemerkungen
1	300	250	86,3	96	
2	300	250	91,6	95	
3	380	300	82,7	93	
4	380	250	89,5	96	
5	380	125	60,6	100	
6	380	—	1,5	23	Reaktion bei 25°
7	380	—	42,6	84	ohne Gips-Zusatz
8	380	250	85,1	100	CaF_2 mit 1 % SiO_2

Nachdem bei den ersten zwei Versuchen noch 4—5 % Siliziumfluorid nicht reagiert hatten, wurde das Natriumfluorid zu Pillen von 12 mm Durchmesser und 9 mm Höhe gepreßt. Dadurch konnte die von den Gasen bestrichene Oberfläche rund sechsmal vergrößert

werden. Trotzdem war die Adsorption von Siliziumfluorid in Versuch 3 und 4 nicht verbessert worden. Eine vollständige Reaktion erhielt man erst, als der Siliziumdioxydgehalt der Reaktionsmasse auf 1 % gesenkt wurde. Wurde der Gipszusatz unterlassen (Versuch 7), so konnte bei gleicher Zeit und Temperatur nur ein geringer Umsetzungsgrad erreicht werden.

Dieses Verfahren scheint sich als einfache Laboratoriumsmethode am besten zu bewähren. Durch den Zusatz von Calciumsulfat kann die Zersetzung bei 200° mit einer Ausbeute von 80—90 % durchgeführt werden. Die Entfernung des Rückstandes aus dem Rührkessel bereitet keine Schwierigkeiten, da dieser eine dickflüssige Paste bildet. Die Temperatur des Kupferrohres beträgt 350° und die des Natriumfluorides 250°. Durch Kondensation erhält man eine Flußsäure von über 90 % Konzentration. Schwefelsäure, resp. Schwefeldioxyd kann nicht nachgewiesen werden, und die Reaktion des Siliziumtetrafluorides zu Natriumsilicofluorid verläuft bei nicht zu hohem Siliziumgehalt des verwendeten Flußspates nahezu vollständig.

IV. Darstellung von wasserfreiem Fluorwasserstoff

Der wasserfreie Fluorwasserstoff bildet die Grundlage der ganzen Fluorchemie. Seine erste industrielle Produktion wurde 1931 in den U.S.A. und etwas später auch in Deutschland aufgenommen, als die Verwendungsmöglichkeiten der Freonverbindungen erkannt worden waren. Zehn Jahre später stieg die Bedeutung des Fluorwasserstoffes durch seine Verwendung als Katalysator bei der Herstellung von hochwertigem Flugbenzin (Alkylieren von Isoparaffinen mit Olefinen). Für die Herstellung von Fluor ist bekanntlich wasserfreier Fluorwasserstoff die primäre Voraussetzung.

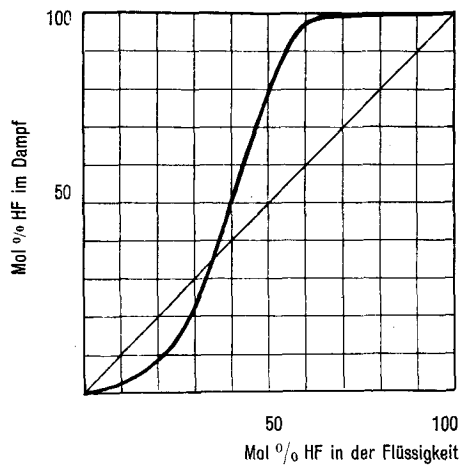
Die industrielle Produktion beruht auf der Konzentration von über 60 %iger Säure durch Destillation. Veröffentlichungen über diesen Prozeß findet man keine bis 1948, als erstmals eine technische Anlage beschrieben wurde[49]). Im folgenden wurden einige Untersuchungen über die Destillation unter Berücksichtigung der zur Trennung notwendigen Bodenzahl durchgeführt. Anschließend sollen zwei Patente geprüft werden, welche die Trennung des azeo-

tropen Gemisches durch Zugabe einer dritten Komponente bezwecken.

1. Fraktionierte Destillation von Flußsäure

Von *P. Munter*[50]) wurden die Gleichgewichtswerte im System Flußsäure — Wasser experimentell ermittelt. Seine Angaben in Gewichtsprozenten, umgerechnet für unseren Fall in Molprozente, ergeben folgende Gleichgewichtskurve:

Fig. 2 Gleichgewichtskurve des Systems Flußsäure-Wasser



Bei 35,8 Mol % Fluorwasserstoff und einem Maximum-Siedepunkt von 112,4° C bildet sich ein azeotropes Gemisch. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß eine Trennung bis zu einem Gehalt von 98—99 % Fluorwasserstoff im Destillat praktisch ohne weiteres möglich ist. Eine größere Bodenzahl wird erst dann notwendig, wenn sich die Zusammensetzung des Rückstandes derjenigen des azeotropen Gemisches nähert. Enthält z. B. bei einem 99 %igen Destillat der Rückstand noch 40 Mol % Fluorwasserstoff, so berechnet man aus der Gleichung der Betriebslinie oder Arbeitsgeraden ein minimales Rückflußverhältnis von 1:6, während bei 50 Mol % R_{min} bereits unter 1 liegt. Das Rückflußverhältnis soll durch entsprechende Temperatur des Dephlegmators derart gewählt werden, daß den Dämpfen dabei nur soviel Wärme entzogen wird, um die Menge des Rücklaufes zu bilden. Durch den Einbau eines Dephlegmators

werden auch die experimentellen Schwierigkeiten in der Verwendung eines Hahns oder eines Ventils zu obigem Zweck umgangen.

a) Destillationsversuche mit 70%iger Flußsäure

Vorversuche in einer kleinen Kolonne, die aus einem unten geschlossenen, mit Kupferspiralen gefüllten Kupferrohr von 35 mm Durchmesser und 26 cm Länge bestand, ergaben ein Destillat von 90—95 Gew.% Flußsäuregehalt, während der Rückstand eine Konzentration von ca. 50 % aufwies.

Für die spezielle Kolonne wurde Kupfer als Konstruktionsmaterial verwendet, da für spätere Arbeiten mit kleineren Konzentrationen Eisen nicht in Frage kam. Die Destillationsblase bestand aus einem gezogenen Gefäß von 9 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Darin eingebaut war ein drehbarer Trichter zum Auffangen des Rücklaufes (Bestimmung des Rücklaufverhältnisses). Der anfänglich mit Schrauben versehene Deckel trug einen Einfüllstutzen, der durch einen eingeschliffenen Kupferstopfen verschlossen wurde. Später wurden Blasenrand und Deckel plangeschliffen und mittels Klemmschrauben aufeinander gepreßt. Die Länge der gut isolierten Trennsäule von 2,5 cm Durchmesser wurde zur Erreichung einer ganzen Bodenzahl (siehe Test) auf 63 cm erhöht. Als Füllkörper dienten Kupferdrahtspiralen mit 5—7 Windungen und 8 mm Durchmesser. Am Kolonnenkopf war ein Dephlegmator mit Rückflußkühler eingebaut. Da das Rückflußverhältnis nicht mit einem Hahn reguliert werden konnte, war vorgesehen, durch Variation der Dephlegmatorkühlung das gleiche Ziel zu erreichen. Als zusätzliche Kühlvorrichtung diente die Bleirohrspirale am Kolonnenkopf. Die Dichtungen bestanden aus Polyäthylen, ebenso die als Auffanggefäße verwendeten Flaschen. Sämtliche Glaskühler waren äußerlich paraffiniert. Die Heizung erfolgte durch ein Oelbad.

Vorgängig hatte man mit den gleichen Füllkörpern in einer Hilfskolonne aus Glas mit denselben Dimensionen die Wirksamkeit bestimmt. Die Länge der Füllkörperhöhe betrug 60 cm.

Zur Bestimmung der theoretischen Bodenzahl wurde ein Gemisch von 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 200 ccm Benzol eingefüllt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach 2½ Stunden war die Kolonne soweit erwärmt, daß am obern Ende Dampf austrat, der im Rückflußkühler kondensiert wurde und wieder in die Kolonne zurückfloß. Nach einer weiteren halben Stunde

wurden etwa ½ ccm Destillat entnommen und dessen Brechungsindex bestimmt. Eine Kontrolle nach 2 Stunden ergab dieselbe Zusammensetzung, die Kolonne war demnach im Gleichgewicht. Einige Zeit nach dem Erkalten wurde auch der Brechungsindex des Kolbeninhaltes gemessen.

Zusammensetzung X_2 am Kopf der Kolonne:

n_{10} = 1,4805 . . . . . 66,2 Mol % CCl_4

Zusammensetzung X_1 im Kolben:

n_{10} = 1,4883 . . . . . 46,6 Mol % CCl_4

Die molare Zusammensetzung bestimmte man mit Hilfe einer Geraden als Funktion des Brechungsindex in Abhängigkeit von den Molkonzentrationen des binären Systems für eine bestimmte Temperatur.

Die theoretische Bodenzahl wurde in üblicher Weise auf graphischem Wege ermittelt. Für die Hilfskolonne ergaben sich 9,5 Böden, dementsprechend gilt für die Kupferkolonne:

Theoretische Bodenzahl = 10 H.E.T.P. = 6,3 cm)*

Pro Versuch wurden durch den Einfüllstutzen 500 ccm 70 %ige technische Flußsäure eingefüllt. Die Zugabe von einigen Kupferspiralen gegen Siedeverzug war unbedingt erforderlich. Destillat- und Rückflußkühler wurden mit fließendem Eiswasser, die Bleischlange am Kolonnenkopf mit Leitungswasser gekühlt. Das Auffanggefäß stand in einer Eis-Kochsalzmischung. Der Dephlegmator wurde anfänglich mit Acetaldehyd (Sdp. 21 °) gefüllt. Aber schon beim ersten Versuch erwies sich diese Anordnung als ungeeignet, da der Acetaldehyd sich zu schnell verflüchtigte. In der Folge wurde der Dephlegmator wie auch der Kolonnenkopf mit einem thermostatisch regulierten Wasserkreislauf gekühlt.

Die verwendeten Polyäthylendichtungen, die nur bis 100 ° temperaturbeständig sind, mußten für höhere Temperaturen durch geglühte Kupferdichtungen ersetzt werden. Im weiteren erwies sich die Destillatkühlung als ungenügend. Sobald man die Destillationsgeschwindigkeit etwas steigerte, wurde nicht mehr aller Fluorwasserstoff kondensiert. Eine erste Verbesserung brachte die Kühlung des Auffanggefäßes mit Trockeneis. Dazu sollte aber das Abflußrohr als Spirale ausgebildet und mit einer Kältemischung umgeben werden. Als Material für dieses Rohr kam nur Eisen in Frage, da Kupfer, wie früher erwähnt, durch strömenden Fluorwasserstoff stark korrodiert wird.

---

*) H.E.T.P. = height equivalent to a theoretical plate.

In einem Versuch wurde der Vorlauf (11 g) bis 60° Oelbadtemperatur, der hauptsächlich die leichter flüchtigen Verunreinigungen, wie Siliziumtetrafluorid und Schwefeldioxyd, enthält, separat aufgefangen. Die Temperatur am Kolonnenkopf wurde konstant auf 19—20° gehalten. Die Hauptmenge (72 g), die bis 95° Heiztemperatur destillierte, wurde analysiert, und man erhielt folgende Werte:

Fluorwasserstoff	98,9 %
Siliziumfluorwasserstoffsäure . . .	0,3 %

Die obige Fraktion wurde nochmals destilliert und ergab folgende Analysenwerte:

Fluorwasserstoff	99,85 %
Siliziumfluorwasserstoffsäure . . .	0,02 %

Die letzten Wasserspuren sind kaum zu vermeiden, sofern man nicht unter Luftausschluß arbeitet. Aus 1000 g 70%iger Flußsäure können somit theoretisch 317 g reiner Fluorwasserstoff herausdestilliert werden, bis die Zusammensetzung des Rückstandes der azeotropen Mischung entspricht.

Anschließend wurde eine Vorschrift[51]) geprüft, wonach durch Zusatz von Natriumfluorid die Siliziumfluorwasserstoffsäure beim Destillieren quantitativ als Natriumsilicofluorid gebunden werden soll. Technische 70%ige Flußsäure mit 1,2 % Siliziumfluorwasserstoffsäure wurde mit dem doppelten Ueberschuß der berechneten Menge Natriumfluorid destilliert. Die Analyse des Destillates ergab folgende Zusammensetzung:

Fluorwasserstoff		97,3 %
Siliziumfluorwasserstoffsäure	1. Versuch	0,54 %
	2. Versuch	0,33 %

Nach diesen Resultaten scheint es kaum möglich, chemisch reine Flußsäure auf dem beschriebenen Wege herzustellen. Zuverlässiger für die Destillation von hochkonzentrierter Flußsäure ist die Unterteilung in folgende Fraktionen:

Vorlauf (enthält Siliziumtetrafluorid und Schwefeldioxyd)
Hauptmenge
Nachlauf (enthält Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure).

b) Destillation des azeotropen Gemisches unter Zusatz einer dritten Komponente

Flußsäure bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch, das 38,26 % Fluorwasserstoff enthält und einen Maximumsiedepunkt von 112,0° C bei einem Druck von 750 mm Hg (112,4° C unter Normaldruck) aufweist. Die Zugabe eines dritten Stoffes bezweckt die Bildung eines Komplexes mit dem Fluorwasserstoff, der stabiler ist als die Assoziation zwischen Flußsäure und Wasser. Der Komplex kann durch Dissoziation bei höherer Temperatur wieder in seine Komponenten zerlegt werden. Dadurch gelingt es, Fluorwasserstoff aus verdünnten Flußsäurelösungen, wie sie auch industriell häufig anfallen, wiederzugewinnen. Im folgenden wurden zwei amerikanische Patente geprüft.

a) U.S. Patent 2 413 205 (24. Dez. 1946) von *J. C. Word.*

Der Komplex soll hier durch Reaktion mit Aethylenglykol (oder andern mehrwertigen Alkoholen) gebildet werden. Wichtig ist, daß die Dissoziationstemperatur des wasserlöslichen Komplexes über der Siedetemperatur des Wassers liegt. So sollen nach Zugabe von 2 Volumen Aethylenglykol pro Volumen azeotropes Gemisch durch Erhitzen auf 138° C ungefähr ⅔ des gesamten Wassers mit nur 1 % Flußsäure überdestillieren. Die anschließende Destillation bis zu einer Zersetzungstemperatur von 196° C ergibt als Kondensat 60%ige Flußsäure, während der Rückstand hauptsächlich aus Aethylenglykol besteht. Der Verlust an Aethylenglykol bei diesem Prozeß soll ca. 2 % betragen.

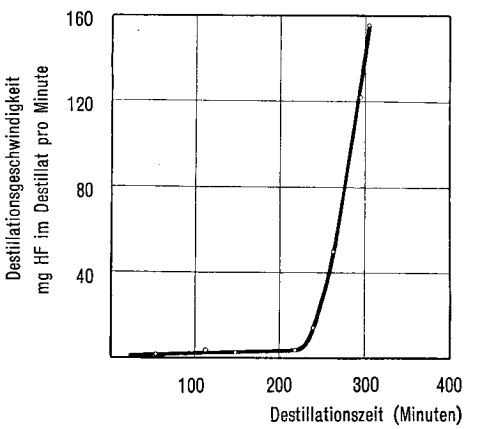
Vorversuche in einer kleinen Kolonne, die aus einem unten geschlossenen, mit Kupferspiralen gefüllten Kupferrohr von 35 mm Durchmesser und 26 cm Länge bestand, ergaben keine günstigen Resultate. Statt einer scharfen Trennung beobachtete man eine kontinuierliche Destillation mit zunehmendem Gehalt an Flußsäure.

In einer größeren, entsprechend konstruierten Kupferkolonne von 5 cm Durchmesser und 60 cm Höhe zeigte sich bereits eine wesentliche Verbesserung der Trennung. Die Kolonne enthielt über einem leeren, durch eine grobe Kupferspirale abgesperrten Raum, Füllkörper auf eine Länge von ca. 30 cm. Der mittels Calciumfluorid-Wasserglas gekittete Deckel war mit einem Thermometerstutzen versehen. Bei einer Destillationstemperatur von 97—105° konnten 2—5 %ige Flußsäure-Fraktionen aufgefangen werden. Die Konzentration der bei der anschließenden Zersetzung bei 118° übergehenden Fraktion lag hingegen wenig über 50 %. Eine einwand-

freie Abklärung des Prozesses konnte deshalb nur in einer Kolonne von bekannter Wirksamkeit durchgeführt werden.

Für die folgenden Hauptversuche wurde die beschriebene spezielle Kolonne verwendet. Außer den bereits beschriebenen Details mußte die Dichtung zwischen Destillationsblase und Kolonnenaufsatz verbessert werden. Die Kupferringdichtung wurde außen um 2 mm abgenommen und die Fuge mit einer Paste aus Calciumfluorid-Wasserglas ausgekittet. Pro Versuch wurden 150 g Flußsäure (38,3 %ig) und 380 g Glykol eingewogen. Man erhitzte, bis die Bodentemperatur 120° betrug und steigerte dann langsam bis auf 163°. Um Aufschluß zu erhalten über die Menge Fluorwasserstoff im Kondensat, wurde jeweils während 1 Minute das Destillationsrohr in vorgelegte 0,1 normale Lauge eingeführt und durch Rücktitration der Verbrauch an Lauge bestimmt. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Dissoziationstemperatur des Komplexes ziemlich scharf abgegrenzt ist. Wenn die Destillationstemperatur 110° erreicht hatte, wurde die 2. Fraktion aufgefangen und die Bodentemperatur zur Beendigung der Zersetzung auf 196° erhöht. Der Wassergehalt im Rückstand wurde mit Karl Fischer-Reagens bestimmt.

