

## Table of Contents

|                                                                                   | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>1 The Element Fluorine</b>                                                     | 1    |
| <b>1.1 Occurrence. Raw Materials. Production Volume</b>                           | 1    |
| <b>1.2 Preparation of Elemental Fluorine</b>                                      | 1    |
| 1.2.1 Review in English                                                           | 1    |
| Review in German                                                                  | 2    |
| 1.2.2 Preparation by Electrochemical Methods                                      | 4    |
| In the Laboratory                                                                 | 4    |
| Electrolytic Cells                                                                | 4    |
| Medium-Temperature Cells                                                          | 4    |
| High-Temperature Cells                                                            | 7    |
| Purification                                                                      | 10   |
| Industrial Preparation                                                            | 11   |
| Operating and Material Data                                                       | 11   |
| Electrolytic Cells                                                                | 13   |
| Procedure of Industrial Electrolysis                                              | 13   |
| With KF-HF Electrolytes                                                           | 13   |
| Anodes                                                                            | 16   |
| Anodic Polarization                                                               | 19   |
| Kinetics of F <sub>2</sub> Deposition                                             | 21   |
| With Other Electrolyte Compositions                                               | 22   |
| Purification                                                                      | 23   |
| Specifications. Estimation. Purity Testing                                        | 24   |
| 1.2.3 Preparation by Non-electrolytic Methods                                     | 25   |
| 1.2.4 Handling. Storage. Transport                                                | 25   |
| Materials                                                                         | 25   |
| Transport. Storage                                                                | 27   |
| 1.2.5 Toxicity. Protection                                                        | 28   |
| 1.2.6 Disposal                                                                    | 29   |
| 1.2.7 Uses                                                                        | 30   |
| <b>1.3 Generation, Detection and Concentration Measurements of Fluorine Atoms</b> | 30   |
| 1.3.1 Generation of Fluorine Atoms                                                | 30   |
| By Dissociation of Molecular Fluorine                                             | 30   |
| By Dissociation of Fluorine Compounds                                             | 32   |
| By Chemical Reactions                                                             | 33   |
| 1.3.2 Detection and Concentration Determination                                   | 34   |
| <b>1.4 Preparation of the Radioisotopes of Fluorine</b>                           | 36   |
| <b>1.5 Nuclides, Atoms, Ions</b>                                                  | 37   |
| 1.5.1 Nuclides                                                                    | 37   |
| 1.5.2 Atomic Weight                                                               | 37   |

|                                                                                               | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>1.5.3 Atom, Positive and Negative Ions</b>                                                 | 38   |
| Atomic and Ionic Radii                                                                        | 38   |
| Electric Polarizabilities, Shielding Factors                                                  | 39   |
| Diamagnetic Susceptibility, Magnetic Quadrupole Polarizability, Diamagnetic Nuclear Shielding | 40   |
| Electron Affinity                                                                             | 41   |
| Proton Affinity                                                                               | 42   |
| Ionization Energies                                                                           | 42   |
| Binding Energies of Inner Electrons, X-Ray Levels, Auger Transitions, Fluorescence Yield      | 43   |
| Optical Spectra, Atomic Energy Levels                                                         | 44   |
| Electron Spin Resonance                                                                       | 48   |
| Thermodynamic Functions                                                                       | 49   |
| Interaction with Radiation                                                                    | 49   |
| Interaction with Particles                                                                    | 51   |
| <b>1.6 The F<sub>2</sub> Molecule</b>                                                         | 53   |
| 1.6.1 Electron Configuration, Electronic Spectra                                              | 53   |
| 1.6.2 Ionization Potentials, Photoelectron Spectrum, Electron Affinity                        | 57   |
| 1.6.3 Polarizability, Quadrupole Moment, Field Gradient                                       | 59   |
| 1.6.4 Magnetic Constants                                                                      | 60   |
| 1.6.5 Rotations, Vibrations, Internuclear Distance                                            | 63   |
| 1.6.6 Dissociation Energy                                                                     | 66   |
| 1.6.7 Quantum Chemical Calculations                                                           | 70   |
| <b>1.7 Crystal Properties, Lattice Vibrations</b>                                             | 79   |
| <b>1.8 Mechanical and Thermal Properties</b>                                                  | 82   |
| 1.8.1 Density, Molar Volume                                                                   | 82   |
| 1.8.2 Viscosity, Diffusion Coefficient                                                        | 83   |
| 1.8.3 Sound Velocity, Absorption, Dispersion                                                  | 85   |
| 1.8.4 pVT and ppT Data, Equations of State                                                    | 86   |
| 1.8.5 Melting Curve, Triple Point                                                             | 87   |
| 1.8.6 Vapor Pressure, Boiling Point                                                           | 87   |
| 1.8.7 Critical Constants, Joule-Thomson Inversion Curve                                       | 88   |
| 1.8.8 Heat of Vaporization                                                                    | 88   |
| 1.8.9 Heat Capacity, Thermodynamic Functions                                                  | 89   |
| 1.8.10 Thermal Conductivity                                                                   | 92   |
| <b>1.9 Optical and Electrical Properties</b>                                                  | 93   |
| <b>1.10 Electrochemical Behavior</b>                                                          | 94   |
| <b>1.11 Chemical Reactions</b>                                                                | 94   |
| 1.11.1 Preliminary Remarks                                                                    | 94   |
| 1.11.2 Dissociation — Recombination Reactions of Fluorine                                     | 95   |
| Dissociation Equilibrium                                                                      | 95   |