Fig. 4 Flußsäure-Destillation unter Zusatz von Glykol



Die erste Fraktion enthielt in Abhängigkeit von der Destillationsdauer ca. 60 % des gesamten Wassers bei 2—3 % Fluorwasserstoff-

gehalt oder entsprechend 80 % des Wassers mit 10 % Fluorwasserstoff. Als zweite Fraktion destillierte eine 58—60 %ige Flußsäure oder, entsprechend dem zweiten Fall, von 68 % Konzentration über. Der Rückstand enthielt noch 1—3 % Flußsäure und 2—4 % Wasser. Der durch undichte Stellen, schlechte Kondensation usw. verursachte Verlust betrug im normalen Fall 3—6 % der gesamten Einwaage.

Damit konnten also die Angaben dieses Patentes zum größten Teil verifiziert werden.

β) U.S. Patent 2498789 (1950) von *P. H. Carnell.*

Wie bei andern Patenten [52]) soll auch hier der Fluorwasserstoff als organisches Fluorid gebunden werden. Durch Zugabe von einem Mol Cycloolefin pro Mol Fluorwasserstoff (im azeotropen Gemisch) und Erhitzen in einer Extraktionszone auf 50°—200° bilden sich zwei Schichten. Die das organische Fluorid enthaltende Lösung wird von der wässerigen, sehr verdünnten Flußsäurelösung getrennt und durch Erhitzen auf 100°—250° der Fluorwasserstoff abgespalten. Dabei soll aber genügend Druck angewendet werden, um die Verdampfung des Cycloolefins zu verhindern.

Auch für diese Versuche konnte die beschriebene Kolonne verwendet werden. Als Cycloolefin stand Cyclohexen vom Siedepunkt 82°—84° und n_D^{20} 1,4445 zur Verfügung. Die Herstellung des Fluorides erfolgte durch Erhitzen während 90—120 Minuten auf 200° bei totalem Rückfluß. Bei mehr als zweistündiger Reaktion trat eine erhebliche Polymerisation ein. Wurde eine 70 %ige Flußsäure als Ausgangsprodukt verwendet, so enthielt die spezifisch schwerere, wässerige Schicht noch 33—35 % Fluorwasserstoff. Die überstehende organische Schicht wurde in einem paraffinierten Scheidetrichter abgetrennt und hierauf die thermische Dissoziation des Fluorides bei Normaldruck untersucht. Solange die Temperatur am Kolonnenkopf auf 20° gehalten wurde, konnten keine übergehenden Dämpfe beobachtet werden. Erst als die Temperatur auf 50°—60° gesteigert wurde, kondensierte wenig Flußsäure neben Cyclohexen.

Die erste Reaktion des Verfahrens, nämlich die Bindung des Fluorwasserstoffs als organisches Fluorid, verläuft nicht quantitativ und kann deshalb nur in einem Kreisprozeß mit mehreren Stufen verwendet werden. Die zweite Reaktion, die thermische Ab-

spaltung von Fluorwasserstoff aus dem Fluorid, ist wohl bei Normaldruck nicht durchführbar, dagegen mag die Anwendung von erhöhtem Druck zum Ziele führen.

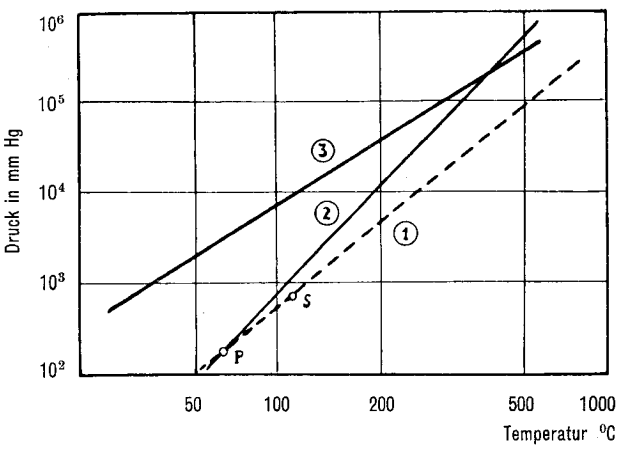
c) Einfluß des Druckes auf das azeotrope Gemisch

Das azeotrope Gemisch Wasser-Flußsäure hat einen tieferen Dampfdruck als die beiden reinen Komponenten, ist also negativ azeotrop.

Nach *H. S. Nutting* und *L. H. Horsley*[53]) besteht eine allgemeine Möglichkeit, die Wirkung des Druckes auf Zusammensetzung und Siedepunkt eines azeotropen Gemisches vorauszusagen. Diese graphische Methode beruht auf der sog. Dampfdruckskala nach Cox, nach welcher der Logarithmus des Dampfdruckes eines reinen Stoffes innerhalb eines größeren Druckbereiches eine lineare Funktion von $1/(t^0\,C + 230)$ ist. Außerdem stellt auch die Dampfdruckkurve des azeotropen Gemisches eine Gerade dar und kann aus den Daten bei zwei verschiedenen Drucken eingezeichnet werden. Schneidet diese Gerade eine der beiden Kurven der reinen Komponenten, so ist das Gemisch bei dem dem Schnittpunkt entsprechenden Druck nicht mehr azeotrop.

Fig. 5 Dampfdruckkurven des Systems Flußsäure-Wasser

1 Azeotropes Gemisch — 2 Wasser — 3 Fluorwasserstoff
P Spaltung des azeotropen Gemisches
S Siedepunkt des azeotropen Gemisches



Diese Methode wurde auf das System Wasser-Flußsäure angewandt. Da nur der normale Siedepunkt des azeotropen Gemisches bekannt war, zeichnete man in Fig. 5 die Kurve C durch den normalen Siedepunkt als Parallele zu der Winkelhalbierenden der Kurven A und B ein. Diese Näherung erlaubt eine ziemlich genaue Voraussage über den Einfluß des Druckes. Nach der graphischen Bestimmung wäre also eine Spaltung des azeotropen Gemisches bei einem Druck von ca. 250 mm Quecksilber und einer entsprechenden Temperatur von 65°—75° C möglich.

2. Thermische Zersetzung von Kaliumbifluorid

Diese von *Frémy* herrührende Darstellungsmethode für wasserfreien Fluorwasserstoff ist die einzige, die bis anhin für Laboratoriumszwecke in Frage kam. Der später für den Elektrolyten der Fluorzelle gebrauchte Fluorwasserstoff wurde auf diesem Wege hergestellt.

Nach *Fredenhagen*[54]) schmilzt Kaliumbifluorid (mit 25,6 % HF) unscharf bei 225°. Bei etwa 400° erreicht der Fluorwasserstoff-Dampfdruck der Schmelze eine Atmosphäre und die Entwicklung von Flurwasserstoff beginnt. Bei 504° ist die Schmelze an Kaliumfluorid gesättigt, und dieses fällt als Bodenkörper aus. Der Flußsäuregehalt der Schmelze beträgt jetzt noch 17,9 % und bleibt praktisch konstant, bis die letzten Mengen Fluorwasserstoff abgegeben sind. Für die praktische Durchführung ergibt sich daraus, daß, sobald die Zusammensetzung der Schmelze und damit ihre Temperatur konstant geworden sind, die gesamte zugeführte Wärmemenge zur Verdampfung von Fluorwasserstoff aufgewendet wird. Man muß also die Temperatur der Schmelze messen, um im richtigen Moment die Heizung mäßigen zu können.

Die Zersetzungen wurden in Ansätzen von 3 kg durchgeführt. Auf den zur leichteren Entfernung der erstarrten Schmelze konisch geformten Kupferkessel von 17 cm oberem Durchmesser und 20 cm Höhe wurde ein Deckel mit Flußspat-Wasserglas gekittet. Um Verstopfungen durch verspritzende Schmelze zu vermeiden, wurde 1 cm vor der Austrittsöffnung ein Kupferschild am Deckel befestigt. Diese Anordnung bewährte sich in der Folge ausgezeichnet. Das

Ableitungsrohr aus Eisen paßte genau in den Stutzen des Kondensationsgefäßes und wurde zusätzlich durch Ueberschieben von Neoprenschlauch gedichtet. Der Flansch des kupfernen Kondensationsgefäßes war von unten durch einen Stahlring verstärkt und trug eine Neoprendichtung. Nach dem Versuch konnte der Deckel dank der Befestigung durch Flügelmuttern leicht ausgewechselt werden. Das erste Kondensationsgefäß wurde mit Eis-Kochsalzmischung, das zweite mit Trockeneis gekühlt und letzteres gegen die Atmosphäre mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Im zweiten Gefäß kondensierten jedoch nur wenige Tropfen Fluorwasserstoff. Die Zersetzungsdauer für 3 kg Kaliumbifluorid betrug ca. 4 Stunden.

V. Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse

1. Herstellung des Elektrolyten KF · 2HF

Für die Elektrolysier-Zelle wurden 7,6 kg Elektrolyt benötigt. Nachdem die doppelte Menge Kaliumbifluorid hergestellt und elektrolytisch gereinigt worden war, konnte aus der einen Hälfte durch thermische Zersetzung die zur Bildung von KF · 2HF nötige Menge Fluorwasserstoff gewonnen werden.

Zur Herstellung von Kaliumbifluorid wurde 70 %ige, technische Flußsäure mit der entsprechenden Menge Kaliumcarbonat versetzt, so daß nach der Reaktion ein leichter Ueberschuß an Flußsäure verblieb. Während der Neutralisation in einem großen Kupfergefäß wurde mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und zudem die Flußsäure während der Reaktion mit Eis verdünnt. Trotzdem konnten Verluste an Flußsäure, welche durch entweichendes Kohlendioxyd mitgerissen wurde, nicht vermieden werden. Dann erwärmte man kurz, um den schleimigen Niederschlag in eine besser filtrierbare Form zu bringen. Das Filtrat wurde eingedampft, die beiden Niederschläge vereinigt und durch zweimaliges Umkristallisieren von Verunreinigungen, sowie auch weitgehend von Kaliumsilicofluoriden, befreit. Das sehr gut kristallisierende Kaliumbifluorid wurde getrocknet, im Mörser zerrieben und nochmals 2 Tage im Trockenschrank auf 140° erwärmt. Dann wurde das leicht zusammenge-

backene Salz in einer eisernen Kugelmühle fein gemahlen, 10 Stunden bei 150° getrocknet und diese Operation dreimal wiederholt.

Für die Vorelektrolyse von Kaliumbifluorid diente der Kupfertopf als Kathode, während als Anode ein Graphitstab verwendet wurde. Bei einem Versuch mit einer Nickelanode betrug die Spannung, beinahe unabhängig von Stromdichte, Elektrodenabstand usw., ca. 40 Volt, und nach kurzer Zeit war der eingetauchte Teil der Nickelanode aufgelöst. Kohle wurde ebenfalls ziemlich stark angegriffen. Nach einer kurzen Elektrolyse bei 2—3½ Volt (Wasserzersetzung) stieg die Spannung sprungweise auf ca. 6 Volt, um nach anfänglichem starkem Schwanken einen konstanten Wert zu erreichen. Bei größeren Stromstärken traten nach anfänglichem leichtem Knistern kleinere Explosionen auf. Die Ursache lag in der Speicherung von Fluor unter einer Kruste von erstarrtem Elektrolyt. In kurzen Zeitabständen schoß nun an der Anode unter leichtem Knall eine Stichflamme hervor.

Der durch die beschriebene thermische Zersetzung von Kaliumbifluorid gewonnene Fluorwasserstoff wurde mittels eines vorgetrockneten Stickstoffstromes direkt in eine Schmelze von Kaliumbifluorid destilliert. Da die Absorptionswärme ziemlich groß ist, mußte die Temperatur sorgfältig kontrolliert werden. Entsprechend dem zunehmenden Flußsäuregehalt ließ man die Temperatur der Schmelze langsam bis auf 70° C absinken.

2. Konstruktion einer Fluorzelle

Von einer Nachkonstruktion einer der beschriebenen technischen Zellen wurde abgesehen. Bei unter richtigen Bedingungen (entsprechende Stromdichte, exakte elektrische und thermische Messungen usw.) durchgeführten Versuchen und richtigen wärmetechnischen Berechnungen betrifft die Uebertragung auf den Betrieb weniger die allgemeinen Konstruktionsfragen als die elektrochemischen Vorgänge. Eine Angleichung der technischen Ausführung an die Laboratoriumsverhältnisse ergibt meistens keine glückliche Lösung, wie dies die Zelle von *J. Pinkston*[32]) zeigt. Anderseits stellte sich in unserem Fall die Notwendigkeit, über eine gewisse Elektro-

lytreserve zu verfügen, um von der langwierigen Regeneration mit frisch hergestelltem Fluorwasserstoff weniger abhängig zu sein.

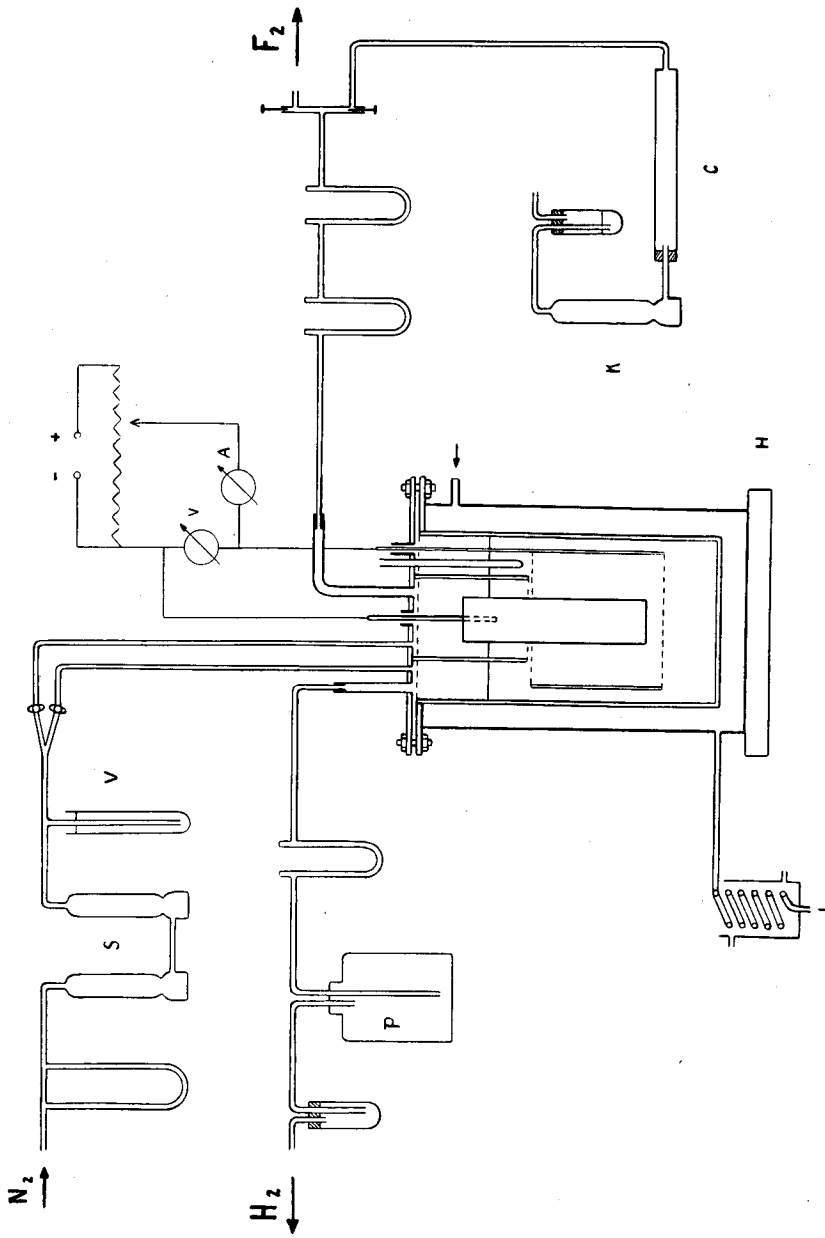
a) Zelle

Die Zelle samt zugehörigen Aggregaten ist in Fig. 6 abgebildet. Als Gefäß diente ein nahtloses, kaltgezogenes Präzisionsstahlrohr von 15 cm Durchmesser und 27 cm Länge mit aufgeschweißtem Boden, umgeben von einem nach außen gut isolierten Dampfmantel. Bei der ursprünglichen Konstruktion hatte man den abschließenden Flansch auf das innere Rohr aufgesetzt und von außen her verlötet. Nach einiger Zeit korrodierte die Lötnaht, und Dampf wurde in die Schmelze eingeblasen. Bei der Aenderung achtete man darauf, daß im Kessel selbst jede Schweißnaht vermieden wurde. Der weggehende Dampf kondensierte in einem Abscheider A. Die Zelle selbst stand zur zusätzlichen Heizung auf einer elektrischen Heizplatte H.

Als Anode kam Nickel (Nickelblechzylinder), ungraphitierte Elektrodenkohle und synthetischer Graphit zur Verwendung. Bei einem Durchmesser von 40 mm und einer Länge von 170 mm betrug die aktive Oberfläche der Anode (unterhalb des Diaphragmaschirmes) jeweilen 148 cm^2. Die Stromzuführung erfolgte durch einen Kupfernippel, der mittels eines vorgeschnittenen Gewindes in die Anode eingeschraubt wurde. Obwohl keine Elektrodenpaste zur Verbesserung des Kontaktes verwendet wurde, konnten hier auch im Dauerbetrieb keine Störungen beobachtet werden. Die Befestigung der Nickelanode ergibt sich aus Fig. 15.

Zur Herstellung der Kathode wurde ein gelochtes Eisenblech zu einem Zylinder von 125 mm Durchmesser und 120 mm Höhe geschweißt. Infolge der Löcher (1,7 mm Durchmesser) verkleinerte sich die Oberfläche um 102 cm^2 auf 370 cm^2. Durch diese Anordnung, welche die Zirkulation des Elektrolyten um die Kathode erleichterte, sollte kathodische Polarisation möglichst vermieden werden. Die Befestigung der Kathode erfolgte an 3 Eisenstäben, die isoliert durch den Deckel geführt wurden.

Fig. 6 Apparatur zur Fluorerzeugung



Auf den Einbau eines Diaphragmas verzichtete man. Lediglich zur Trennung von Anoden- und Kathodengasraum wurde ein Rohrstutzen von 80 mm Durchmesser, der ca. 30 mm tief in den Elektrolyten eintauchte, am Deckel angebracht. Die Höhe der oberen Kante der Kathode wurde derart eingestellt, daß gegen den Rohrstutzen ein Abstand von 1—2 mm frei blieb. Damit sollte verhindert werden, daß die Kathode durch den Diaphragmaschirm «beschattet» wurde und dieser sich dadurch bipolar einstellte.