|                                                                                                                                             | Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Thermal Dissociation and Recombination . . . . .                                                                                            | 96   |
| Thermal Dissociation . . . . .                                                                                                              | 96   |
| Recombination . . . . .                                                                                                                     | 97   |
| Dissociation by Electron Impact . . . . .                                                                                                   | 98   |
| Photodissociation . . . . .                                                                                                                 | 100  |
| 1.11.3 Isotope Exchange Reactions . . . . .                                                                                                 | 101  |
| 1.11.4 Reactions with Elements . . . . .                                                                                                    | 102  |
| Reactions with Noble Gases . . . . .                                                                                                        | 102  |
| Reactions Leading to Noble-Gases Excimers . . . . .                                                                                         | 105  |
| Reactions with Hydrogen . . . . .                                                                                                           | 107  |
| Stability of $F_2$ - $H_2$ Mixtures . . . . .                                                                                               | 107  |
| $F_2$ - $H_2$ Propellant Systems . . . . .                                                                                                  | 114  |
| Flames . . . . .                                                                                                                            | 115  |
| Elementary Reactions . . . . .                                                                                                              | 117  |
| Review . . . . .                                                                                                                            | 117  |
| The Reaction $F + H_2 \xrightarrow{k_1} HF + H$ . . . . .                                                                                   | 118  |
| Overall Reaction Rate . . . . .                                                                                                             | 118  |
| Product Energy Distribution . . . . .                                                                                                       | 121  |
| Theoretical Reaction Dynamics . . . . .                                                                                                     | 123  |
| The Reaction $F + D_2 \xrightarrow{k_2} DF + D$ . . . . .                                                                                   | 127  |
| Intermolecular Kinetic Isotope Effect for the Reactions $F + H_2 \xrightarrow{k_1} HF + H$ and $F + D_2 \xrightarrow{k_2} DF + D$ . . . . . | 129  |
| Intermolecular Kinetic Isotope Effect for the Reactions $F + HD \xrightarrow{k_3} HF + D$ and $F + HD \xrightarrow{k_4} DF + H$ . . . . .   | 130  |
| The Reaction $F + T_2 \rightarrow TF + T$ . . . . .                                                                                         | 131  |
| The Reaction $H + F_2 \xrightarrow{k_5} HF + F$ . . . . .                                                                                   | 132  |
| Overall Reaction Rate . . . . .                                                                                                             | 132  |
| Product Energy Distribution . . . . .                                                                                                       | 133  |
| Theoretical Reaction Dynamics . . . . .                                                                                                     | 134  |
| The Reaction $D + F_2 \xrightarrow{k_6} DF + F$ . . . . .                                                                                   | 135  |
| The Reaction $T + F_2 \rightarrow TF + F$ . . . . .                                                                                         | 136  |
| The Reaction $Mu + F_2 \rightarrow MuF + F$ . . . . .                                                                                       | 136  |
| The Reaction $H + F + M \rightarrow HF + M$ . . . . .                                                                                       | 137  |
| The Reactions $F^+ + H_2, D_2$ . . . . .                                                                                                    | 138  |
| Reactions with Oxygen and Ozone . . . . .                                                                                                   | 139  |
| Reactions with Nitrogen . . . . .                                                                                                           | 141  |
| Reactions with Halogens . . . . .                                                                                                           | 142  |
| Chlorine . . . . .                                                                                                                          | 142  |
| Bromine . . . . .                                                                                                                           | 143  |
| Iodine . . . . .                                                                                                                            | 144  |
| Reactions with Sulfur, Selenium, Tellurium, Polonium . . . . .                                                                              | 145  |
| Reactions with Boron . . . . .                                                                                                              | 146  |
| Reactions with Carbon . . . . .                                                                                                             | 147  |
| Reactions with Silicon . . . . .                                                                                                            | 148  |
| Reactions with Phosphorus, Antimony, Bismuth . . . . .                                                                                      | 149  |
| Reactions with Alkali Metals . . . . .                                                                                                      | 150  |
| Reactions between $F^-$ and $M^+$ Ions in the Gas Phase . . . . .                                                                           | 150  |
| Reactions between F Atoms and M Atoms . . . . .                                                                                             | 150  |
| Reactions between $F_2$ and M Atoms . . . . .                                                                                               | 150  |

|                                                                                           | Page       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Reactions between $\text{Li}_2$ and F Atoms . . . . .                                     | 152        |
| Reactions between $\text{M}_2$ and $\text{F}_2$ . . . . .                                 | 152        |
| Reactions with Alkaline Earths . . . . .                                                  | 153        |
| Reactions with Zinc, Cadmium, Aluminium, Thallium . . . . .                               | 154        |
| Reactions with Rare Earth Metals . . . . .                                                | 155        |
| Reactions with Titanium, Zirconium, Germanium, Tin, Lead . . . . .                        | 155        |
| Reactions with Vanadium, Niobium, Tantalum . . . . .                                      | 156        |
| Reactions with Chromium, Molybdenum, Tungsten, Uranium . . . . .                          | 157        |
| Reactions with Manganese, Nickel, Cobalt, Iron . . . . .                                  | 158        |
| Reactions with Copper, Silver, Gold. . . . .                                              | 160        |
| Reactions with Platinum Metals . . . . .                                                  | 162        |
| Reactions with Technetium and Rhenium . . . . .                                           | 163        |
| Reactions of Various Elements with $\text{F}_2\text{-O}_2$ Mixtures . . . . .             | 163        |
| <b>1.11.5 Reactions with Compounds . . . . .</b>                                          | <b>164</b> |
| Reactions with $\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .                  | 164        |
| Reactions with $\text{NH}_3$ . . . . .                                                    | 165        |
| Reactions with $\text{HN}_3$ . . . . .                                                    | 165        |
| Reactions with Hydrogen Halides. . . . .                                                  | 166        |
| With HF . . . . .                                                                         | 166        |
| With HCl. . . . .                                                                         | 166        |
| With HBr . . . . .                                                                        | 167        |
| With HI . . . . .                                                                         | 168        |
| Reactions with $\text{H}_2\text{S}$ . . . . .                                             | 169        |
| Reactions with Silanes and $\text{GeH}_4$ . . . . .                                       | 170        |
| Reactions with Oxides. . . . .                                                            | 171        |
| With Non Metallic Oxides . . . . .                                                        | 171        |
| With Nitrogen Oxides . . . . .                                                            | 171        |
| With Halogen Oxides . . . . .                                                             | 172        |
| With Sulfur Oxides . . . . .                                                              | 173        |
| With Carbon Oxides . . . . .                                                              | 174        |
| Reactions with a Variety of Metal Oxides and Metal Oxide-Salt Mixtures . . . . .          | 176        |
| With Interhalogen Compounds . . . . .                                                     | 180        |
| Reactions with Halides and Oxide Halides . . . . .                                        | 181        |
| With Compounds of Nonmetals . . . . .                                                     | 181        |
| With Compounds of Metals . . . . .                                                        | 184        |
| Reactions with a Variety of Complex Salts and Salt Mixtures . . . . .                     | 187        |
| Reactions with Pseudohalides and Related Compounds. . . . .                               | 191        |
| Reactions with Nitrides, Sulfides, Selenides, Borides and Carbides . . . . .              | 192        |
| Reactions with Salts of Oxoacids and Fluorooxoacids . . . . .                             | 194        |
| Reactions with Metal Carbonyls . . . . .                                                  | 195        |
| Reactions with Organic Compounds . . . . .                                                | 196        |
| <b>1.12 The <math>\text{F}_2^+</math> and <math>\text{F}_2^{2+}</math> Ions . . . . .</b> | <b>196</b> |
| <b>1.13 The <math>\text{F}_2^-</math> Ion . . . . .</b>                                   | <b>198</b> |
| <b>1.14 The <math>\text{F}_3^{2-}</math> Ion . . . . .</b>                                | <b>206</b> |
| <b>Table of Conversion Factors . . . . .</b>                                              | <b>209</b> |

# Fluorine

## 1 Das Element Fluor

The Element  
Fluorine

### 1.1 Vorkommen, Rohstoffe, Produktionsmengen

Occurrence.  
Raw  
Materials.  
Production  
Volume

Allgemeine Literatur s. S. 2

Die wichtigsten Fluorminerale sind Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ), Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) und Fluorapatit ( $\text{CaF}_2 \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) mit mittleren F-Gehalten von 48,5, 54 bzw. 3,5% [1, S. 590], Massonne [2], English [3]. Die Flußspatvorräte der Welt werden 1974 auf 135 000 000 t  $\text{CaF}_2$  geschätzt [1, S. 603]. Etwa 53% des gesamten  $\text{CaF}_2$ -Verbrauches wurden 1972/73 in Form von Säurespat ( $\text{CaF}_2$ -Gehalt > 97%) von der chemischen Industrie zur Gewinnung von HF verbraucht [1, S. 606]. Neuerdings gewinnt der Fluorgehalt in den natürlichen Phosphaten als Fluorrohstoff zunehmende Bedeutung. Mit einem Gehalt von  $\approx 3$  bis 4 Gew.-% Fluor enthalten Phosphatminerale die größten Fluorreserven der Welt. Bei der Herstellung von Superphosphaten und Phosphorsäure auf nassem Wege wird das als Fluorapatit in den Phosphatmineralen vorhandene Fluor in Form von  $\text{SiF}_4$  und HF in Freiheit gesetzt und aus Umweltschutzgründen in modernen Anlagen gewonnen. Dieser zwangsweise Anfall von  $\text{SiF}_4$  und HF dürfte in Zukunft die wichtigste Rohstoffquelle für die gesamte industrielle Fluorchemie darstellen [1, S. 590], s. auch beispielsweise [2 bis 5]. 1974 betrug die  $\text{F}_2$ -Produktion 137 000 t, der Verbrauch aber 689 000 t. Für die Diskrepanz zwischen Produktion und Verbrauch wird keine Erklärung gefunden, Gardiner [6].

Literatur:

- [1] M. Wechsberg, W. Schabacher, H. Niederprüm, S. Schneider, V. Beyl (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 11, 1976, S. 587/630). — [2] J. Massonne (Chemiker-Ztg. **96** [1972] 65/75). — [3] M. English (Chem. Process Eng. **48** Nr. 12 [1967] 43/7). — [4] H. R. Leech (Chem. Ind. [London] **1960** 242/50). — [5] E. D. Fainberg, O. E. Edel'shtein (Khim. Prom. **1959** Nr. 2, S. 24/31 (116/23)). — [6] W. C. Gardiner (J. Electrochem. Soc. **125** [1978] 22C/29C).

### 1.2 Darstellung von elementarem Fluor

Preparation  
of Elemental  
Fluorine

#### 1.2.1 Review

Review in  
English

As one of the strongest oxidation agents, elemental fluorine is prepared only by electrochemical methods. Purely chemical methods of preparation have been suggested (see p. 25); but often the necessary starting compounds, e.g.  $\text{IF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ , can only be obtained by using elemental fluorine.

Fluorine is prepared both in the laboratory and commercially by electrolyzing anhydrous hydrofluoric acid. KF is added to the HF to increase its conductivity. Applied potential is between 8 and 12 V. Hydrogen is liberated at the cathode; fluoride ions are oxidized to fluorine at the anode. The electrolysis cell is designed to avoid mixing of the two gases.

Methods of electrolysis are categorized as either low-, medium-, or high-temperature, according to the temperature of the electrolyte, which, in turn, is related to the electrolyte

composition. In the low-temperature (15 to 50°C) method, the electrolyte composition ranges from  $\text{KF} \cdot 6.7 \text{ HF}$  to  $\text{KF} \cdot 2.5 \text{ HF}$  and Ni anodes are used. The medium-temperature (70 to 130°C) method uses electrolytes in the range  $\text{KF} \cdot 2.5 \text{ HF}$  to  $\text{KF} \cdot 1.8 \text{ HF}$  and carbon anodes. Formerly, Ni anodes were also used. In the high-temperature (245 to 310°C) method, the electrolyte is  $\text{KHF}_2$  and graphite anodes are used.