Der Deckel trug je einen Auslaßstutzen für die entwickelten Gase, zwei Einleitungsrohre für Stickstoff, einen, resp. drei Stutzen für die Stromzuführung zur Anode bezw. Kathode sowie ein eisernes Thermometerrohr. Als Dichtung zwischen Deckel und Gefäß wurde Neoprengummi (Qualität L 180, 2 mm stark) verwendet. Die drei Eisenstäbe, welche die Kathode trugen, konnten durch Flußspat-Wasserglaspaste eingekittet werden. Für die Anode hatte man anfänglich die gleiche Fixierung vorgesehen. Da man aber häufig gezwungen war, die Anode auszuwechseln, versuchte man eine provisorische Isolierung durch einen Gummistopfen (Neopren). Dieser bewährte sich in der Folge auch in reinem Fluor, nachdem er vorher längere Zeit in mit Stickstoff auf 20 % verdünntem Fluor im Gebrauch gewesen war. Auf Grund dieser Erfahrung wurde die abgebildete Anordnung mit Gummimanschetten zusammengestellt.

b) Zugehörige Aggregate

Der entwickelte Wasserstoff wurde durch Ueberleiten über in Pillen gepreßtes Natriumfluorid in einem kupfernen U-Rohr vom mitgeführten Fluorwasserstoff befreit. Nach dieser Reaktion passierte der Wasserstoff ein als Pufferkammer wirkendes Gefäß (P) und wurde zum Schluß durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Damit konnte verhindert werden, daß durch Zurückdiffundieren von Luft in die Kathodenkammer infolge Absinken der Stromstärke (Anodeneffekt) explosive Gemische entstanden, welche durch Fluor zur Zündung gebracht werden. Die verstellbare Eintauchtiefe des Rohres in der Schwefelsäure ermöglichte außerdem, einen Ueberdruck in der Fluorleitung bei Fluorierungen zu kompensieren.

In die Fluorleitung wurde ein Gabelstück aus Messing eingebaut. Mit den beiden Nadelventilen mit Metallsitz und Neo-

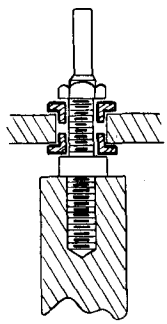
prendichtung gelang eine zeitlich scharf begrenzte Entnahme für Stromausbeutebestimmungen, Fluorierungen usw. Wurde das entwickelte Fluor nicht gebraucht, so konnte es zur Vernichtung über gut getrocknetes Natriumchlorid (C) geleitet und das gebildete Chlor in Natronkalk (K) absorbiert werden.

Der zur Spülung von Anoden- und Kathodenkammer verwendete Stickstoff passierte nach dem eingebauten Strömungsmesser zwei Trockentürme mit Silicagel (S) und ein Ueberdruckventil (V) in Schwefelsäure. Während des Betriebes dienten die beiden Einleitungsrohre, verschlossen mit einem Gummistopfen, als Sicherheitsventile.

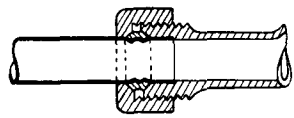
Sämtliche Metallteile wurden aus Kupfer hergestellt. Für die Verbindung von zwei Rohren gleicher Dimension konnte durch Ueberschieben einer knapp passenden Kupfermuffe und zusätzliches Abdichten der beiden Enden durch Gummischlauch eine praktisch brauchbare Lösung gefunden werden. Durch die entstehende Kupferfluoridschicht werden alle undichten Stellen auszementiert. Bei Verjüngung des Rohrdurchmessers wurden die passenden Rohrenden einfach ineinander geschoben. Zuverlässiger sind die in Fig. 7 abgebildeten Verbindungsstücke*), die anfänglich nicht erhältlich waren. Sie eignen sich für Kupferrohre von 6—51 mm äußerem Durchmesser und sind einfacher anwendbar als z. B. die Bördelfittinge. Wird anstelle des Metalldruckringes ein Neoprenring eingesetzt, so erhält man eine gute Metall-Glasverbindung.

Fig. 7

Einführung der Anode



Spezielle Rohrverbindung



*) Hergestellt von Fyffe & Co. Ltd., Dundee.

c) Betriebsdaten

Die Zelle enthielt 7,6 kg Elektrolyt, dessen Analyse einen Gehalt von 39,2 % Fluorwasserstoff ergab. Der theoretischen Zusammensetzung KF · 2HF entsprechen 40,8 % Fluorwasserstoff. Bei 10 Amp. Stromstärke und einer entsprechenden Stromdichte von 675 Amp./m^2 entwickelte die Zelle 7,088 g Fluor/Stunde. Rechnet man mit einer Dichte von 1,69 g/l (15° C), so erhält man 4,2 l Fluor/Stunde. Die Temperatur der Schmelze betrug 90°—100°.

Nach dem Aufheizen mit Dampf wurde die Apparatur zuerst auf Dichtheit geprüft durch Messen des Druckabfalles nach dem Einpressen von Stickstoff. Undichte Stellen fand man schnell, wenn man auf die Nebelbildung an einem in Ammoniak getauchten Glasstab achtete. Vor dem Einschalten des Stromes wurde die Kathodenseite gründlich mit Stickstoff ausgespült. Nach Abbruch der Elektrolyse spülte man beide Kammern und verschloß nachher alle Oeffnungen gegen die Luftfeuchtigkeit. Die Zelle wurde, wenn einmal im Betrieb, auch über Nacht auf Temperatur gehalten. Bei 75—80° ist der Dampfdruck der Schmelze noch klein (ca. 30 mm Hg), und eine für die Kohleanode schädliche Erstarrung des Elektrolyten trat nicht ein.

3. Betrieb der Fluorzelle

a) Entwässerung des Elektrolyten

Wie bereits erwähnt, bewirkten Wasserspuren im Elektrolyten bei der Verwendung von Kohle- und Graphitanoden den sogenannten «Anodeneffekt». Die Stromstärke sank beinahe auf Null, die Spannung stieg gegen 50 Volt, und um die Anode bildete sich ein Gasfilm. Arbeitete man hingegen mit 2—300 Amp./m^2, so konnten die Polarisationserscheinungen stark vermindert werden. Die Anode wurde jeweils ausgewechselt und die entstandene schwarze Schicht durch Abschmirgeln entfernt.

Einfacher gestaltete sich die Entwässerung mit einer Nickelanode, wobei ohne Störung mit 1000 Amp./m^2 elektrolysiert werden konnte.

Zur Analyse des Elektrolyten auf den Flußsäuregehalt wurden in einem kleinen Platintiegel ca. 0,2 g Schmelze herausgenommen, gewogen und in

50 ccm 0,1 normaler Natronlauge gelöst. Die Rücktitration erfolgte mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes wurden ca. 0,2 g erstarrte Schmelze mit 5 ccm absolutem Methanol versetzt und mit Karl Fischer-Reagens titriert. Die Uebereinstimmung in den erhaltenen Werten war sehr gut.

b) Bestimmung des entwickelten Fluors

H. Jokusch[55]) entwickelte eine Analysenmethode, wobei Fluor mit Silberpulver unter Bildung von Silber (1), resp. Silber (2) fluorid reagierte. *W. T. Miller*[15]) absorbierte Fluor in metallischem Quecksilber in einer Glasapparatur. Diese Methode wurde von *H. v. Wartenberg*[56]) und *H. Schmitz*[57]) abgeändert und verbessert.

Die indirekten Methoden sind bedeutend einfacher in der Ausführung und liefern ebenfalls genaue Werte. Bereits *K. Fredenhagen*[17]) erwähnte die Reaktion mit Chloriden und Bestimmung des entstehenden Chlors. Die Analysen wurden im folgenden nach dieser von *S. G. Turnbull*[58]) für Fluorkonzentrationen über 50 % weiterentwickelten Methode ausgeführt.

Der Fluorwasserstoff wurde zuerst quantitativ (siehe Tabelle 2) absorbiert durch Ueberleiten über Natriumfluorid in einem Kupferrohr. Nach der Reaktion löste man die Natriumfluoridpillen in einem Platintiegel in Wasser unter Zusatz von kaltem, neutralisiertem Kaliumnitrat (Verhinderung von Titrierfehlern bei Anwesenheit von Natriumsilicofluorid) und titrierte mit Natronlauge.

Nach Verlassen des Natriumfluoridrohres wurde das Fluor durch Reaktion mit wasserfreiem, reinem Natriumchlorid in Chlor übergeführt. Das Chlor konnte in kalter, 2 normaler Natronlauge unter Bildung von Natriumhypochlorit absorbiert werden. Zur weiteren Analyse titrierte man das nach Zugabe von Kaliumjodid und Essigsäure freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfat.

Für die Bestimmung von Sauerstoff nebst Stickstoff und andern inerten Gasen entnahm man nach dem Natriumchloridrohr eine Gasprobe. Das Chlor wurde in Natronlauge absorbiert und im restlichen Gemisch der Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol bestimmt.

Für die mit Stickstoff verdünnten Gase (unter 10 % Fluor) existiert eine einfache Analysenmethode durch Einleiten des Fluors in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung[14,15,58]). Infolge Nebenreaktionen (Bildung von Sauerstoff usw.) ist diese Methode, die zudem die Abwesenheit von Sauerstofffluoriden voraussetzt, etwas weniger genau.

Bei den Versuchen mit der beschriebenen Zelle erhielt man folgende Resultate:

Enthielt der Elektrolyt ziemlich viel Wasser (z. B. nach dem erwähnten Einblasen von Dampf), so konnte Ozon im entwickelten Gasgemisch festgestellt werden. Nach einer normalen Regeneration mit frisch hergestelltem Fluorwasserstoff ergab die Gasanalyse 20 bis 30 % Sauerstoff. Der Fluorgehalt stieg nach ca. 20 Amp.Std. auf einen konstanten Wert von 97—99 %, wobei das Gas noch 0,5—1 % Sauerstoff enthielt. Vorgängig waren durch Absorption an Natriumfluorid 4—5 % Fluorwasserstoff entfernt worden.

c) Stromausbeute

Die Bestimmungen wurden nach den beiden oben beschriebenen Analysenmethoden ausgeführt. Von 1 Amp.Std. werden theoretisch 0,7088 g Fluor entwickelt. Die erhaltenen Werte lagen für Kohleanoden zwischen 89 und 94 %.

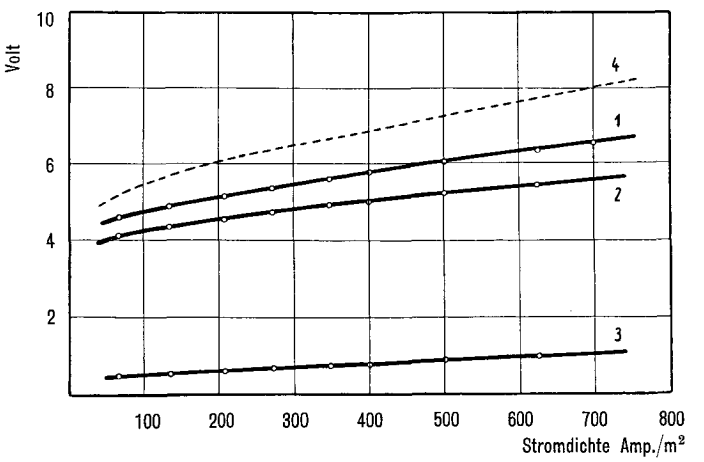
d) Stromspannungskurven

Im Verlaufe der Versuche wurde beobachtet, daß bei Nickelanoden schon bei Stromdichten über 10 Amp./m² die immer stärker werdenden Schwankungen in Spannung und Stromstärke auftraten, während bei Kohleanoden bis zu 1200 Amp./m² konstante Werte aufgezeichnet wurden.

In Fig. 8 stellt Kurve 1 die Elektrolysenspannung mit einer Nickelanode bei 90° C dar. Kurven 2 und 3 bringen die gemessenen

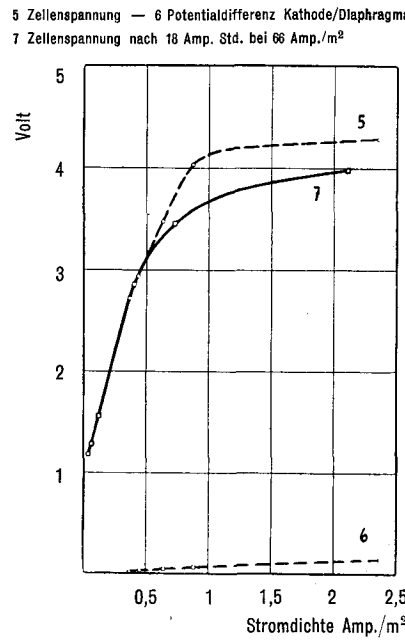
Fig. 8 Stromspannungskurven für Nickelanode

1 Zellenspannung — 2 Potentialdifferenz Anode/Diaphragmaschirm
3 Potentialdifferenz Kathode/Diaphragmaschirm — 4 Zellenspannung für Graphitanode



Potentialdifferenzen zwischen Anode /Diaphragmaschirm, resp. Kathode/Diaphragmaschirm zum Ausdruck. Dabei ist der Spannungsabfall durch den Widerstand im Elektrolyten, in der Elektrode und im stromzuführenden Kontakt inbegriffen. Zum Vergleich ist in Kurve 4 die Spannung (bei gleichem innerem Widerstand der Zelle) bei der Elektrolyse mit einer Graphitanode eingezeichnet.

Fig. 9 Stromspannungskurven für Nickelanode bei kleinen Stromdichten



Kurve 5 in Fig. 9 (Tabelle 4) wurde mit einer Nickelanode bei kleinen Stromdichten aufgenommen. Kurve 6 stellt den entsprechenden Spannungsabfall Kathode/Diaphragmaschirm dar. In der Elektrolysenspannung kann ein deutlicher Knickpunkt beobachtet werden. Nach 18 Amp.Std. bei 66 Amp./m² erhielt man die Werte der Kurve 7. Damit zeigt sich, daß das anodisch aufgelöste Nickel eine starke Depolarisation verursachen kann. Es ist möglich, daß nur ein kleiner Teil des gelösten Nickels kathodisch niedergeschlagen wurde, wie dies allgemein bei sehr kleinen Stromdichten der Fall ist.

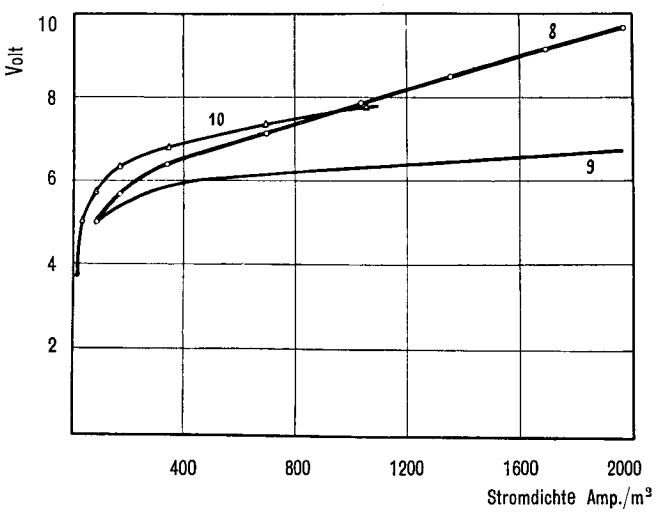
Tabelle 4. Stromspannungskurven für Nickelanode

Stromdichte Amp./m²	Volt (Kurve 5)	Volt (Kurve 6)	Stromdichte Amp./m²	Volt (Kurve 7)
0,375	2,716	0,022	0,037	1,184
0,424	2,872	0,028	0,066	1,288
0,434	2,896	0,030	0,133	1,568
0,452	3,092	0,032	0,395	2,864
0,636	3,470	0,048	0,724	3,452
0,878	4,024	0,064	2,11	3,980
2,37	4,276	0,140		

Um das Verhalten von Kohleanoden bei höheren Stromdichten zu studieren, wurden Versuche mit einer Anode von 30 cm² Fläche in einem speziellen Gefäß ausgeführt. Bei einer Elektrolytkonzentration von 39,8 % Fluorwasserstoff betrug die Temperatur 90°. Zwischen Kathode und Anode wurde während den Messungen intermittierend gerührt, ohne daß dabei eine Veränderung der Werte beobachtet werden konnte. Kurve 8 in Fig. 10 entspricht der Elektrolysenspannung, während in Kurve 9 der Spannungsabfall, verursacht durch den inneren Widerstand der Zelle, eliminiert wurde.

Fig. 10 Stromspannungskurven für Kohleanode

8 Zellenspannung — 9 Innerer Widerstand (Spannungsabfall) eliminiert — 10 Zellenspannung mit frischer Elektrode



e) Temperaturkoeffizient der Spannung

Wie bei vielen andern Daten finden sich auch hier in den neuen amerikanischen Veröffentlichungen nur empirisch festgestellte Werte, die zudem an bestimmte Betriebsbedingungen gebunden sind. Die Spannungsabnahme pro °C Temperaturerhöhung beträgt nach *Downing*[31]) 0,04 Volt, nach *Gall*[33]) 0,07 Volt.

Die Spannungsabnahme variiert aber mit der Stromstärke und berechnet sich bei gegebener Stromdichte nach der Beziehung:

$$\Delta V = P + I\,\Delta R = P + I\,(\Delta\varrho \cdot \frac{l}{q})$$

P = Polarisationsspannung
ϱ = spez. Widerstand
l = Elektrodenabstand
q = Badquerschnitt

Die Temperaturabhängigkeit der Polarisationsspannung P ist in unserem Falle nicht bekannt. Für die Wasserstoff-Ueberspannung beträgt die Spannungsabnahme 2—3 mV pro °C[65]). Ein Vergleich der aus den spezifischen Leitfähigkeiten von KF·2HF berechneten Werte mit den experimentellen Resultaten zeigte aber, daß die Spannungsabnahme hauptsächlich auf diesen letztgenannten Faktor zurückzuführen war.

Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit einer Schmelze mit 37—42 % Fluorwasserstoff zwischen 90° und 100° beträgt ca. 0,0033 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ pro °C[34]). Bei einem Gehalt von 39 % Fluorwasserstoff berechnet sich daraus eine mittlere Abnahme des spezifischen Widerstandes von 0,16 Ohm pro °C. Dieser Wert wurde in obige Gleichung eingesetzt. Bei 10 Amp. Stromstärke und der für die beschriebene Zelle charakteristischen Konstanten $l/q = 0{,}027$ erhielt man für $\Delta V = -0{,}043$ Volt pro °C.

f) Energieausbeute

Bei der Elektrolyse mit Kohleanoden betrug die Spannung bei 10 Amp. Stromstärke ca. 7,2 Volt, bei Verwendung von Nickelanoden etwa 1 Volt weniger und bei Graphitanoden etwas mehr. (Vergleiche Fig. 8 und 10.)

Rechnet man mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von 92 % und einer theoretischen Zersetzungsspannung von 2,85 V, so

ergibt sich für die beschriebene Fluorzelle eine Energieausbeute von 36 %. Die resultierende, sehr große Stromwärme ermöglicht eine Elektrolyse ohne äußere Wärmezufuhr.

VI. Spezielle Elektrodenprobleme

1. Ueberspannung

a) Elektromotorische Kraft einer Fluorzelle

Die direkte Bestimmung des Potentials der Zelle F_2/KF in HF/H_2 wurde auf zwei Wegen versucht. *J. Simons*[59]) konnte bei der Schmelzflußelektrolyse keinen Gleichgewichtswert feststellen, und auch *C. S. Garner*[61]) erhielt durch Messen der Potentialdifferenz zwischen einer Fluorelektrode und einer Wasserstoffelektrode in Flußsäure keine brauchbaren Resultate. Fluor hatte in Gegenwart von Flußsäure mit den Platinelektroden reagiert. Nach *K. Fredenhagen*[17]) soll jedoch bei gleicher Anordnung eine Spannung von 2,768 Volt beobachtet werden.

Indirekte Berechnungen aus thermochemischen Daten ergaben als Normalpotential einer Fluorelektrode folgende Werte: *v. Wartenberg*[62]) 2,827 Volt, *W. M. Latimer*[63]) 2,85 ± 0,04 Volt, *Yost*[64]) 2,88 Volt.

Für höhere Temperaturen konnten keine Angaben gefunden werden. Es wurde deshalb die elektromotorische Kraft (EMK) für 100° C berechnet.

Nach den Gleichungen

$$A_N = \triangle G = -E \cdot n \cdot F = \triangle H - T \triangle S$$

$$-E = \frac{\triangle H - T \triangle S}{nF}$$

A_N = max. Nutzarbeit
$\triangle G$ = freie Enthalpie
H = Enthalpie
S = Entropie
E = Elektromotorische Kraft
F = Faraday
n = Anzahl der Aequivalente

läßt sich die Zersetzungsspannung leicht bestimmen, sofern die Enthalpie- und Entropiewerte der Reaktionspartner bei der gegebenen Temperatur bekannt sind.

Die Wärmetönung ΔH^0_{373} der Reaktion

$$\tfrac{1}{2} F_2 + \tfrac{1}{2} H_2 = HF - 64450 \pm 100 \text{ cal/Mol}$$

wurde einer Veröffentlichung von *Wartenberg*[71]) entnommen. Für die Berechnung der Entropieänderung wurden die einzelnen Entropiewerte für 373° K nach den Angaben von *Murphy*[72]) interpoliert:

	F_2	HF	H_2
S^0_{373}	50,22	43,01	32,70

Die Entropieänderung ΔS^0_{373} erhielt man aus

$$\Delta S^0_{373} = \tfrac{1}{2}\left[(S^0_{373})\, F_2 + (S^0_{373})\, H_2\right] - (S^0_{373})\, HF$$

zu —1,55 cal. Daraus ergibt sich nun aus der Beziehung für E eine EMK bei 100° C von 2,82 Volt. Man sieht, daß die Zersetzungsspannung bei dieser Temperatur nur wenig kleiner wird. Für die Schmelze KF·2HF bei 100° C (und einem entsprechenden Fluorwasserstoff-Dampfdruck von ca. 55 mm Hg) muß noch die zusätzliche Arbeit RT ln p_{HF} berücksichtigt werden.

b) Ursache der Ueberspannung

Durch die an eine Zelle angelegte Klemmenspannung E muß außer dem inneren Widerstand R_i des Elementes noch die Polarisationsspannung P überwunden werden:

$$E = P + I R_i$$

Der innere Widerstand R_i einer Fluorzelle ist komplexer Natur. Die Polarisationsspannung P wird nur dann gleich der elektromotorischen Kraft E_0 eines Elementes, wenn dieses reversibel arbeitet. Der Unterschied zwischen der Polarisationsspannung und der EMK wird als Ueberspannung (auch Polarisation) bezeichnet. Diese kann positiv oder negativ sein und ist stets an das Vorhandensein einer endlichen Stromstärke geknüpft. Die Polarisationsspannung setzt sich zusammen aus den Potentialen der arbeitenden Kathode und Anode. Dadurch wird die einzelne Ueberspannung zurückgeführt auf eine Potentialdifferenz zwischen arbeitender Elektrode und einer gleichartigen, reversiblen Elektrode in derselben Lösung.

Nach *A. Hickling*[65]) ist als Ursache der Ueberspanung anzunehmen:

1. eine Potentialdifferenz, hervorgerufen durch Konzentrationsänderung der Ionen in der Nähe der Elektrode (Konzentrationsüberspannung) und
2. kann eine thermodynamische Irreversibilität in der Elektrodenreaktion eine Potentialerhöhung verursachen (sog. Aktivierungs-Ueberspannung oder «chemische Polarisation»).

Dazu käme noch eine Widerstands-Ueberspannung nach *J. H. Bradbury*[73]), zurückzuführen auf einen schlecht leitenden Film auf der Elektrode, die aber nach *Hickling* (l. c.) besser als experimenteller Faktor betrachtet wird.

Sobald eine Stufe in der gesamten Elektrodenreaktion, von der Ankunft des Ions an der Elektrodenoberfläche bis zur Bildung des stabilen Elektrolysenproduktes, langsam verläuft und die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt, resultiert eine Aktivierungs-Ueberspannung. Nach neueren Arbeiten ist die Entladung der Ionen als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang anzusehen, also Schritt 3 des folgenden Schemas:

$$F_2 \underset{\text{Diffusion}}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} F_2 \underset{\text{Desorption}}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} 2\,F \underset{\text{Neutralisation}}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} 2\,HF_2'$$

$$\text{Diffusion} \qquad \text{Adsorption} \qquad \text{Ionisation}$$

$$\uparrow \qquad\qquad \uparrow$$

an der Elektrode adsorbiert

Daraus läßt sich für bestimmte Temperaturen und Drucke der Zusammenhang zwischen Ueberspannung und Stromdichte berechnen, wobei noch eine Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial berücksichtigt werden muß.

Die kleine Dissoziationsgeschwindigkeit eines hydratisierten Ions kann ein Grund für Ueberspannung sein. Es stellt sich nun die Frage, ob die Reaktion

$$[HF_2]' \longrightarrow F' + HF$$

ein bestimmender Faktor ist. Bei statischen Verhältnissen, wenn in überschüssigem Fluorwasserstoff die F'-Konzentration konstant ist, gilt

$$k_1 \left[HF \cdot F' \right] = k' \left[HF \right] \left[F' \right] = k \left[F' \right]$$

Während der Elektrolyse mit der Stromdichte D und dem Faraday-Aequivalent F werden Fluorionen im Verhältnis D/F abgeschieden, wodurch die Konzentration auf [(F') — x] fällt:

$$\frac{D}{F} = k_1 \cdot \left[HF \cdot F' \right] - k \left[(F') - x \right]$$

$$= k \left[F' \right] - k \left[(F') - x \right] = k \cdot x$$

Nach dieser Annahme würde man nach

$$e_A = e_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left[(F') - x \right]}{\left[F' \right]}$$

$$\ln \left(1 - \frac{x}{\left[F' \right]} \right)$$

$$\ln \left(1 - \frac{D}{K \left[F' \right]} \right)$$

für das Anodenpotential diese logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte feststellen müssen.

Wieder anders erfolgt die Berechnung des Elektrodenpotentials bei Reaktionen der Anodengase mit dem Anodenmaterial oder dem Elektrolyten (elektrochemische Fluorierung).

c) Meßmethoden

Die Spannungsmessungen werden üblicherweise derart durchgeführt, daß die arbeitende Elektrode mittels eines Stromschlüssels mit einer dritten Elektrode (Vergleichselektrode) verbunden wird. Die Messung der elektromotorischen Kraft der entstehenden Kette

polarisierte Elektrode / Elektrolyt / KCl / Vergleichselektrode

erfolgt nach der Kompensationsmethode. Bei geschmolzenen Salzen bietet aber diese Messung mittels Einzelpotentialen bereits erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, wie z. B. der Verschluß des Stromschlüssels durch ein Diaphragma. Für unsere Elektrolyte (KF·2HF bei 100° einerseits und wasserfreier Fluorwasserstoff bei 0° anderseits) und nascierendes Fluor erscheint diese Methode wegen Materialschwierigkeiten nicht durchführbar.

Es bleibt noch die Messung der Polarisationsspannung P der Zelle nach der Beziehung

$$E = P + I R$$

woraus aber nur bei bekanntem Potential der Gegenelektrode das zu untersuchende Elektrodenpotential berechnet werden kann. Als Funktion der Stromdichte steigt die Polarisationsspannung zunächst sehr steil an, um von einem bestimmten Wert an annähernd konstant zu werden. Den Wert der Polarisationsspannung an diesem Knickpunkt bezeichnet man als Zersetzungsspannung. Sie wird bei reversiblen Prozessen gleich der EMK des zugrunde liegenden Prozesses.

Da Spannung E und Stromstärke I in obiger Gleichung direkt bestimmt werden können, so verbleibt die Messung des Widerstandes der Zelle in Betrieb. Nach *W. Nernst* wird der Widerstand in einer Brückenschaltung gemessen, wobei der sonst übliche Brückendraht durch zwei Kondensatoren ersetzt ist. *P. Drossbach*[66] bestimmt den Widerstand mittelst einer Wechselstrom-Wechselspannungsmessung. Vielfach wurde auch die Polarisationsspannung gemessen, und zwar durch einfaches Abschalten der Zelle über ein hochohmiges Voltmeter oder ein Röhrenvoltmeter. Dadurch erhält man aber den eigentlichen Gleichgewichtswert der Reaktion, sofern keine Störungen infolge Depolarisation (Wasserspuren usw.) vorliegen. Die zuverlässigsten Ueberspannungswerte ergeben sich nach der Kommutatormethode, resp. deren Verbesserung durch *A. Hickling*[67]). Hierbei wird die Polarisationsspannung direkt gemessen. Verwendet man zur Messung statt eines Kompensators einen Oszillographen, so kann das Abklingen des Potentials sehr leicht festgestellt werden.

In den in Fig. 6 eingezeichneten Stromkreis wurde ein selbst konstruierter Scheibenkollektor eingebaut, welcher der Zelle intermittierenden Gleichstrom zuführte. Die zu messende Potentialdifferenz mußte direkt an die Ablenkplatten des Kathodenstrahl-Oszillographen (Philips GM 3156) angeschlossen werden. Um doch eine größere Genauigkeit zu erreichen, wurde die Spannung in einem zweistufigen Röhrenverstärker verstärkt.

Die Gittervorspannung der ersten Röhre wurde durch eine 1,5-Volt-Batterie geliefert. Zwischen Batterie und Gitter kam die zu messende Zelle, deren Spannung kompensiert werden mußte, damit im belasteten Zustand am Gitter genau —1,5 Volt lagen. Der Spannungsimpuls konnte im weiteren noch verkleinert werden. Eine Triode (7A4) lieferte mit dem Anodenwiderstand von $2.5 \cdot 10^6$ Ohm und der Anodenspannung von 270 Volt eine 15fache Verstärkung. Dabei betrug der Spannungsabfall bei —1,5 Volt Gittervorspannung an der Röhre ca. 15 Volt. Die steile Penthode EF6 ergab eine gute Verstärkung. Bei einer Gittervorspannung von 0,4—0,6 Volt konnte die Röhre einen Spannungsimpuls von ca. —1,5 Volt verarbeiten. Durch die erste Röhre wurde der Vorgang entsprechend auf 1—1,2 Volt verstärkt. Die verstärkte Anodenschwankung wurde schlußendlich durch eine Batterie von 120 Volt kompensiert und auf den Kathodenstrahl-Oszillographen gegeben.

Der Vorteil dieser Schaltung liegt darin, daß sich ein Pol des Kathodenstrahl-Oszillographen sowie sämtliche Kathoden der Röhren und ein Pol der Zelle auf dem Erdpotential befinden, womit induktive Störungen weitgehend ausgeschaltet werden.

Die Verstärkung wurde auf Linearität am Kathodenstrahl-Oszillographen geprüft und der Ausschlag am Schirm mittels eines Weston-Normalelementes (1,018 Volt bei 20° C) geeicht und ausgemessen. Bei der Elektrolyse mit einer Nickelanode (1 Amp. Stromstärke, 4,73 Volt Spannung) erhielt man folgendes Bild:

Nach dem Abschalten des Elektrolysestromes fiel die Spannung senkrecht ab. Der Unterbruch in der Linie (Ohmscher Widerstand des Elektrolyten) wurde auf dem Schirm ausgemessen und zu 0,18 Ohm bestimmt. Bereits vorher hatte die Messung des inneren Widerstandes der Zelle mit einer Universalmeßbrücke «Philoscop» (GM 4140) bei 1000 Hz. einen Wert von ca. 0,2 Ohm ergeben. Der gesamte senkrechte Abfall entsprach einer Spannungsdifferenz von 0,62 Volt. Von diesem Punkte an näherte sich die Kurve asymptotisch einem Gleichgewichtswert.

Eliminiert man den senkrechten Spannungsabfall und vergleicht den erhaltenen Wert von 4,11 Volt mit der Stromspannungskurve 5, so beobachtet man eine interessante Uebereinstimmung. Es besteht also außer dem ohmschen ein zusätzlicher Widerstand durch eine schlecht leitende Fluoridschicht an der Elektrode. Der Wert von ca. 4,1 Volt würde demnach der Zersetzungsspannung eines höheren Fluorides entsprechen, über das die Fluorentwicklung erfolgt.

Bei dieser Messung mit Nickelanode und Eisenkathode wurden die entstehenden Thermoketten mitbestimmt. Für eine genaue Messung der Zersetzungsspannung und des Gleichgewichtwertes muß eine kleine Thermokraft durch Einführung einer Nickelkathode ausgeschaltet werden.

2. Nickelanoden

Der Mechanismus der Fluorabscheidung an Nickelanoden wurde im folgenden weiter untersucht.

a) Korrosion

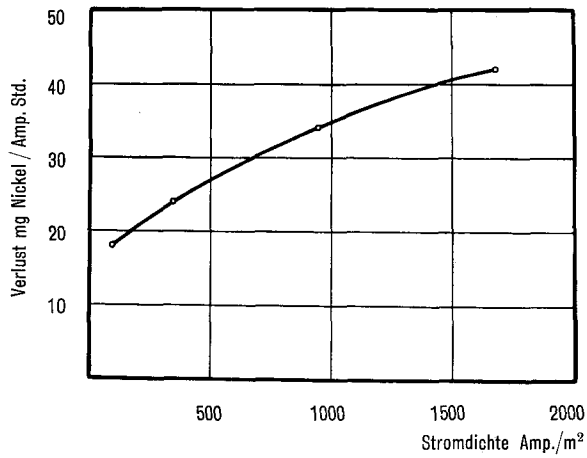
Nach *H. R. Neumark*[24]) beträgt die Korrosion einer Nickelanode in KF·2HF bei 75° und einer Stromdichte von 1000 Amp./m² 0,12 bis 0,15 g Nickel/Amp.Std. Dieser Wert entspricht einem Verbrauch von mindestens 0,2 kg Nickel pro kg Fluor. *Cady*[21]) hingegen gibt unter gleichen Bedingungen folgende Korrosionswerte an: Bei 560 Amp./m² 0,009 g Nickel/Amp.Std. und bei 2800 Amp./m² 0,025 g Nickel/Amp.Std.

Es empfahl sich deshalb eine Neubestimmung der Korrosion in Abhängigkeit von der Stromdichte. Ein Stück Nickelblech von 29,76 cm² Fläche, beidseitig belastet, wurde zuerst 1 Stunde bei 1 Amp. Stromstärke vorbehandelt. Die Schmelze enthielt 37,6 % Fluorwasserstoff bei einer Temperatur von 90°. Hierauf bestimmte man nach jeweils ca. 10 Amp.Std. den Gewichtsverlust. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 aufgezeichnet; nach Fig. 11 scheint sich die Kurve einem Grenzwert zu nähern. Auf dem Nickel selbst hatten sich nach den Versuchen tiefe Kerben in vertikaler Richtung ausgebildet.

Tabelle 4. Korrosion einer Nickelanode

Stromdichte Amp. / m²	Korrosion mg Nickel / Amp. Std.
94	18
343	24
952	34
1680	42

Fig. 11 Korrosion einer Nickelanode

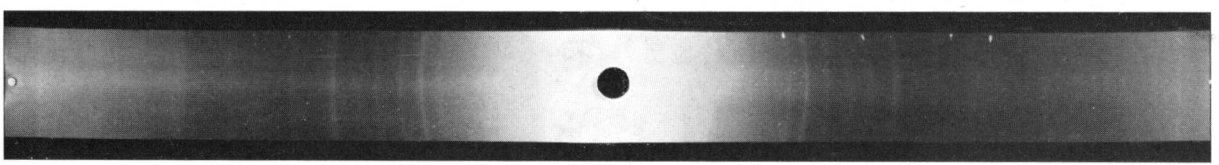


b) Höhere Nickelfluoride

Im weiteren interessierten Zusammensetzung und Bildungsweise des bereits erwähnten höheren Fluorides. Nach *Downing*[68]) soll der Elektrolytschlamm ein Fluorid von tervalentem Nickel NiF_3, KF enthalten. *Neumark*[24]) wiederum erwähnt, daß sich der Rest des nicht kathodisch niedergeschlagenen Nickels im Elektrolyten als Nickelfluorid und zum Teil als rötliche, heterophore Verbindung NiF_3 löste. Dieser Niederschlag zersetzte sich mit Wasser unter Bildung von Ozon, und mit Salzsäure wurde Chlor entwickelt.