Today, almost all commercial fluorine is produced in medium-temperature cells with graphite-free carbon anodes. The development of these cells stretches back to World War II when the USA needed fluorine to produce  $\text{UF}_6$  for the Manhattan Project and Germany needed fluorine to produce  $\text{ClF}_3$ .

Review in  
German

### Überblick

Als eins der stärksten Oxidationsmittel wird elementares Fluor nur auf elektrochemischem Wege dargestellt. Es liegen zwar einige Vorschläge für rein chemische Darstellungsmethoden vor, s. S. 25. Häufig sind die hierfür benötigten Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise  $\text{JF}_7$ ,  $\text{AsF}_5$ , aber nur über elementares Fluor darstellbar.

Fluor wird im Laboratorium und in der Technik durch Elektrolyse von wasserfreier Flußsäure hergestellt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird KF zugesetzt. Man elektrolysiert bei Spannungen zwischen 8 und 12 V, wobei an der Kathode Wasserstoff frei wird und an der Anode das Fluorid-Ion zu Fluor oxidiert wird. Die an Anode bzw. Kathode gebildeten Elektrolysegase werden über voneinander getrennte Gasräume abgezogen. Je nach Elektrolytzusammensetzung unterscheidet man allgemein drei Elektrolyseverfahren:

Beim Tieftemperaturverfahren wird ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $\text{KF} \cdot 6.7 \text{ HF}$  bis  $\text{KF} \cdot 2.5 \text{ HF}$  bei 15 bis 50°C an Nickelanoden elektrolysiert. Das Mitteltemperaturverfahren arbeitet mit einem Elektrolyt der Zusammensetzung  $\text{KF} \cdot 2.5 \text{ HF}$  bis  $\text{KF} \cdot 1.8 \text{ HF}$  bei 70 bis 130°C mit Kohleanoden (früher auch Ni). Beim Hochtemperaturverfahren wird  $\text{KHF}_2$  an Graphitanoden bei 245 bis 310°C elektrolysiert.

Technische Fluorzellen arbeiten heute fast ausschließlich nach dem Mitteltemperaturverfahren mit Anoden aus graphitfreiem Kohlenstoff. Sie sind das Ergebnis einer langen technischen Entwicklung, die während des 2. Weltkrieges in den USA im Rahmen des Atomenergieprojekts „Manhattan“ (Herstellung von  $\text{UF}_6$ ) und etwa zur gleichen Zeit in Deutschland (Herstellung von  $\text{ClF}_3$ ) einsetzte.

### Allgemeine Literatur:

- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 11, Weinheim/Bergstr. 1976, S. 589/95, 3. Aufl., Erg.-Bd., München-Berlin 1970, S. 447/9, 3. Aufl., Bd. 7, München-Berlin 1956, S. 577/605.
- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Aufl., Bd. 9, New York-London-Sydney 1966, S. 506/26.
- A. J. Rudge, The Manufacture and Use of Fluorine and Its Compounds, London-New York-Toronto 1962, S. 19/45.
- A. J. Rudge, in: A. Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Kap. 1, Amsterdam 1971, S. 1/69.

W. Kwasnik, Fortschritte in der Fluor-Herstellung und elektrochemischen Fluorierung anorganischer Verbindungen, Fortschr. Chem. Forsch. **8** [1967] 309/20.

Siehe ferner:

- L. Kolditz, Fluorchemie — Rohstoffe und Produkte, Mitt.-Bl. Chem. Ges. DDR **23** Nr. 8 [1976] 169/77, L. Kolditz, Fluorchemie und ihre Möglichkeiten, Budushchee Nauki Nr. 9 [1976] 126/39.
- S. Åhrland, Fluorine, The Most Reactive of the Elements, Kem. Tidskr. **88** Nr. 12 [1976] 22
- A. Yu. Shagalov, T. I. Belyakov, Preparation Methods, Properties and Use of Fluorine and Its Inorganic Compounds, Bibliographic Index of Soviet and Foreign Literature for 1955—1969, Nr. 2, Tl. 1: Bibliography for 1961—1965, Leningrad 1976 nach C. A. **86** [1977] Nr. 83084, Nr. 1, Tl. 1/2: Bibliography for 1966—1969, Leningrad 1975 nach C. A. **85** [1976] Nr. 86559, Nr. 201461.
- A. T. Kuhn, Fluorine, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Bd. 4, Dekker, New York 1975, S. 43/86.
- R. J. Ring, D. Royston, A Review of Fluorine Cells and Fluorine Production Facilities, AAEC/E-281 [1973] 1/77; C. A. **80** [1974] Nr. 140412.
- T. A. O'Donnell, Fluorine, in: Comprehensive Inorganic Chemistry, Bd. 2, Oxford 1973, S. 1009/106.
- N. Watanabe, M. Haruta, Fluorine Production, Kagaku Kogyo **23** [1972] 615/21; C. A. **77** [1972] Nr. 12980.
- A. V. Fokin, Chemistry of Fluorine Today and Tomorrow, Budushchee Nauki Nr. 4 [1971] 160/74.
- A. Level, Industrial Fluorine Chemistry, Chim. Ind. Genie Chim. **102** [1969] 1077/82.
- A. Czerkawski, W. Dmowski, A. Ostaszynski, History of Elemental Fluorine Production and Its Uses, Przemysl Chem. **48** [1969] 389/93.
- J. D. Navratil, Fluorine. A Hostile Element, Chemistry **42** [1969] 11/5.
- N. P. Galkin, A. B. Krutikov, Tekhnologiya Ftora, Moskva 1968, S. 1/187.
- J. Robin, Le Fluor, Chim. Mod. **12** Nr. 76 [1967] 27/30.
- J. M. Siegmund, Production, Handling and Shipping of Elemental Fluorine, Chem. Eng. Progr **63** Nr. 6 [1967] 88/92.
- S. Sampath, The Production of Fluorine, Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol. **2** [1967] 14/20.
- H. W. Schmidt, Handling and Use of Fluorine and Fluorine-Oxygen Mixtures in Rocket Systems, NASA-SP-3037 [1967] 1/279; C. A. **67** [1967] Nr. 92479.
- W. Kwasnik, Fluor-Herstellung und elektrochemische Fluorierung, Chem. Ingr. Tech. **36** [1964] 690/2.
- D. Sianesi, Modern Aspects and Developments in Fluorine Chemistry, Chim. Ind. [Milan] **46** [1964] 883/94.
- I. L. Knunyants, A. V. Fokin, Pokorenie Nepristupnogo Elementa [Fluorine] Moskva 1963 S. 1/189; Mastering the Inaccessible Element [Fluorine], Springfield, Va., 1965, S. 1/192.
- Fluorine and Fluorine Compounds OTS Selective Bibliography SB-491 [1962] 1/16; N. S. A. **16** [1962] Nr. 21997.
- H. R. Leech, Some Aspects of Inorganic Fluorine Compounds in Chemical Industry, Chem. Ind. [London] **1960** 242/50.
- K. Matiasowsky, M. Gregor, Production of Elementary Fluorine, Chem. Listy **53** [1959] 138/42.
- W. Augustyn, J. Chmiel, M. Grobelny, Fluorine and Its Inorganic Compounds, Technology and Application, Chemik [Gliwice] **12** [1959] 53/7.

- S. F. Lanier, U. S. Atomic Energy Commission Reports on Elemental Fluorine, TID-3507 [1957] 1/13; N.S.A. 11 [1957] Nr. 7956.
- A. J. Rudge, The Present Status of Fluorine Production, Chem. Ind. [London] 1956 504/11.
- E. Lignau, Das Verhalten der Werkstoffe gegenüber Fluor, Werkstoffe Korrosion 7 [1956] 634/41.
- I. L. Knunyants, A. V. Fokin, Fluorine and Its Compounds, Priroda [Moskva] 44 Nr. 8 [1955] 3/19; AEC-tr-2877 [1955] 1/17; N.S.A. 11 [1957] Nr. 5799.
- S. Katz, Literature Survey for the Fluorine Generation Program, AECD-4230 [1951/56] 1/28; N.S.A. 10 [1956] Nr. 8782.
- E. M. Ott, Fluorine. New Fluorspar Deposits, New Methods for Recovering Fluorides from Phosphate Rock, New Markets — All these Point to a Bright Future of Fluorine Chemicals, Chem. Eng. News 31 [1953] 1626/8.

## Preparation by Electrochemical Methods 1.2.2 Darstellung auf elektrochemischem Weg

### 1.2.2.1 Im Laboratorium

#### 1.2.2.1.1 Elektrolysezellen

In the Laboratory

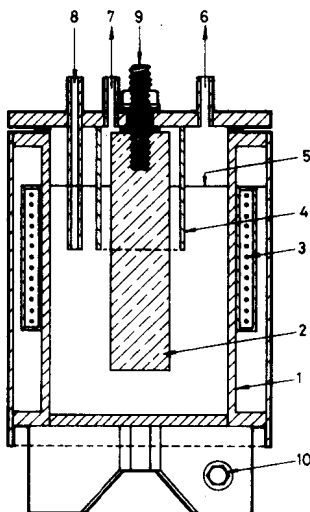
#### Mitteltemperaturzellen

Electrolytic Cells

Die Figg. 1 bis 4, S. 4 bis 7, zeigen als Beispiele Schnittbilder von  $F_2$ -Elektrolysezellen, wie sie bei der Laboratoriumsdarstellung verwendet werden. In Tabelle 1, S. 8/9, sind charakteristische Daten von Zellen zur Fluorerzeugung im Laboratorium zusammengestellt.

Medium Temperature Cells

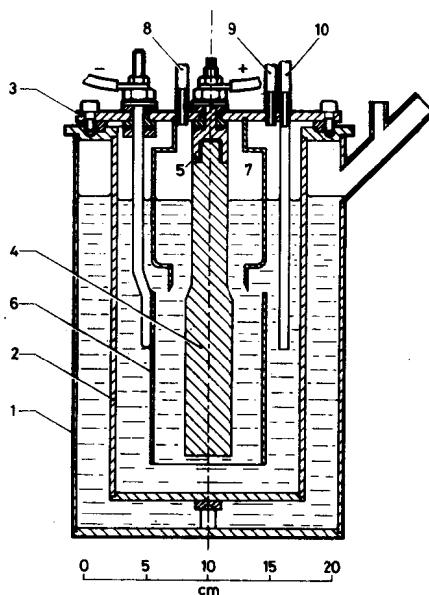
Fig. 1



Laboratoriumszelle nach Rudge [11].

- 1 Stahlkathode, 2 Kohleanode (gasdurchlässige Kohle), 3 elektrische Heizung, 4 Trennschürze, 5 Elektrolytniveau, 6  $H_2$ -Auslaß, 7  $F_2$ -Auslaß, 8  $HF$ -Einlaß, 9 Anodenanschluß, 10 Kathodenanschluß.

Fig. 2



Laboratoriumszelle nach Schumacher, Schaefer [3].

1 Ölbad, 2 Elektrolyttopf, 3 Monelflansch mit 4 Kohleanode, 5 Anodenanschlußstück, 6 Monelkathode, 7 Anodenraum, 8 F<sub>2</sub>-Auslaß, 9 H<sub>2</sub>-Auslaß, 10 HF-Speisung.