Es wurde nun versucht, durch Fluorieren von Nickelfluorid-Kaliumfluorid-Gemischen mit elementarem Fluor ein Komplexsalz mit drei- oder vierwertigem Nickel zu erhalten. Die Bildung von Mischkristallen aus Lösungen von Nickel- und Kaliumfluorid mit den Komponenten $NiF_2 \cdot KF$ und KF war von *A. Kurtenacker*[69]) diskutiert worden. Anderseits kannte man die strukturellen Daten von $KNiF_3$ (hergestellt aus Kaliumfluorid und Nickelchlorid) und Nickelfluorid NiF_2[70]). Es konnten also die fluorierten Gemische sowie ihre Zerfallsprodukte röntgenographisch untersucht werden. Im Verlaufe der Arbeit wurde eine Notiz von *W. Klemm*[71]) bekannt, wonach aus 2 Mol Kaliumchlorid und 1 Mol Nickelchlorid durch Fluorieren bei 275° ein Komplex K_2 Ni F_6 hergestellt wurde.

Fig. 12 Pulverdiagramm von $K_2 Ni F_6$



Es sollen deshalb die eigenen Versuchsergebnisse nur soweit besprochen werden, als sie von denen von Klemm abweichen.

Mit Rücksicht auf die Verwendung der Reaktionsprodukte zu röntgenographischen Aufnahmen legte man großen Wert auf einen hohen Reinheitsgehalt der Ausgangsstoffe. Die Substanzen wurden im Achatmörser sorgfältig zerrieben, gemischt und in Nickelschiffchen eingefüllt. Platinschiffchen sind zu diesem Zweck ungeeignet. Die Fluorierung wurde in einem elektrisch geheizten Aluminiumrohr, versehen mit einem bis in die Mitte des Ofens reichenden Thermoelement, ausgeführt. Das austretende Fluor konnte durch Ammoniakdämpfe gebunden werden.

Die erste Versuchsreihe mit 2 Mol Kaliumfluorid pro Mol Nickelfluorid ergab bei 100° noch keine Umsetzung. Bei 150° bildete sich eine braune Deckschicht, während die untere Masse dunkelrot-bläulich gefärbt war. Die Reaktion setzt also bereits hier ein, führte aber nach der Analyse erst zu einem ca. 40%igen Umsatz. Bei 250° erhielt man aus dem gelblichen Gemisch ein leuchtend dunkelrotes Produkt. Kontrollversuche zeigten, daß mit den Chloriden anstelle der Fluoride Komplexgemische von homogenerem Aussehen entstanden. Bei Temperaturen über 300° beobachtete man die Bildung einer weißen Deckschicht.

Mit einem bei 270° hergestellten Präparat wurde ein Röntgendiagramm nach dem Pulververfahren aufgenommen.*) Es sollten vor allem auch die Zerfallsprodukte strukturell identifiziert werden. Bei dem ersten Präparat, das erst nach 24 Stunden zur Analyse kam, ergab die Identifizierung der Aufnahme, daß neben viel $KNiF_3$ nur mehr wenig K_2NiF_6 vorhanden war. Beim nächsten Präparat wurde die Zersetzung durch Fernhalten von Luftfeuchtigkeit und sofortige Aufnahme möglichst zurückgedrängt. Der Film, auf dem die betreffenden Interferenzstrahlen registriert wurden, ist in Fig. 12 abgebildet. Die verwendete Chrom-Strahlung gibt allgemein lichtschwache Aufnahmen. Auch dieses Mal konnten bereits die Interferenzen von $KNiF_3$ festgestellt werden, während hier wie bei der ersten Aufnahme die Linien von NiF_2 sehr schwach ausgebildet auftraten. Zur Bestimmung der Struktur von K_2NiF_6 wurden die Inter-

*) Unter Mithilfe von Dr. Epprecht, Mineralog. Inst. ETH.

ferenzen verglichen mit einer zu diesem Zweck vom kubischen Kaliumplatin (4) hexachlorid hergestellten Aufnahme. Die Intensitätsabstufung stimmte gut überein, außer bei der Interferenz (311), welche zu schwach war. Die Kantenlänge des Elementarwürfels berechnete sich zu 8,07 Å. (Klemm 8,10 Å).

Damit scheint erwiesen, daß bei der Schmelzflußelektrolyse mit einer Nickelanode der Komplex K_2NiF_6 mit vierwertigem Nickel entsteht. Eine Verbindung NiF_3 oder NiF_3, KF, wie sie bis jetzt angenommen wurde, kommt nach den vorliegenden Untersuchungen auch als Zerfallsprodukt nicht in Frage.

3. Kohleanoden

Die Vorgänge bei der Abscheidung von Fluor an Kohle- und Graphitanoden sind bis heute noch nicht abgeklärt. Die Ansichten der verschiedenen Autoren über Ursache und Wesen des sog. Anodeneffektes weichen z. T. stark voneinander ab. Letztere Erscheinung wird auch mit «Polarisation» bezeichnet. Man versteht darunter den sprunghaften Spannungsanstieg auf 30—50 Volt, verbunden mit einem Absinken der Stromstärke. Es wurde nun versucht, nach einer kritischen Würdigung der vorhandenen Publikationen durch eigene Versuche und Berechnungen den Abscheidungsmechanismus von Fluor zu erklären.

a) Literatur

Wie bereits in einem früheren Kapitel erwähnt, können Graphitanoden nur in Schmelzen bis zu KF · 1,8 HF verwendet werden. Nach *W. Rüdorff*[74]) werden sie bei höheren Fluorwasserstoff-Konzentrationen durch Bildung eines Graphitbifluorides, einer salzartigen Verbindung des Graphits, bei der Elektrolyse zerstört. Es werden Anionen (HF_2') und Säuremoleküle (H_2F_2) in das Graphitgitter aufgenommen unter Vergrößerung des Abstandes benachbarter Kohlenstoffebenen von 3,3 auf ca. 8 Å. Die dadurch bedingte Quellung bewirkt die Zerstörung der Elektroden.

Die Bildung einer Deckschicht auf Kohle- und Graphitanoden wurde ebenfalls schon früh festgestellt. Sie wurde einer Abscheidung von Silizium zugeschrieben. *L. M. Denns*[12]) versicherte, daß die spektroskopische Analyse der «glasartigen» Schicht einen hohen Gehalt an Silizium ergab. Auch *G. H. Cady*[21]) schrieb 1942, daß bei

Verwendung von reinem KF·HF keine harte Deckschicht auf der Anode entstehe. In der Arbeit von *H. R. Neumark*[24]) hingegen wird der glasähnliche Ueberzug, der sich während der Elektrolyse bildet, durch die Entstehung der salzähnlichen Graphit-Fluorwasserstoff-Verbindung erklärt. Zudem sollen feste, nichtleitende Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen in Gegenwart von Fluorwasserstoff und Fluor gebildet werden. Die Reaktion erfolgt nur unterhalb 100°, denn das $(C_4F)_x$ beginnt sich bei 60—80° zu zersetzen. Deshalb sollen keine Graphitanoden in KF·xHF-Schmelzen unter 100° verwendet werden können.

W. Rüdorff und Mitarbeiter[75]) untersuchten den durch die Alterung der Elektroden hervorgerufenen Spannungsanstieg. Diese Erscheinung wird hauptsächlich bei der Hochtemperaturmethode beobachtet, verursacht aber auch bei KF·2HF nach *Downing*[31]) bei längerer Betriebsdauer eine Zunahme der Spannung von ca. 2 Volt. Die rußartige, lockere Schicht, die sich auf den Elektroden gebildet hatte, wurde röntgenographisch untersucht und konnte als Kohlenstoffmonofluorid $(CF)_x$ identifiziert werden. Da $(CF)_x$ praktisch ein Nichtleiter ist[76]), wird verständlich, daß schon die Ausbildung dünner Schichten auf den Anoden eine beträchtliche Erhöhung des Widerstandes sowie eine Verschlechterung des elektrischen Kontaktes bewirken kann. Erfolgt die $(CF)_x$-Bildung ins Innere, so führt dies zu einem Nachlassen der mechanischen Festigkeit der Elektroden.

Die beim Anodeneffekt beobachtete «Nicht-Benetzung» der Anode wurde ursprünglich einem durch die Zersetzung von Wasserspuren bedingten Sauerstoffilm zugeschrieben. Die amerikanischen Autoren konnten jedoch feststellen, daß der Anodeneffekt auch in völlig wasserfreier Schmelze bei hohen Stromdichten, kleinen Fluorwasserstoff-Konzentrationen (unter 37,5 %) und entsprechend höherer Temperatur der Schmelze sowie bei Alterung der Elektroden auftrat. *W. Rüdorff*[75]) untersuchte die während des Anodeneffektes entwickelten Gase und stellte wechselnde Mengen von Kohlenstofffluoriden (CF_4, C_2F_6 usw.) fest. Zudem beobachtete er eine Gewichtsabnahme der Anode. Die Entstehung der schliffähnlichen, glänzenden Oberfläche führte er darauf zurück, daß während des Anodeneffektes alle hervorstehenden Teilchen der Oberfläche unter Ver-

brennung zu Kohlenstofftetrafluorid CF_4 abgetragen wurden. Diese «glänzenden» Elektroden erwiesen sich hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen das Auftreten des Anodeneffektes den unbehandelten oder gar aufgerauhten Elektroden weit überlegen. *Rüdorff* nahm an, daß erst die Zündung der Verbrennung des Graphits zu flüchtigen Kohlenstofffluoriden den Spannungsanstieg hervorrufe. Der bei der Wasserzersetzung entwickelte Sauerstoff soll einen katalysierenden Einfluß auf die Verbrennung ausüben.

A. J. Rudge[77]) und Mitarbeiter studierten erstmals den Mechanismus der eigentlichen Fluorabscheidung und die sog. «Nicht-Benetzung» der Anode. Sie beobachteten, daß alles Fluor an der Grenzlinie zwischen Elektrolyt und Elektrode entwickelt wird und daß bis zu einer kritischen Stromdichte (ca. 1500 Amp./m^2) keine Gasblasen durch den Elektrolyten entweichen. Diese Erscheinung wurde zurückgeführt auf den Kontaktwinkel zwischen Elektrolyt und Elektroden, der größer als 90° ist und damit Form und Größe der Gasblasen bestimmt. Der Transport der linsenförmigen Fluorblasen erfolgt durch Vereinigung und Gleiten auf der Elektrodenoberfläche. Dies ergibt die Erklärung, daß ohne Diaphragma elektrolysiert werden kann. Nach *Rudge* soll ein direkter Zusammenhang bestehen zwischen Kontaktwinkel von Elektrode und Elektrolyt und dem Auftreten von Polarisation und Anodeneffekt. Die Größe des Kontaktwinkels hängt ab von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Natur des Elektrodenmaterials. Bei geeigneter Wahl der Anodenkohle gelang es den Autoren, jegliche «Polarisation» unter normalen Arbeitsbedingungen zu vermeiden.

b) Versuche und Berechnungen

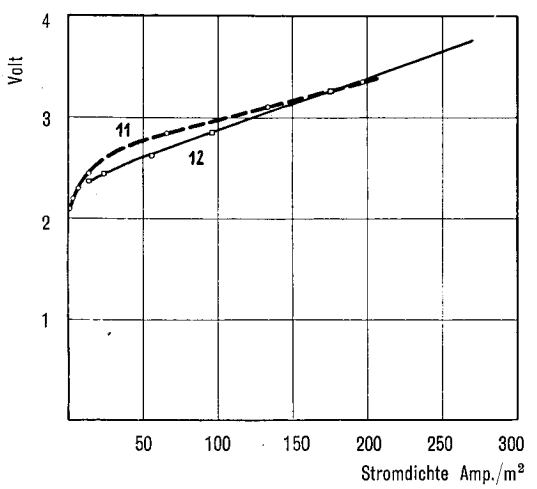
Zuerst wurde versucht, die Zerstörung von Kohleelektroden im allgemeinen und der Graphitanoden im besonderen abzuklären. Man elektrolysierte mit einer Graphitanode in einer Schmelze mit 41,6 % Fluorwasserstoff und konnte dabei die in Fig. 13 dargestellte Stromspannungskurve 11 aufnehmen. Nach 4 Amp.Std. erhielt man die Werte der Kurve 12 (Tabelle 6). Die Anode selbst war nach der Elektrolyse vollständig zerfallen.

Tabelle 6. Stromspannungskurven für Graphitanode

Kurve 11		Kurve 12	
Stromdichte Amp./m²	Spannung Volt	Stromdichte Amp./m²	Spannung Volt
0,132	1,951	13,0	2,389
0,197	1,980	23,1	2,448
0,329	2,023	55,6	2,623
0,461	2,044	94,8	2,851
0,658	2,076	174	3,268
0,988	2,105	349	4,147
3,20	2,203		
6,58	2,300		
13,3	2,451		
65,8	2,840		
133	3,112		
197	3,353		

Fig. 13 Stromspannungskurven für Graphitanode in einer Schmelze von 41,6 % HF

11 Zellenspannung. 12 Zellenspannung nach 4 Amp. Std.



Die beiden Kurven mit den niederen Spannungswerten lassen auf einen veränderten Elektrodenvorgang schließen. Es konnte kein Fluor in den Abgasen nachgewiesen werden. Trägt man die Spannung als logarithmische Funktion der Stromdichte auf und elimi-

niert zudem den Spannungsabfall, verursacht durch den inneren Widerstand der Zelle, so beobachtet man bei Kurve 11 eine lineare Abhängigkeit bis zu einer Stromdichte von 5 Amp./m². Größe und Einfluß der Wasserstoffüberspannung sind nicht bekannt. Unter der Annahme, daß diese der Tafel'schen Gleichung gehorcht, wäre eine Korrektur der Steilheit der Kurve durch den Faktor $b \cdot \log I$ anzubringen. Für die Konstante b gilt in wässeriger Lösung und Eisenkathoden ein Wert von 0,12, doch fehlen für geschmolzene Salze analoge Angaben. Trotzdem lassen sich aber Rückschlüsse auf den Verlauf des Anodenpotentials ziehen, da dieses einer ähnlichen logarithmischen Abhängigkeit gehorcht.

Unter der Annahme, daß das entwickelte Fluor mit der Kohle reagiert nach der Gleichung

$$n\,F_2 + 2n\,C = y\,(CF)_x$$

ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben mit

$$\frac{dc_{F_2}}{dt} = k \cdot C_{F_2}$$

Die abgeschiedene Menge Fluor ist aber auch der Stromdichte proportional, so daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Stomdichte D verläuft:

$$\frac{dc_{F_2}}{dt} = k' \cdot D$$

Aus beiden Gleichungen folgt mit $k'/k = K$, daß $C_{F_2} = KD$, und man erhält für das Anodenpotential

$$e = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{KD}{C^2_{F_1}}$$

Das Potential wächst also proportional dem Logarithmus der Stromdichte.

Für das Reaktionsschema

$$2F_2 + 4C = CF_4$$

ergibt sich mit analogem Rechnungsgang wie oben ein Wert von

$$e = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{KD^{1/2}}{C^2_{F_1}}$$

Man beobachtet auch hier eine ähnliche logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte.

Stromspannungskurve 10 in Fig. 10 wurde aufgenommen unter Verwendung einer ungebrauchten Kohleelektrode und zeigt den typischen Verlauf, der bei Reaktion des Fluors mit dem Anodenmaterial festgestellt wird. Es werden demnach bei Beginn der Elektrolyse die mikroskopisch kleinen Rauhigkeiten der Elektrodenoberfläche durch Verbrennung zu flüchtigen Kohlenstofffluoriden beseitigt. Als weitere Erklärungsmöglichkeit käme die Bedeckung mit einer äußerst dünnen Schicht von Kohlenstoffmonofluorid $(CF)_x$ in Frage. Eine Untersuchung der Elektrodenoberfläche vor und nach der Elektrolyse führte zur Klärung dieser Frage.

Im folgenden wurden *Kontaktwinkel* von KF · 2HF - Schmelzen für verschiedene Unterlagen ausgemessen. Die mit einem Körnchen Schmelze versehenen Platten wurden in einen elektrisch geheizten Schmelzpunktapparat gebracht, wo sie mit einem Mikroskop, dessen Achse parallel dem Objektträger lag, beobachtet werden konnten. Zur Ermittlung des Kontaktwinkels war das Okular des Mikroskopes mit einem verstellbaren Transporteur versehen, Die Temperatur des Blockes wurde einige Grad über derjenigen des Fließpunktes der Schmelze gehalten und durch schnelles Aufheizen das Verdampfen von Fluorwasserstoff möglichst zurückgedrängt. Arbeitete man bei der Schmelzpunkttemperatur, so bildete sich eine Oberflächenhaut, und der Tropfen schmolz nicht mehr durch. Trotz diesen Vorkehrungen konnte eine kleine Aenderung in der Zusammensetzung der Schmelze während den Messungen nicht verhindert werden; deshalb ist den folgenden Resultaten nur orientierender Charakter beizumessen.