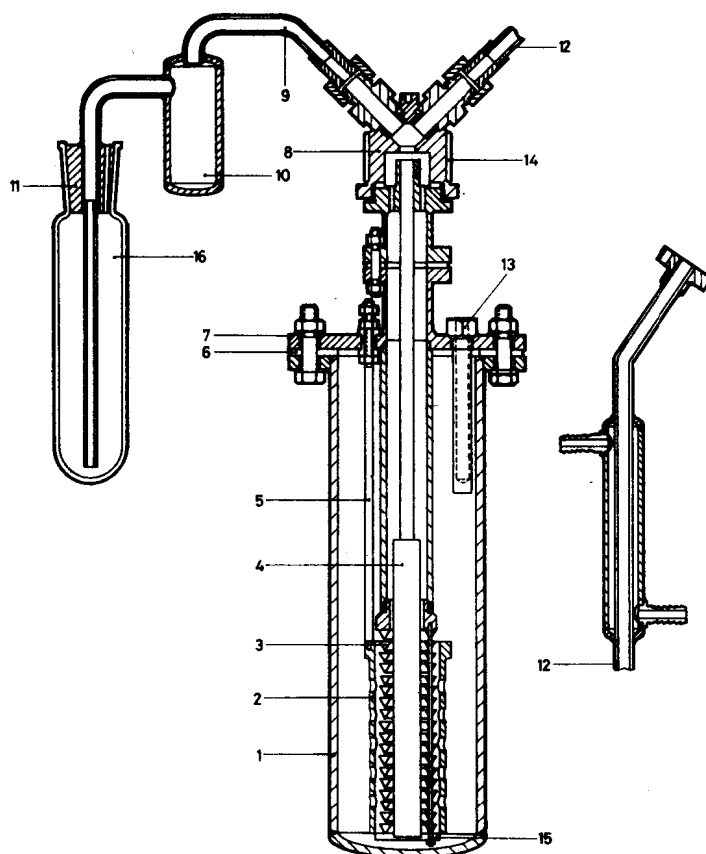
Die meist zylindrischen Elektrolysezellen (verwendete Materialien s. Tabelle 1, S. 8/9) werden elektrisch beheizt [3 bis 5, 7, 8] oder sind von einem Heizmantel umgeben für ein Ölbad [1, 3] oder Wasserbad [6]. Das gesamte Zellsystem (Kathode, Anode, Diaphragma, F<sub>2</sub>-Auslaß, H<sub>2</sub>-Auslaß, HF-Speisung) ist am Zellendeckel (Monel, Stahl) befestigt, vgl. Figg. 1 bis 4, S. 4 bis 7. Alle Dichtungen und Isolationsteile bestehen, soweit sie mit Fluor in Berührung kommen, aus Teflon.

Ein wesentliches Problem bei der elektrolytischen F<sub>2</sub>-Herstellung ist die Frage des Anodenmaterials, vgl. auch S. 16. Während für technische Einheiten durchweg Kohle verwendet wird, ist für kleine Einheiten Ni vorzuziehen, da die Beschaffung einer Kohle geeigneter Qualität Schwierigkeiten bereiten kann [2], vgl. auch [4]. An Ni treten zudem kaum Polarisationserscheinungen auf [2].

Bei Verwendung von poröser Sinterkohle als Anode kann auf ein Diaphragma verzichtet werden, da das Fluor nach geeigneter Vorbehandlung der Anode (zur Beseitigung der Polarisationsphänomene) durch das Innere der Sinterkohle nach oben steigt. Zur Vorbehandlung der Anode wird die Spannung stufenweise bis auf 25 V erhöht und  $\approx 10$  min auf diesem Wert gehalten. Offenbar wird dadurch die Kohleoberfläche verändert (z. B. Bildung oder Abbau einer (CF)<sub>n</sub>-Schicht) und der in die Poren eingedrungene Elektrolyt wandert aus der Anode heraus [3], vgl. auch [12].

Electrolysis  
Cells

Fig. 3

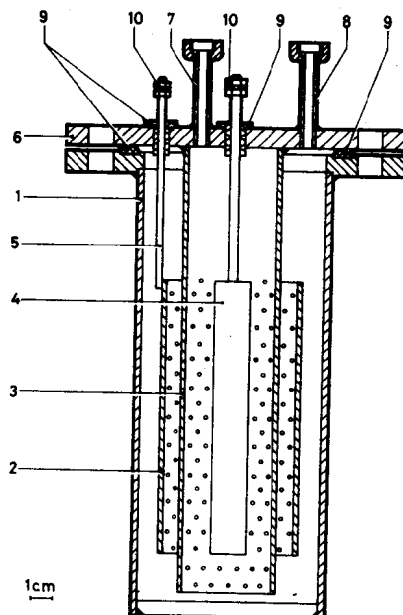


Laboratoriumszelle nach Schmeisser, Scharf [2].

1 Elektrolysegefäß, 2 Kathode, 3 Diaphragma, 4 Anode, 5 Kathodenhalter (Aufhängebolzen), 6 Teflondichtung, 7 Verschlußflansch, 8 Aufsatz- oder Verschlußkopf, 9, 10, 11 Überdruckventil, 12 Fluorableitung und Kühler, 13 Thermometerstutzen, 14 Heizung für Verschlußkopf, 15 Teflon-Justierscheibe für die Anode, 16 Glasfalle für Flüssigkeitsverschluß.

Der Elektrolyt wird aus trockenem  $KHF_2$  und wasserfreiem HF hergestellt [2 bis 5, 7]. So werden beispielsweise 5 kg getrocknetes  $KHF_2$  portionsweise in den Elektrolysetopf gefüllt und gleichzeitig aus einer Fluorwasserstoffbombe 2.5 kg wasserfreies HF unter Rühren eindestilliert [2]. Das verbrauchte HF wird chargenweise wieder einkondensiert [1, 3, 4, 7].  $KHF_2$  kann im Laboratorium aus KOH und Flußsäure hergestellt werden. Die Lösung wird im Cu-Kessel eingedampft und das ausgefällte  $KHF_2$  in Luft bei 120 °C getrocknet [7]. Oder KF wird mit 50%iger wäßriger HF-Lösung behandelt und anschließend durch Verdampfen und Erhitzen entwässert [8]. Wasser kann aus dem Elektrolyten durch Elektrolyse mit Ni-Anoden

Fig. 4



Laboratoriumszelle nach Malatesta, Sesini [8].

1 Stahlbehälter, 2 Kathode, 3 Diaphragma, 4 Ni-Anode, 5 Kathodenhalter, 6 Verschlußflansch, 7  $F_2$ -Auslaß, 8  $H_2$ -Auslaß, 9 Teflondichtung und -isolierung, 10 Stromzuführungen.

entfernt werden [2, 7]. So wird beispielsweise von Slivnik u. a. [7] 2 d bei 10 A (5 bis 6 V, 80 °C) unter kräftigem Rühren elektrolysiert. Die Stromstärke soll während der Trocknungszeit nur langsam erhöht werden, da sonst Explosionen im Generator auftreten. Wenn die Leitfähigkeit ein Minimum erreicht hat, ist die Schmelze praktisch wasserfrei [2]. Zur Verringerung der Polarisationserscheinungen wird dem Elektrolyten  $\approx 1$  Gew.-% LiF zugesetzt [4, 5, 8].

### Hochtemperaturzellen

Bei der von Aymonino u. a. [9] beschriebenen Zelle dient das Cu-Gefäß gleichzeitig als Kathode. Die Anode ist aus Acheson-Graphit und ist an einer Cu-Stange aufgehängt. Das perforierte Diaphragma ist unten geschlossen. Der Elektrolyt ist  $KHF_2(KF \cdot HF)$ . Die Zelle arbeitet bei 262 °C, 15.6 A, 7.7 V (Spannung zwischen Anode und Kathode). Anodenstromdichte: 13.5 A/dm<sup>2</sup>, die Stromausbeute beträgt  $\approx 75\%$ . — Eine ähnliche Zelle mit einer Kapazität von etwa 700 g  $F_2$ /d beschreiben Camozzo, Pizzini [13]. — Raducanu, Hagymas [10] verwenden eine Zelle mit Cu-Diaphragma (42 mm innerer Durchmesser, 46 mm äußerer Durchmesser). Das Diaphragma ist im unteren Teil perforiert bis etwa 20 mm vom Boden. Dem Elektrolyten ( $KHF_2$ ) werden etwa 2% LiF zugesetzt. Wasser wird durch Vorelektrolyse ohne Diaphragma bei 5 bis 9 A/dm<sup>2</sup> Anodenstromdichte und 2.7 bis 3 V entfernt. Die Stromausbeute der Zelle beträgt maximal 85% bei 250 °C und einer Anodenstromdichte von 19.2 bis 22.8 A/dm<sup>2</sup>.

High-Tem-  
perature  
Cells

Tabelle 1

Charakteristische Daten von Elektrolysezellen zur Fluorherzeugung im Laboratorium (Temperatur t, Stromstärke I, Stromausbeute  $\alpha$ ).

| Lit.                     | Gefäß      | Kathode                 | Material Anode             | Dia-phragma                     | Elektrolyt KF · xHF | t in °C     | I in A   | $\alpha$ in % | Leistung                      | Anmerkung                                                                                                    |
|--------------------------|------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------|----------|---------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Haas [1]                 |            | Monel                   | poröse Sinterkohle oder Ni | ja (keine Angabe über Material) | x = 1.8<br>2.2      | 100 bis 110 | 20       | —             | ≈ 14 g F <sub>2</sub> /h      | Die Kathode umgibt die Anode konzentrisch.                                                                   |
| Schmeisser, Scharf [2]   | Fe         | Fe-Zylinder, perforiert | Ni                         | Cu                              | x = 3               | 75          | 6 bis 7  | —             | 3 l F <sub>2</sub> /h bei 7 A | Am Boden der Zelle befindet sich eine Teflon-Justierscheibe für die Anode (s. Fig. 3, S. 6).                 |
| Schumacher, Schaefer [3] | Weichstahl | Monel                   | poröse Sinterkohle         | nicht erforderlich              | x = 1.8 bis 2.2     | 100 bis 120 | 20       | 98            | 14 g F <sub>2</sub> /h        | Die Anode ist von einer Glocke aus Monel umgeben. Der Abstand Anode-Kathode beträgt 20 mm (s. Fig. 2, S. 5). |
| Peka, Sykora [4]         | Monel      | Monel                   | Ni                         | Monel                           | x = 1.8 bis 3       | 90 bis 100  | 50       | —             | 25 g F <sub>2</sub> /h        |                                                                                                              |
| Bouy [5]                 | Cu         | Cu-Zylinder, perforiert | Ni                         | Teflon                          | x = 2 bis 3         | 70 bis 100  | 8 bis 15 | 80            | 3 bis 5 l F <sub>2</sub> /h   | Die Anode ist von einer Cu-Glocke umgeben.                                                                   |
| Zuliani, Favero [6]      | Stahl      | Fe-Zylinder             | Ni                         | —                               | x = 2               | 90 bis 100  | 2 bis 10 | —             |                               | Die Anode ist von einer Fe-Glocke umgeben. An die Glocke wird ein Potential derart ange-                     |