Tabelle 7. Kontaktwinkel δ von KF . 2HF für verschiedene Elektrodenmaterialien

	HF-Gehalt der Schmelze %	Temperatur °C	δ Grad
Nickel	43,1	72	56
„Karbate"	42,8	74	95
Kohle (nicht geschliffen) .	42,8	74	48
Graphit	42,8	73	94
Kohle nach Elektrolyse .	36,2	99	131
Kohle nach Elektrolyse .	36,2 (mit 5% LiF)	95	137

Auf der Kohleanode bildet sich bei der Elektrolyse eine Schicht, die den Benetzungswinkel sehr stark vergrößert. Nach *Rudge*[78]) konnte an einer Anode im Betrieb ein Kontaktwinkel von 150° bis 160° beobachtet werden. Der Zusatz von Lithiumfluorid wurde untersucht, weil amerikanische Autoren[32]) behaupten, daß Lithiumfluorid die Benetzung der Anoden verbessere und damit die Polarisationserscheinungen vermindere. Nach den obigen Messungen wird der Kontaktwinkel allerdings nicht verkleinert.

Den Zusammenhang zwischen der Adhäsionsarbeit W_a, dem Kontaktwinkel δ und der Oberflächenspannung σ gibt die folgende Gleichung[79]):

$$W_a = \sigma\ (1 + \cos\delta)$$

Setzt man für die Oberflächenspannung von KF·2HF bei 90° den Wert 91,3 ± 0,5 dyn/cm[78]) und für den Kontaktwinkel 137° ein, so berechnet sich die Adhäsionsarbeit zu —158 erg/cm². Aus diesem großen, negativen Wert lassen sich verschiedene interessante Rückschlüsse ziehen.

Man erhält damit eine Begründung dafür, daß der Elektrolyt nicht in die feinen Poren und Unebenheiten der Elektrodenoberfläche, durch die das entwickelte Fluor streicht, eindringen kann. Erst bei Ueberschreiten einer kritischen Stromdichte, die von der makroskopischen Struktur des Anodenmaterials abhängt, werden Gasblasen gebildet, die sich von der Anode loslösen. Bei gegebener Adhäsionsarbeit liegt diese kritische Stromdichte bei rauhen Oberflächen höher als bei glatten, dichten Elektroden. Um so eher aber werden große Gasblasen durch Vereinigung entstehen, die ihrerseits durch Bedecken der Oberfläche die Stromstärke stark reduzieren. Letztere Erscheinung könnte damit als einleitende Reaktion beim Auftreten des Anodeneffektes angesehen werden. Sie erklärt auch die vermehrte Anfälligkeit für Polarisationserscheinungen von Anoden, die infolge Alterung mit einer lockeren Schicht von Kohlenstoffmonofluorid $(CF)_x$ bedeckt sind. Dasselbe gilt für Kohleelektroden, die durch anodisch entwickelten Sauerstoff (Wasserzersetzung) aufgerauht wurden.

Nach *O. Ruff*[80]) soll sich das Fluor an einer dünnen Oberflächenschicht von adsorbiertem Gas entwickeln. Ob die für die hohe Ueber-

spannung notwendige Menge von abgeschiedenen Fluorionen zur Bildung einer Schicht von atomarem Fluor auf der Anode genügt, könnte aus oszillographischen Anlaufaufnahmen geschlossen werden. Diese Untersuchungen hätten indessen den Rahmen dieser Arbeit überschritten.

Bei der Untersuchung des eigentlichen Anodeneffektes beobachtete man, daß sich die Bahnen der Gasblasen auf der Anode als glänzende, vertikal verlaufende Streifen eingezeichnet hatten. Die Auslösung der Verbrennung zu Kohlenstofftetrafluorid erklärt sich durch die obenerwähnte Erscheinung, indem die durch Verkleinerung der effektiven Oberfläche an gewissen Stellen bedingte hohe Stromdichte und Erwärmung die Reaktion des Fluors mit dem Kohlenstoff einleitet.

VII. Elektrochemische Fluorierung

1. Allgemeines

Auf Grund der bei der Reaktion des Fluors mit dem Anodenmaterial gemachten Erfahrungen beabsichtigte man, die direkte Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Fluor auf organische Verbindungen zu untersuchen. Es war nicht bekannt, in welcher Weise das nascierende Fluor auf die organischen Körper einwirken würde. Merkwürdigerweise fand sich keine einzige Veröffentlichung über dieses theoretisch wie auch wirtschaftlich interessante Gebiet.

Verschiedene Fluorocarbons oder Perfluorkohlenstoffe von aliphatischer und cyclischer Struktur, d. h. Verbindungen aus Kohlenstoff und Fluor mit dem gleichen Kohlenstoff-Gerüst wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, waren bereits hergestellt worden durch katalytische Fluorierung mit elementarem Fluor. Die Perfluorkohlenstoffe sind im allgemeinen spezifisch schwere, farblose Flüssigkeiten mit schwachem Geruch, abnormal tiefem Brechungsindex, kleiner Oberflächenspannung und einer hohen Dielektrizitätskonstanten. Sie sind thermisch beständig bis 300° C und werden nur durch elementares Fluor bei erhöhter Temperatur und durch metallisches Natrium und Kalium bei 200° C angegriffen. Sie sind

unlöslich in polaren und leicht löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln; die höheren Glieder dagegen sind überhaupt unlöslich in allen Solventien. Auf Grund dieser Eigenschaften eignen sich die Fluorocarbons als Schmieröle in Gegenwart von hochaggressiven Chemikalien, organischen Lösungsmitteln und besonders auch bei Anwendung von hohen Temperaturen. Polymerisationsprodukte von Perfluor- und Perfluorchlorkohlenstoffen bewährten sich zur Herstellung von hochwertigen Dichtungsmitteln sowie für nicht brennbare Ueberzüge und Fibermaterialien.

Die große Affinität des Fluors zu den andern Elementen ist für den freiwilligen Ablauf seiner Reaktionen mehr als ausreichend. Die Bindungsenergie Wasserstoff - Fluor beträgt 147,5 kcal/Mol (Vergleich: Kohlenstoff - Fluor Bindung 107 kcal/Mol). Sie ist die stärkste covalente Bindung, die bekannt ist. Anderseits benötigt Fluor für seine Reaktionen wie alle zweiatomigen Elementargase eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Als Folge der Reaktionshemmungen erklären sich die Explosionen, die in Fluor-Kohlenwasserstoffgemischen eintreten können, sowie die Unmöglichkeit, die Spaltung von C-C-Bindungen ganz zu verhindern. Gute Resultate konnte man erst bei Verwendung von Katalysatoren oder indirekter Fluorierung mit höheren Metallfluoriden (Kobalttrifluorid, Silberdifluorid usw.) erreichen.

2. Elektrolytische Zerlegung von Metallfluoriden

Es war naheliegend, zuerst die Verwendung eines Alkalifluorides als Elektrolyt an Stelle der wasserfreien Flußsäure zu studieren. Ueber die elektrochemische Halogenierung organischer, in Wasser unlöslicher Verbindungen herrscht bis heute noch Unklarheit.

Wird bei einem elektrolytischen Prozeß ein Wasserstoffatom im Depolarisator durch ein anderes Atom ersetzt, so bezeichnet man diesen Vorgang allgemein als «anodische Substitution». Sie umfaßt die chemische Reaktion durch elementare Einwirkung (abhängig von der Konzentration des Depolarisators und der Temperatur) sowie den eigentlichen elektrochemischen Prozeß an der Anode durch atomare Einwirkung. Dazu kommt die anodische Substitution durch Säureanionen in großen Konzentrationen, wobei vor allem Stromdichte und Diffusionsgeschwindigkeit, weniger das Elektrodenmate-

rial von Einfluß sind. Der Mechanismus der elektrolytischen Chlorierung wurde von verschiedenen Autoren diskutiert. *M. W. Jeunehomme*[81]) beobachtete, daß außer der homogenen Reaktion durch im Elektrolyten gelöstes Chlor eine Oberflächenreaktion, verursacht durch atomares, auf der Elektrode adsorbiertes Chlor, festzustellen war. Auch *Lowy*[82]) kam zum Schluß, daß neben der vorherrschenden elektrochemischen Wirkung durch gasförmiges Chlor eine schwache, elektrolytische Reaktion durch nascierendes Chlor zur Erklärung der Chlorierung angenommen werden muß. Für die Bromierung konnte eine eindeutige elektrochemische Einwirkung festgestellt werden. Nach diesen Untersuchungen wäre also bei der elektrolytischen Fluorierung eine Reaktion durch atomares Fluor zu erwarten. Wie wir berechnet haben, liegt das Potential für letzteren Vorgang tiefer als bei der Reaktion mit elementarem Fluor.

Die Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate, also ein großer Teil der organischen Lösungsmittel, erweisen sich als äußerst schlechte Ionisatoren. Bei den Alkalihalogeniden wie auch bei den entsprechenden Verbindungen von Magnesium, Calcium, Cadmium, Aluminium, Kobalt, Kupfer usw. beobachtet man allgemein eine Abnahme der Löslichkeit vom Jodid zum Fluorid des betreffenden Metalles. Hingegen kann z. B. beim Quecksilber und Antimon eine Löslichkeitszunahme in der gleichen Richtung festgestellt werden. Elektrolysen von Jodiden, Bromiden und Chloriden unter spezieller Berücksichtigung der kathodischen Metallabscheidung wurden ausgeführt in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Pyridin, Aethyläther, Aethylbromid, Benzol und Nitrobenzol (unter Komplexbildung von Alkalichloriden und -bromiden einerseits und Aluminiumchlorid und -bromid anderseits). Bei Verwendung von Alkalifluoriden ist nun zu prüfen, ob überhaupt eine elektrolytische Trennung der gelösten Fluoride eintritt. Zur Vereinfachung der Reaktion sollte das frei werdende Alkalimetall an einer Quecksilberkathode als Amalgam gebunden werden. Das Normalpotential der Fluorelektrode liegt 1,49 Volt über demjenigen der Chlorelektrode. Bei Anwesenheit von Anionen mit niedrigerem Abscheidungspotential wird keine Fluorentwicklung erfolgen, bis die Konzentration der Fremdanionen sehr klein geworden ist. Die Oxydation der organischen

Verbindungen wird gefördert, wenn die organische Substanz ein guter Depolarisator für Sauerstoff ist, wie z. B. Phenol und Anilin.

Eine Elektrolyse von Kaliumfluorid oder -bifluorid in Benzol, o-Dichlorbenzol und n-Heptan kam nicht in Frage, da die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten unter 10^{-7} Ohm^{-1} cm^{-1} lagen. Zum Vergleich sei hier angeführt, daß die katalytische Fluorierung mit elementarem Fluor für Benzol bei 300° und für n-Heptan bei 135° mit der gleich großen Ausbeute von ca. 60 % durchgeführt wurde. Im folgenden wurde versucht, durch Einführung eines möglichst fluorbeständigen Lösungsmittels für Kaliumfluorid eine erhöhte Leitfähigkeit zu erreichen. Die mit einer Universalmeßbrücke «Philoscop» (GM 4140), einer Meßzelle (GM 4221) und einer Spannung von ca. 2 Volt bei einer Frequenz von ca. 1000 Hz. (Niederfrequenzoszillator GM 4260) ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen ergaben kurz zusammengefaßt die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse.

Die sorgfältig gereinigten Lösungsmittel wurden durch zehnstündiges Schütteln mit den Fluoriden gesättigt.

In *Essigsäure* stellt sich[83]) bei Zugabe von Kaliumfluorid folgendes Gleichgewicht ein:

$$2KF + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOK + KF \cdot HF$$

Die mit KF · HF beobachtete spezifische Leitfähigkeit χ ($2{,}27 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} cm^{-1}) war fast doppelt so groß. Bei einem Zusatz bis zu 15 Vol. % Pyridin nahm die Leitfähigkeit linear zu, während sie durch Resorcin und α-Naphthol nicht beeinflußt wurde. Phloroglucin hingegen ergab einen höheren Wert für χ.

In *Methylalkohol* konnte für KF · HF eine 7—8fache Verkleinerung von χ gegenüber KF festgestellt werden. Im weiteren nahm die Leitfähigkeit bei dem erwähnten Zusatz von Pyridin linear ab. Phloroglucin bewirkte wie oben eine Verbesserung von χ. Aehnlich lagen die Verhältnisse beim *Aethylalkohol,* nur wurden hier über zehn Mal kleinere Werte für χ beobachtet.

Die spezifischen Leitfähigkeiten von *Aceton* (mit KF und KF · HF gesättigt) waren unter $2 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Auch in *Pyridin* konnte χ durch Zusätze von Resorcin, Phloroglucin und α-Naphthol nicht über $5 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1} erhöht werden.

Von den vielen mit Kaliumfluorid und einer Quecksilberkathode durchgeführten Elektrolysen sollen einige kurz erwähnt werden.

Versuch Nr. 1

Nickelanode
100 ccm Aethylalkohol + 1 Mol Benzol, gesättigt mit KF
24 Volt, kein Stromdurchgang (65 °).

Versuch Nr. 2

Nickelanode
100 ccm Aethylalkohol + ½ Mol Chlorbenzol
21—26 Volt, 100—0 mAmp. (78 °). Grünlich-gelber Niederschlag auf Anode (enthält Nickelfluorid). Keine Amalgambildung.

Versuch Nr. 3

Graphitanode
100 ccm Aethylalkohol + ½ Mol Chlorbenzol
120—150 Volt, 200—250 mAmp. Grün-gelbe Farbe der Lösung.
Schwache Amalgambildung, Gasentwicklung an der Anode.
Keine fluorierten Produkte (Destillation des Rückstandes und Bestimmung des Brechungsindex.)

Versuch Nr. 4

Graphitanode
100 ccm Methylalkohol + ½ Mol Chlorbenzol
20—40 Volt, 1 Amp (64 °) Gasentwicklung an der Anode.
Stärkere Amalgambildung. Keine fluorierten Produkte im Rückstand.

Versuch Nr. 5

Platinanode
175 ccm Aethylalkohol + 35 g Resorcin
30—40 Volt, 0,35—0,6 Amp. (35 °) Abscheidung von festen Stoffen (löslich in Natronlauge) an der Anode. Keine fluorierten Produkte. Nach der Gasanalyse konnte man auf eine Oxydation des Resorcins schließen.

Essigsäure wurde ebenfalls als Dissoziations- und Lösungsmittel für Kaliumfluorid unter verschiedenen Zusätzen untersucht. Man beobachtete eine Gasentwicklung sowohl an der Kathode wie an der Anode.

Platinanode und -kathode
50 ccm Eisessig + 5 ccm Pyridin
8 Volt, 0,03 Amp./cm². 1,90 Mol Gas/Faraday, entsprechend 95 % der theoretischen Menge.

Gasanlayse:	Kohlendioxyd	54,0 %
	Wasserstoff	26,1 %
	Aethan	16,7 %
	Sauerstoff	0,3 %
	Rest	2,9 %

Die Gaszusammensetzung entspricht einer Kolbe'schen Elektrolyse, wobei aber die Menge des Aethans unter und die des Kohlendioxydes über dem theoretischen Wert liegt. Diese Erscheinung ist auf die oxydationsfördernde Wirkung der Fluorionen zurückzuführen. Bereits *F. Fichter*[84]) hatte bei der Elektrolyse einer mit Eisessig angesäuerten , 50 %igen wässerigen Lösung von Kaliumacetat in Anwesenheit von Fluorionen eine 36 %ige Oxydation der Essigsäure festgestellt.

Aus den erhaltenen Versuchsergebnisssen kann geschlossen werden, daß eine praktisch verwertbare Fluorierung durch elektrolytische Zerlegung von Alkalifluoriden nicht erreicht werden kann. Es wurde wohl in einigen Fällen eine kathodische Amalgambildung beobachtet, dagegen ist die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen so gering, daß bei den hohen Spannungen nur elementares Fluor zur Einwirkung kommen wird. Kohlenstofftetrafluorid wäre damit als stabiles Endprodukt anzusehen.

3. Elektrolysen in Fluorwasserstoff

a) Entwässerung von Flußsäure

Es stellte sich das Problem, die bereits durch Destillation hoch konzentrierte Flußsäure elektrolytisch zu entwässern. Reiner Fluorwasserstoff hat eine spezifische Leitfähigkeit von $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei 0°.[85]) Infolgedessen wird der Widerstand einer Zelle sehr groß, und es kann nur eine geringe Stromdichte angewandt werden, um eine Erwärmung der Flußsäure zu vermeiden. Eine wesentliche Rolle spielte ferner die Korrosion der Anode.

Für 17° C berechnen sich die reversiblen Abscheidungspotentiale der Fluor- und Hydroxylionen nach den Gleichungen

$$e_{F'} = 2{,}85 - 0{,}058 \log a_{F'}$$
$$e_{OH'} = 0{,}40 - 0{,}058 \log a_{OH'}$$

Setzt man zur Vereinfachung anstelle der Aktivität a die Konzentration, so erhält man für das Potential $e_{OH'}$ in 10-normal saurer Lösung einen Wert von 1,27 Volt. Eine Abscheidung von Fluor wird also erst eintreten, wenn die Konzentration der Hydroxylionen sehr klein geworden ist. Eine solche Konzentrationsabnahme kann ebenfalls durch eine zu kleine Diffusionsgeschwindigkeit verursacht werden, denn das Hydroxylion hat vermutlich als ein dem Lösungsmittel fremdes Ion eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit als das Fluorion. Die obige Berechnung erklärt auch, daß das bei der Entwässerung beobachtete Ozon nicht aus der Reaktion des Fluors mit dem Wasser, sondern durch die Entladung der Hydroxylionen entsteht. Bei den Versuchen mit 98—99 %iger Flußsäure wurde in Uebereinstimmung ein langsam abnehmender Sauerstoffgehalt im Anodengas festgestellt, während Sauerstoffdifluorid OF_2 nur zu Beginn der Elektrolyse auftrat.

Die Bindungsenergie des Ions HF_2' wurde zu 47,3 kcal/g Ion berechnet[86]) und damit bewiesen, daß die elektrostatischen Kräfte für die Stabilität des Ions verantwortlich sind. Danach wäre also Wasser in Fluorwasserstoff gelöst als (H_2F OH) und dissoziert nach $H_2F^+ + OH'$ • *Fredenhagen*[87]) nimmt hingegen folgendes Dissoziationsschema an:

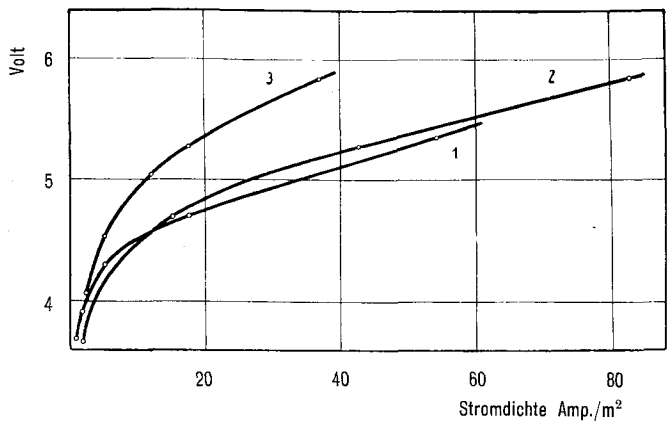
$$H_2O + HF = H_3OF = H_3O^+ + F'$$

Es wurden beim Trocknungsprozeß mit Nickelanoden Stromspannungskurven aufgenommen, von denen einige in Fig. 14 aufgezeichnet sind. Es konnte hier wiederum eine ähnliche Erscheinung beobachtet werden, wie sie bereits bei der Schmelzflußelektrolyse mit Kohle- und Nickelanoden beschrieben worden ist. Die zu Beginn der Elektrolyse von 99 %igem Fluorwasserstoff aufgenommene Kurve 1 zeigt anfänglich den erwähnten logarithmischen Verlauf, während Kurve 2 bei formierter Oberfläche auf keine wesentliche Aenderung des inneren Widestandes der Zelle schließen läßt. Kurve 3 stellt den Spannungsverlauf bei wasserfreiem Fluorwasserstoff dar. Nach Elektrolysen mit hohen Stromdichten (und dementsprechend stärkerer Ausbildung der Nickelfluorid-Schicht) erhielt man noch steilere Kurven, d. h. einen größeren inneren Widerstand. Nach einstündigem Stromunterbruch bei sorgfältig gegen Luftfeuchtigkeit

abgeschlossener Zelle beobachtete man wieder eine Abnahme des Widerstandes, was vermutlich auf eine Veränderung der Elektrodenoberfläche (Wegdiffundieren des Nickelfluorides) zurückzuführen ist.

Fig. 14 Stromspannungskurven der Entwässerung von Flußsäure

1 Zellenspannung zu Beginn. 2 Spannungsverlauf bei formierter Elektrodenoberfläche
3 Zellenspannung in wasserfreiem HF



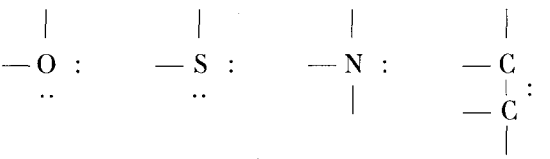
Die Stromdichte durfte bei der verwendeten in Fig. 15 abgebildeten Zelle und Eiskühlung nicht über 100 Amp./m² betragen, da sonst der Fluorwassserstoff zum Sieden kam. Die entwickelten Gase wurden fortlaufend analysiert; die Resultate sind bereits besprochen worden.

b) Fluorwasserstoff als Lösungsmittel

Es werden hier nur die wichtigsten Merkmale hervorgehoben, im übrigen soll auf die ausführlichen Arbeiten von *Fredenhagen*[88]) und *Klatt*[89]) verwiesen werden.

Fluorwasserstoff übertrifft in der Fähigkeit, anorganische und organische Stoffe zu lösen und mit diesen gutleitende Lösungen zu bilden, alle andern Lösungsmittel, auch das Wasser. Die organischen Verbindungen lösen sich als «Fluoride» (Additionsverbindungen mit Fluorwasserstoff), die ein komplexes Kation und in das Fluorion als Anion dissozieren können. Andere Anionen, z. B. Halogen-, Sulfat- und Perchlorationen, konnten nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden.

Das Fluoratom vermag also in einer Fluorwasserstofflösung gewissen organischen Verbindungen primär Elektronen zu entziehen, so daß diese positiv aufgeladen und als Kation in Lösung gehen. Folgende Gruppierungen sind befähigt, gut leitende Lösungen zu bilden:



Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von Verbindungen, die außer dem „anlagerungsfähigen" Zentrum noch andere Substituenten aufweisen, gelten folgende Regeln:

1. Je elektronegativer diese andere Atomgruppierung ist und je häufiger sie in der zu lösenden Verbindung auftritt, desto schwerer löslich ist die Verbindung.
2. Je weiter entfernt sich die elektronegative Gruppe vom anlagerungsfähigen Zentrum befindet, desto leichter löst sich im allgemeinen die Verbindung.

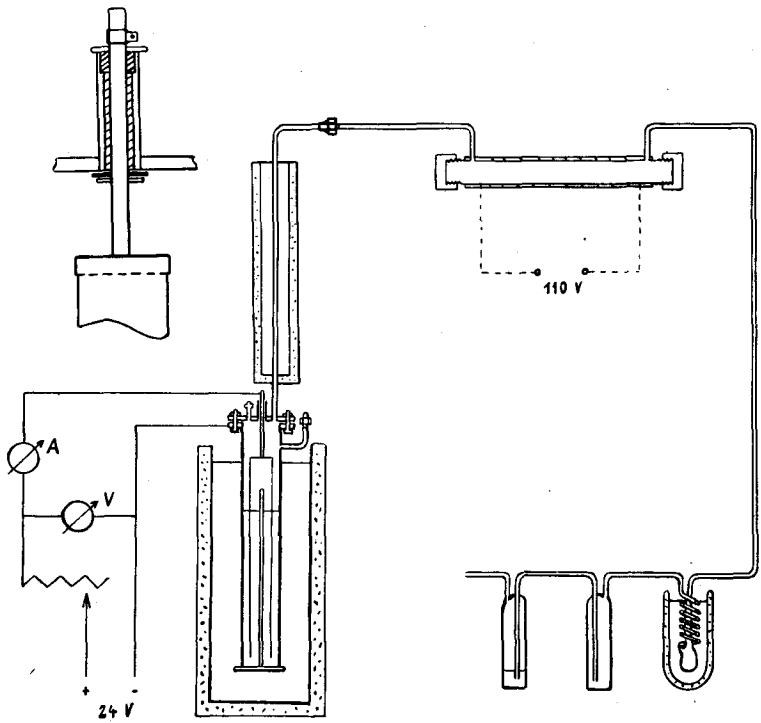
c) Vorversuche und Konstruktion einer Zelle

Bei Elektrolysen von Benzol und Chlorbenzol in 70 %iger Flußsäure konnten keine fluorierten Produkte isoliert werden. Die erste erfolgreiche Fluorierung gelang mit Pyridin in 96 %iger Säure. Daneben wurde mit Dinitrophenylhydrazin die Bildung von Carbonylverbindungen festgestellt. Bei den Entwässerungsversuchen erkannte man, daß sich das U-förmige Gefäß mit der verhältnismäßig kleinen wirksamen Anodenoberfläche für die Elektrolyse als ungeeignet erwies. Bei den weiteren Versuchen verwendete man wiederum ein zylindrisches Gefäß aus Flußeisen. Die Anode wurde als Nickelzylinder ausgebildet und durch einen isoliert eingeführten Kupferstab getragen. Mit dieser Versuchszelle wurden aus *Caprinsäure* und *n-Decanol* Produkte mit einem Fluorgehalt von 9,5 %, resp. 42,6 % erhalten.

In diesem Zeitpunkt wurde eine amerikanische Veröffentlichung über die elektrolytische Fluorierung von organischen Verbindungen in Fluorwasserstoff bekannt[90]. Es handelt sich dabei um die Ergebnisse von Versuchen, die seit 1942 von *J. H. Simons* und vielen Mitarbeitern durchgeführt worden waren und nur aus

kriegsbedingten Sicherheitsgründen nicht früher publiziert wurden. Aus dem mehr in präparativer Hinsicht ausgearbeiteten Bericht lassen sich nur wenige Schlußfolgerungen und Vergleiche ziehen, da viele ausschlaggebende Versuchsdaten gar nicht angegeben sind. Es wurde deshalb die Fluorierung einiger ausgewählter Verbindungen näher untersucht.

Fig. 15 Apparatur zur elektrolytischen Fluorierung



Die in Fig. 15 dargestellte Elektrolysezelle wurde nach einer Anregung von *Simons* (l. c.) entwickelt und im Verlaufe der Untersuchungen durch kleine Aenderungen verbessert. Die Zelle bestand aus einem 40 cm langen, nahtlosen Präzisionsstahlrohr von 5 cm Durchmesser mit aufgeschweißtem Boden. Sie diente zusammen mit dem zentralen Eisenstab (32 cm Länge, 8 mm Durchmesser) zu-

gleich als Kathode. Als Anode kam ein Nickelzylinder von 34 cm Länge und 3 cm Durchmesser zur Verwendung. Zur Isolierung des die Anode tragenden Kupferstabes wurde eine knapp passende Hülse aus Lucaflex (Polyvinylprodukt) in den Rohrstutzen eingeführt. Ein Teflonscheibchen bewährte sich als ausgezeichnete Isolierung zwischen Kupferring und Deckel. Um die Gasdichtheit sicherzustellen, wurde der obere Teil des Stutzens rund um den Kupferstab mit Wasserglas-Flußspat ausgekittet. Die Neoprendichtung zwischen Deckel und Gefäß zeigte eine befriedigende Widerstandsfähigkeit, hingegen erwies sich Polyäthylen als unbrauchbar. Bei den Verschraubungen der Leitungen durch Ueberwurfmuttern wurden Kupferringe eingelegt. Die ganze Zelle stand in einem mit Eis gefüllten, gut isolierten Gefäß.

Zur Adsorption des entweichenden Fluorwasserstoffes wurde ein 50 cm langes und 35 mm weites Rohr zur Hälfte mit vorgetrockneten Natriumfluoridpillen gefüllt Die Adsorptionstemperatur betrug 100°. Zur Regeneration konnte das gebildete Natriumbifluorid durch Einblasen von gut getrockneter Luft bei 300° vom Fluorwasserstoff befreit werden. Eine Zerstörung der Pillen war dabei nicht festzustellen. Dem Adsorptionsrohr folgte ein Chlorcalciumröhrchen und zur Kondensation der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte eine Kondensspirale in Trockeneis. Zur Kontrolle der Gasentwicklung wurde eine Waschflasche mit Schwefelsäure dazwischen geschaltet. Die entstehenden Gase wurden in einen Gasometer geleitet oder zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung in einer Lunge-Bürette gemessen.

Für alle folgenden Versuche stand Fluorwasserstoff aus einer Druckflasche zur Verfügung.*) Zur Füllung der Zelle wurde zuerst Stickstoff von 3 atü in die Fluorwasserstoffflasche gepreßt und diese in leicht geneigter Stellung durch eine Kapillare mit dem seitlichen Ansatzstutzen der eisgekühlten Zelle verbunden. Für die Niveaumessung führte man eine Kapillare von 1,2 mm Durchmesser durch den Einfüllstutzen in das Gefäß ein. War das gewünschte Niveau erreicht, so wurde das Entweichen der Flußsäuredämpfe aus der Kapillare verhindert und flüssiger Fluorwasserstoff ausgetrieben.

*) Geliefert von Imperial Smelting Corporation, Avonmouth.

Auch während der Elektrolyse konnte auf diese Weise durch vorsichtiges Einblasen von Stickstoff am Ausgang der Apparatur das Fluorwasserstoffniveau sicher kontrolliert werden.

Es erwies sich in der Folge als empfehlenswert, sämtliche Gewinde an Druckflasche und Zelle mit einer ölhaltigen Graphitpaste gut zu schmieren.

d) Elektrolysen unter Zusatz von Quecksilbercyanid und Silberfluorid

Der Zusatz von Schwermetallsalzen, wie Quecksilbercyanid, Quecksilberazid und Silberfluorid, vermag nach *Klatt*[89]) die Löslichkeit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin usw.) in Fluorwasserstoff zu erhöhen. Diese Erhöhung stellt ein ganzzahliges molekulares Verhältnis dar (allgemein 4:1), d. h. die Lösung eines Moles Metallsalz bewirkt, daß nach Erreichen der Löslichkeitsgrenze eines Kohlenwasserstoffes noch weitere vier Mole in Lösung gehen. Die Beeinflussung der beiden Löslichkeiten ist völlig reziprok.

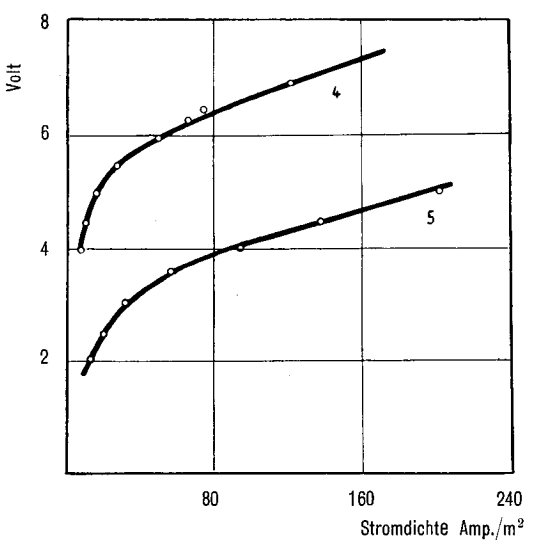
Diese Eigenschaft der erwähnten Verbindungen sollte bei ihrer elektrolytischen Fluorierung zunutze gezogen werden. Vorerst wurde das Verhalten von Quecksilbercyanid näher untersucht.

Quecksilbercyanid löst sich in Fluorwasserstoff leicht und bildet eine gutleitende Lösung. Dabei findet weder eine Fällung von unlöslichem Quecksilberfluorid, noch eine Entwicklung von Blausäure statt. 10 g Quecksilbercyanid (5 Stunden bei 140° unter Hochvakuum getrocknet) wurden in 165 ccm entwässerten Fluorwasserstoff gegeben und wiederum Stromspannungskurven aufgenommen. Zu Beginn der Elektrolyse konnte bereits bei 4,5 Volt eine Gasentwicklung festgestellt werden. Kurve 4 in Fig. 16 entspricht den Verhältnissen nach vollständiger Entwässerung. Hier wurde die Gasentwicklung erst bei 5,5—5,6 Volt beobachtet. Oberhalb dieser Spannung erfolgte eine Zersetzung des Quecksilbercyanides, und an der Kathode schieden sich Quecksilber und Wasserstoff ab. Daneben konnte die Entwicklung von Fluor nachgewiesen werden. Dies läßt darauf schließen, daß Fluor sich ziemlich schwer mit Quecksilbercyanid verbindet, dieses also einen schlechten Depolarisator dar-

stellt. Das Zersetzungspotential ist weitgehend von der im Elektrolyten anwesenden Substanz und ihrer depolarisierenden Wirkung abhängig.

1/4 Mol thiophen- und wasserfreies *Benzol* wurde in eine elektrolytisch getrocknete Lösung von 27 g Quecksilbercyanid in 160 ccm Fluorwasserstoff eingetragen und elektrolysiert. Aus dem beobachteten Abschaltwert von ca. 1,2 Volt konnte sogleich geschlossen werden, daß sich kein Fluor an der Anode abschied. Man erhielt die in Fig. 16 eingezeichnete Stromspannungskurve 5. Nach 21 Amp.Std. bei einer Spannung von 3,8 Volt wurde die Zelle geöffnet und an der Anode eine ca. 4 mm dicke Kohleschicht festgestellt. Es fand also in der Gegenwart von Quecksilbercyanid eine vollständige Dehydrierung des Benzols statt.

Fig. 16 Stromspannungskurven von
4 Quecksilbercyanid in HF, 5 Quecksilbercyanid + Benzol in HF.



Zur Untersuchung, ob Silberfluorid den gleichen Effekt bewirkt, wurde 1/2 Mol *Toluol* in einer Lösung von 1/8 Mol Silberfluorid in 350 ccm Flußsäure elektrolysiert. Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

Kohlendioxyd	1 %
Sauerstoff	3 %
Kohlenmonoxyd	1,5 %
Wasserstoff	71,5 %
Rest	23 %

Der Versuch wurde nach 57 AmpèreStunden abgebrochen. Es konnte analog dem obigen Versuch eine starke Abscheidung von Kohle auf der Anode und in der Zelle beobachtet werden. Damit erweist es sich als unmöglich, die schwierige Fluorierung dieser schlecht löslichen Kohlenwasserstoffe auf dem beschriebenen Wege zu erleichtern.

e) Elektrolysen von Pyridin

Pyridin löst sich in Fluorwasserstoff unter starker Wärmeentwicklung als Fluorhydrat. Bei der Elektrolyse entsteht nach *Simon*[90]) hauptsächlich Perfluorpentan und Stickstofftrifluorid. Entsprechend der Gleichung:

$$C_5H_5N + 20\,F + 20\,H = C_5F_{12} + NF_3 + 5\,HF + 10\,H_2$$

werden pro Mol Pyridin 20 Faraday benötigt, und man erhält theoretisch 0,537 g Perfluorpentan pro Ampèrestunde.

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

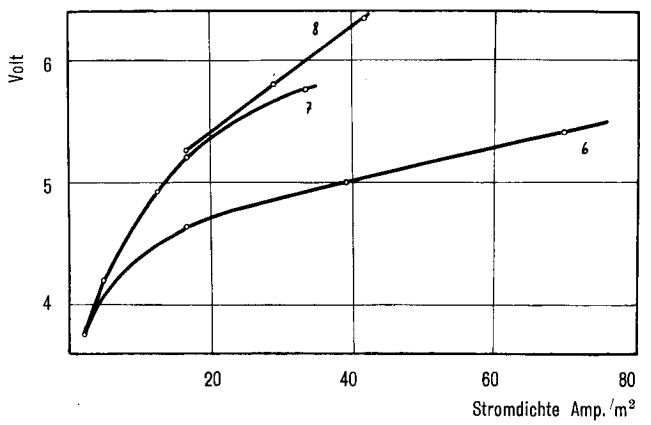
Tabelle 8. Fluorierung von Pyridin

Versuch Nr.	HF ccm	Pyridin Mol	Zellen-Spannung Volt	Strom-dichte Amp./m²	Strom-menge Amp. Std.	Leichtflüchtige Fluorkohlenstoffe pro Amp.-Std. g
1	315	1	4,8—5,6	87	112	0,33
					165	0,22
					241	0,23
2	282	1	4,7	27	46,5	0,26
			4,8—5,0	39	68,7	0,28
3	570	½	4,9—5,1	33	47,4	0,33
4	550	1½	6	93	34,0	0,24
					75,2	0,22

Eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Ausbeute an leichtflüchtigen, fluorierten Produkten ist nicht festzustellen. Es mag sein, daß die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche einen wesentlichen Einfluß auf die Resultate ausübt. Die Stromspannungskurve 6 in Fig. 17 wurde bei Versuch 3 aufgenommen.

Fig. 17 Stromspannungskurven von elektrolytischen Fluorierungen

6 Pyridin, 7 und 8 Hexachlorbenzol



Die drei Produkte von Versuch 1 wiesen, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen und den bei der fraktionierten Destillation beobachteten Siedepunkten ermittelt wurde, die gleiche Zusammensetzung an fluorierten Verbindungen auf. Zudem isolierte man nach der Elektrolyse unverändertes Pyridin im Rückstand. Es konnte also keine stufenweise Reaktion mit Zwischenprodukten festgestellt werden.

Aus 49,7 g fluorierten Produkten wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Menge
28° — 29°	8,1 g
29° — 33°	15,7 g
32° — 34°	13,6 g
40° — 50°	0,8 g

Perfluorpentan (Sdp. 29,3° C) ist damit als Hauptbestandteil der leichtflüchtigen Fraktionen anzusehen.

Zur Aufarbeitung des Rückstandes in der Zelle wurde der Fluorwasserstoff mit Eis versetzt und unter Kühlung mit 5-normaler Natronlauge neutralisiert. Aus dem sauren Aetherauszug konnte eine angenehm riechende Substanz vom Siedepunkt 91° isoliert werden.

Anschließend an diese Versuche wurde eine Elektrolyse mit Hexachlorbenzol ausgeführt. Die Werte der Stromspannungskurve 7 in Fig. 17 ergaben sich nach 42 Ampère-Stunden, während Kurve 8 nach weiteren 36 Ampère-Stunden aufgenommen wurde. Hier konnte bereits Fluor im Anodengas festgestellt werden. Das fast unlösliche Hexachlorbenzol hatte sich in der Zwischenzeit sedimentiert, deshalb entspricht Kurve 8 den bei der Entwässerung von Flußsäure erhaltenen Kurven.

4. Elektrolysen in Schmelzen von KF·2-4 HF.

Bei den folgenden Versuchen sollte geprüft werden, ob ein Zusatz von Kaliumfluorid den Verlauf der Fluorierung in eine einheitliche Richtung zu lenken vermag. Im speziellen interessierte die Bildung von Undecafluorpiperidin $C_5F_{10}NF$ aus Pyridin. *J. H. Simons* erhielt diese Verbindung nach einem neuen amerikanischen Patent[91]) bei der Elektrolyse in Flurwasserstoff in ca. 3%iger Ausbeute.

Die Schmelze wurde hergestellt durch vorsichtiges Eintragen von feinpulverisiertem Kaliumfluorid in gut gekühlten Fluorwasserstoff. Die Entwässerung erfolgte in einem offenen Kupfergefäß mit einer Nickelanode. Zur Vermeidung von lokalen Ueberhitzungen wurde das Gefäß in ein mit einer Paraffinschicht bedecktes Wasserbad von 80° gestellt. Als Elektrolysezelle wurde eine zu der in Fig. 15 abgebildeten analoge Zelle verwendet.

Beim ersten Versuch mit Pyridin in KF·3,2 HF betrug die Spannung 5,7—6 Volt. Man erhielt 0,08 g leichtflüchtige Produkte pro Ampèrestunde. Am Ende des Versuches war die Zelle, wie übrigens bei allen folgenden Versuchen, stark verharzt. Am obern Teil der Anode und auf der ganzen Kathodenfläche hatte sich eine schwarze, zähe Masse abgeschieden.

Es stellte sich die Frage, ob bei kleineren Spannungen eine Verbesserung der Ausbeute an fluorierten Produkten zu erreichen wäre. Es wurden deshalb 40 g Pyridin in 390 g Elektrolyt bei 75—80° und 5 Volt Zellenspannung elektrolysiert. Nach gleichen Zeitabschnitten wechselte man die Vorlage und bestimmte die kondensierte Menge zu 0,39 g, 0,37 g und 0,36 g / Ampère-Stunde. Diese Werte liegen sogar noch etwas höher als die bei der Elektrolyse in Fluorwasserstoff beobachteten Ausbeuten. Bei zwei weiteren Versuchen mit 5,3 Volt resp. 5,7 Volt erhielt man 0,34 g / Ampère-Stunde resp. 0,28 g / Ampère-Stunde leicht flüchtige Produkte. Am Ende der Versuche konnte noch ein Gehalt von 2,5 Mol Fluorwasserstoff gemessen werden.

Die Destillation der gesamten fluorierten Produkte ergab folgende Resultate:

Fraktion	Menge in g	Mol.-Gewicht
32 — 37°	5,8	268
37 — 40°	3,0	
41 — 47°	3,4	274
48°	2,5	292
49 —100°	2,4	

Es wurde also bei 48° eine Fraktion von wohl definiertem Siedepunkt erhalten. Diese Temperatur stimmt mit dem von *Simons*[91]) angegebenen Siedepunkt von Perfluorpiperidin überein. Zudem lassen die nach der Methode von Dumas bestimmten Molekulargewichte darauf schließen, daß mit steigendem Siedepunkt neben den Fluorpentanverbindungen zunehmende Mengen eines andern Stoffes mit höherem Molekulargewicht auftreten.

Da außer den gewöhnlichen Refraktometern, die nur für Brechungsindices über 1,3 konstruiert sind, keine andern Instrumente zur Verfügung standen, mußte auf eine Bestimmung der extrem tiefen Werte der einzelnen Fluorkohlenstofffraktionen verzichtet werden.

Zur Mikroanalyse wurde die Fraktion vom Siedepunkt 48° noch zweimal destilliert. Die Substanz wurde nach Dumas zur Bestimmung des Stickstoffes an Kupferoxyd bei 900° verbrannt und der Stickstoff volumetrisch gemessen.

Wegen der großen Flüchtigkeit des Perfluorpiperidins wurde zuerst eine Analyse mit einer geschlossenen Phiole durchgeführt. 6,934 mg Substanz ergaben

gef.	N	8,20 %
ber.	N	4,95 %

Eine zweite Bestimmung mit einer vor dem Durchspülen geöffneten Phiole ergab mit 4,319 mg Substanz

gef.	N	3,15 %
ber.	N	4,95 %

Während bei der ersten Analyse die in der Phiole gespeicherte Luft den Wert verfälschte, mag bei der zweiten Bestimmung bereits ein Teil der Substanz verdampft sein.

Es gelang also, das von *Simons*[91]) bei der Elektrolyse von Pyridin in Fluorwasserstoff isolierte Perfluorpiperidin mit einer Ausbeute von über 10 % darzustellen. Diese bedeutend größere Menge der Zwischenverbindung, wie sie hier bei der Fluorierung in einer Schmelze (80°) erhalten wurde, kann durch zwei verschiedene Faktoren erklärt werden: Einerseits ist der die Spaltung von C-C-Bindungen verhindernde Einfluß von Kaliumfluorid bekannt, und anderseits kann die erhöhte Reaktionstemperatur eine raschere Entfernung der instabilen Zwischenverbindungen ermöglichen.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Umsetzung von Flußspat mit Schwefelsäure zu einer vereinfachten Darstellungsweise von reiner Flußsäure im Laboratorium ausgearbeitet.

2. Zur Herstellung des wasserfreien Fluorwasserstoffes erwies sich die fraktionierte Destillation als ebenbürtig der bisher bevorzugten Methode der thermischen Zersetzung von Kaliumbifluorid.

3. Anhand eines sorgfältigen Literaturstudiums wurde eine Fluorerzeugungsanlage nach dem Mitteltemperatur-Verfahren im Laboratoriumsmaßstab konstruiert und zahlreiche Betriebsdaten ermittelt.

4. Es gelang die theoretische und praktische Abklärung einiger Probleme der Fluorabscheidung und Ueberspannung.

5. Im Zusammenhang mit dem Studium der Reaktion des Fluors mit dem Anodenmaterial wurde die direkte Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Fluors auf organische Verbindungen untersucht.

Leer - Vide - Empty

Literaturübersicht

1 H. Moissan, C. r. **102,** 1543 (1886), ibid. **103,** 202, 256 (1887)
Ann. chim. phys. **12,** 508 (1887), ibid. **24,** 226 (1891)
2 H. Moissan, C. r. **128,** 1543 (1899)
3 Soc. Poulenc frères, Maurice Meslans D.R.P. 129 825 (1900)
4 O. Ruff, B. **36,** 1777, 2677 (1903)
5 W. L. Argo, C. F. Mathers, B. Humiston and C. O. Anderson,
J. Phys. Chem. **23,** 348 (1919)
Trans. electr. Soc. **35,** 207, 335 (1919)
6 P. Lebeau und A. Damiens, C. r. **181,** 917 (1925), ibid. **185,** 652 (1927)
ibid. **188,** 1253 (1928)
7 O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin (1920)
8 F. Meyer und W. Sandow, B. **54,** 759 (1921)
9 J. Simons, Am. Soc. **46,** 2175 (1924)
10 Bancroft and Jones, Trans. electr. Soc. **55,** 183 (1929)
11 M. Bodenstein, H. Jockusch und H. Krekeler, D.R.P. 522 885 (1931),
588 829 (1932), Ch. Fab. **8,** 283 (1935)
12 L. M. Dennis, J. M. Veeder und E. G. Rochow, Am. Soc. **53,** 3263 (1931),
ibid. **56,** 879 (1934)
13 W. C. Schumb und E. L. Gamble, Am. Soc. **52,** 4302 (1930)
14 Bockemüller, A. **506,** 38 (1933)
15 W. T. Miller and L. A. Bigelow, Am. Soc. **58,** 1585 (1936)
16 J. H. Simons Inorg. Synth. **1,** 138, New York (1939)
17 O. T. Krefft, Elektrolyt. Darst. des Fluors, Greifswald (1928)
K. Fredenhagen und O. Krefft, Z. El. Ch. **35,** 670 (1929)
K. Fredenhagen, D.R.P. 493 873 (1928), 511 808 (1930)
K. Fredenhagen und G. Cadenbach, B. **67,** 928 (1934)
18 A. L. Henne, Am. Soc. **60,** 96 (1938)
19 H. v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **193,** 409 (1930), ibid. **244,** 337 (1940)
20 G. H. Cady Inorg. Synth. **1,** 142, New York (1939)
21 G. H. Cady, D. A. Rogers and C. A. Carlson, Ind. Eng. Chem. **34,** 443 (1942)
22 Versch. Verfasser, Ind. Eng. Chem. March (1947)
23 Bios, Final Report **1595** Item 22 (1948)
Cios, Target No. 22/1 (E) (1945)
24 H. R. Neumark Trans. electr. Soc. **91,** 367 (1947)
25 O. Ruff, Angew. Ch. **41,** 1290 (1928, Z. anorg. Ch. **172,** 417 (1928)
26 O. Ruff und L. Staub Z. anorg. Ch. **198,** 32 (1931)
27 F. C. Mathers and P. F. Stroup, Trans. electr. Soc. **66,** 1, 245 (1934)
28 S. F. Wearthy, J. phys. Chem. **35,** 3121 (1931)

29 R. D. Fowler, W. B. Burford, H. C. Anderson, J. M. Hamilton and C. E. Weber, Ind. Eng. Chem. **39,** 266 (1947)
30 G. H. Cady, Am. Soc. **56,** 1431 (1934)
31 R. C. Downing, A. F. Benning, F. B. Downing, R. C. Harness, M. K. Richards and T. W. Tomkowit (E. I. Du Pont De Nemours & Co.) Ind. Eng. Chem. **39,** 259 (1947)
32 J. T. Pinkston (Harshaw Chemical Co.) ibid. S. 255
33 J. F. Gall and H. C. Miller (Pennsylvania Salt Manufacturing Co.) ibid. S. 262
34 W. C. Schumb, R. C. Young and K. J. Radimer (Massachusetts Institute of Technology) ibid. S. 244
35 R. L. Murray, S. G. Osborne and M. S. Kircher (Hooker Electrochemical Co.) ibid. S. 249
36 G. C. Whitaker, A. P. 2 506 438 (1950)
37 W. R. Myers und W. B. Delong, Chem. Eng. Progress **44,** 359 (1948)
38 Treatment of Hydrofluoric Acid Casualities, Universal Oil Product Co., Chicago (1949)
39 Chem. Met. Eng. **52,** (8) 130 (1945)
40 S. Hönig-Szabadka, Ch. Z. **31,** 1207 (1907)
41 Kolthoff, Die Maßanalyse, 127 (1931)
42 J. Katz, Ch. Z. **28,** 356, 387 (1904)
43 C. F. Swinehart und H. F. Flisik, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16,** 419 (1944)
44 Riesenfeld, Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Auflage, S. 118 (1942)
45 I. G. Farbenindustrie A. P. 1 960 347 (1932)
46 H. Howard D.R.P. 442 827 (1922)
47 W. S. Jatlow, Russ. P.30 268 (1932), 36 392 (1933)
48 J. F. Froning, Ind. Eng. Chem. **39,** 275 (1947)
49 Ind. Chemist **24,** 801 (1948), ibid. **25,** 303 (1949)
H. W. Zabel, Chem. Ind. **66,** 508 (1950)
50 P. A. Munter, Ind. Eng. Chem. **39,** 427 (1947)
51 W. J. Tartakowski, Mineral. Rohstoffe (russ.) **6,** 853 (1931), C 1932, II 1052
52 E. M. Skinner, A. P. 2 442 666 (1948)
L. H. Vautrain, A. P. 2 444 316 (1948)
G. R. Reading, A. P. 2 448 620 (1948)
53 H. S. Nutting und L. H. Horsley, Anal. Chem. **19,** 602 (1947)
54 Fredenhagen, Z. anorg. Ch. **178,** 289 (1929)
Klatt, Z. anorg. Ch. **222,** 236 (1935)
55 H. Jokusch, Dissertation Berlin (1938)
56 H. v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **242,** 406 (1939)
57 H. Schmitz und H. J. Schumacher, Z. anorg. Ch. **245,** 221 (1940)
58 S. G. Turnbull, Ind. Eng. Chem. **39,** 286 (1947)

59 J. Simons und J. H. Hildebrand Am. Soc. **46,** 2223 (1924)
61 C. S. Garner and D. M. Yost, Am. Soc. **59,** 2738 (1937)
62 v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **151,** 313 (1926)
63 W. M. Latimer, Am. Soc. **48,** 2868 (1926)
64 Yost and Hatcher, J. Chem. Educ. **10,** 330 (1933)
65 A. Hickling, Quart Review **3,** 95 (1949)
66 P. Drossbach, Z. El. Ch. **42,** 67 (1936)
67 Hickling, Trans. Faraday Soc. **38,** 27 (1942)
68 R. C. Downing, P. B. 60 796
69 A. Kurtenacker W. Finger und F. Hey, Z. anorg. Ch. **211,** 281 (1933)
70 Alphabetical Index of X-Ray Diffraction Patterns (1945)
71 H. v. Wartenberg Z. anorg. Ch. **206,** 65 (1932)
72 Murphy and Vance, J. Chem. Physics **7,** 806 (1939)
73 J. H. Bradbury, Austral. Chem. Inst. J. Pr. **17,** 237 (1950)
74 W. Rüdorff Z. anorg. Ch. **254,** 319 (1947)
75 W. Rüdorff, B. **80,** 413 (1947), Z. anorg. Ch. **253,** 281 (1947), ibid. **256,** 125 (1948)
76 O. Ruff und O. Brettschneider, Z. anorg. Ch. **217,** 1 (1934)
77 A. J. Rudge, W. N. Howell, H. Hill, Nature **160,** 504 (1947)
A. J. Rudge, Chem. and Ind. No. 16, 247 (1949
78 A. J. Rudge, persönliche Mitteilung
79 Thiessen und Schoon, Z. El. Ch. **46,** 170 (1940)
80 O. Ruff, B. **69, A** 181 (1936)
81 M. W. Jeunehomme, C. r. **199,** 1027 (1934)
82 Lowy, Frank, Trans. electr. Soc. **43,** 107 (1923)
Croco, Lowy, Trans. electr. Soc. **50,** 315 (1926)
83 Gmelin, Anorg. Chemie **5,** 13 (1927)
84 F. Fichter, K. Humpert, Helv. **9,** 692 (1926)
85 Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128,** 1 (1927)
86 M. Davies, J. chem. Physics **15,** 739 (1947)
87 Fredenhagen, Z. anorg. Ch. **242,** 23 (1939)
88 Fredenhagen, Z. phys. Ch. A. 146, 245 (1930), ibid. **164,** 176, 201 (1933)
Z. anorg. Ch. **242,** 23 (1933), ibid. **243,** 39 (1940)
89 Klatt, Z. anorg. Ch. **222,** 225, 289 (1935), ibid. **232,** 393 (1937)
ibid. **233,** 307 (1937), ibid. **234,** 189 (1937)
90 J. H. Simons, J. Electr. Soc. **95,** 47 (1949)
91 J. H. Simons, A. P. 2 490 098 (1949)

Lebenslauf

Ich wurde am 25. Februar 1924 in Neukirch-Egnach (Kt. Thurgau) geboren, wo ich die Primar- und Sekundarschule besuchte. Dann absolvierte ich die Oberrealschule an der Kantonsschule Frauenfeld und erhielt im Herbst 1943 das Maturitätszeugnis, worauf ich in die Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich eintrat. Nach Absolvierung des Normalstudienplanes, unterbrochen durch ein Jahr Militärdienst, erwarb ich im Frühjahr 1948 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Juni 1948 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer mit der Ausführung vorliegender Promotionsarbeit und war während zwei Semestern Unterrichtsassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der E.T.H.

Zürich, im März 1951.