T299 A 1

|                                               |                 |                                            |                               |                     |               |    |    |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------|----|----|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Slivnik,<br>Smalc,<br>Zemljic<br>[7]          | Fe              | Fe-Blech                                   | Kohle<br>(graphit-<br>frei)   | x = 1.8<br>bis 2.1  | 90            | 80 | 95 | 55 g F <sub>2</sub> /h | legt, daß sie gegen-<br>über den Elektroden<br>das Potential 0 hat.<br>Die Zelle hat 2 Ano-<br>denräume, die vom<br>Kathodenraum durch<br>eiserne Glocken<br>getrennt sind. Die<br>Glocken tauchen<br>etwa 50 mm in den<br>Elektrolyten ein. Für<br>große Belastungen<br>besitzt die Zelle einen<br>Kühlmantel für Luft-<br>kühlung |
| Malatesta,<br>Sesini<br>[8]                   | Stahl           | Stahl (?)<br>perfo-<br>rierter<br>Zylinder | Ni                            | x = 1.8<br>bis 2    | 80 bis<br>100 | —  | —  | —                      | s. Fig. 4, S. 7.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Rudge<br>[11]                                 | Stahl           | Gefäß                                      | gasdurch-<br>lässige<br>Kohle | x = 2               | 80 bis<br>90  | 10 | —  | 7 g F <sub>2</sub> /h  | In die gasdurchlässi-<br>ge Kohleanode ist ein<br>Cu-Rohr eingelassen,<br>das gleichzeitig als<br>Stromzuführung und<br>F <sub>2</sub> -Auslaß dient.                                                                                                                                                                               |
| Wata-<br>nabe,<br>Boo,<br>Yoshi-<br>zawa [12] | Weich-<br>stahl | Fe-Netz                                    | Kohle                         | x = 1.86<br>bis 2.2 | 70 bis<br>110 | —  | —  | —                      | Dem Elektrolyten wer-<br>den 1 bis 2 Gew.-%<br>LiF zugesetzt. H <sub>2</sub> O<br>wird durch Vorelek-<br>trolyse mit einer Ni-<br>anode entfernt.                                                                                                                                                                                   |

## Literatur:

- [1] A. Haas (Chem. Unserer Zeit **3** [1969] 17/22). — [2] M. Schmeisser, E. Scharf (in: E. Müller, Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. 5, Tl. 3, 1962, S. 15/8). — [3] E. Schumacher, M. Schaefer (Helv. Chim. Acta **47** [1964] 144/50). — [4] I. Peka, F. Sykora (Chem. Listy **58** [1964] 969/75). — [5] P. Bouy (Ann. Chim. [Paris] [13] **4** [1959] 853/90, 855/63).  
 [6] G. Zuliani, P. G. Favero (Ann. Chim. [Rome] **55** [1965] 22/31). — [7] J. Slivnik, A. Smalc, A. Zemljic (Vestn. Sloven. Kem. Drustva **9** [1962] 61/4). — [8] L. Malatesta, R. Sesini (Energia Nucl. [Milan] **3** [1956] 287/93, 290). — [9] P. J. Aymonino, J. E. Sicre, H. J. Schumacher (Anales Asoc. Quim. Arg. **43** [1955] 26/54, 30/2). — [10] C. Firoiu, I. Raducanu, G. H. Hagymas (Rev. Chim. [Bucharest] **13** [1962] 395/400; C. A. **58** [1963] 2141).  
 [11] A. J. Rudge (Chem. Ind. [London] **1966** 482/8). — [12] N. Watanabe, T. Boo, S. Yoshizawa (Denki Kagaku **29** [1961] 245/50; J. Electrochem. Soc. Japan Overseas Ed. **29** [1961] 110/2). — [13] G. Camozzo, S. Pizzini (Energia Nucl. [Milan] **7** [1960] 849/61).

## Purification

## 1.2.2.1.2 Reinigung

Das die Elektrolysezelle verlassende Fluor ist hauptsächlich durch mitgerissenes HF verunreinigt. Weitere Verunreinigungen sind O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub> und, bei Verwendung von C-Anoden, auch C-Fluoride.

Zur Entfernung der Hauptmenge des HF wie auch sonstiger kondensierbarer Verunreinigungen läßt man das Gas Kühlfallen bei – 78 und – 183 °C passieren. Zur weiteren Entfernung von HF wird das Gas über NaF (oder KF) geleitet (Bildung von NaHF<sub>2</sub>), s. dazu beispielsweise [1 bis 7]. Kommerzielles Fluor enthält im allgemeinen 1 bis 2% Verunreinigungen: 0.5 Mol-% N<sub>2</sub>, 0.4 Mol-% O<sub>2</sub>, 0.2 Mol-% HF sowie OF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, Ar u.a. [8, 9].

Zur Entfernung von O<sub>2</sub> und/oder OF<sub>2</sub> läßt man das F<sub>2</sub>-Gas durch eine Funkenstrecke in einem Monelblock strömen [2] oder man bestrahlt es mit UV-Licht (365 bis 366 nm) [10]; das gebildete O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> wird bei – 183 °C auskondensiert. — OF<sub>2</sub> kann auch in einem mit Kupferwolle gefüllten, auf 400 bis 450 °C geheizten Eisenrohr thermisch zersetzt werden [3], vgl. auch Lo [11].

Zur Entfernung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurde von Dejachy [8] eine Destillationsmethode entwickelt, die auf Arbeiten von Greenberg u.a. [12] und Stein u.a. [13] zurückgeht. Die Destillation wird in einer Kolonne aus rostfreiem Stahl durchgeführt. Sie ist mit Helipack-Wendeln aus Ni gefüllt. Am Kopf der Kolonne wird das Destillat mit flüssigem N<sub>2</sub> kondensiert. Die ersten N<sub>2</sub>-reichen Fraktionen des Destillats sowie die O<sub>2</sub>-reichen Rückstände werden verworfen. Mit der Kolonne können 100 bis 200 g reines Fluor in 15 bis 16 h erhalten werden. Die chromatographische und massenspektrometrische Analyse ergibt noch einen Restgehalt von 200 bis 250 vpm O<sub>2</sub> und 370 bis 400 vpm N<sub>2</sub> [8]. Zur Reinigung für spektroskopische Zwecke wird das Fluor von Jacob [14] in einer Halbmikroringspaltkolonne hoher Trennleistung destilliert. Sie ist Bestandteil einer ultradichten und auf 450 °C ausheizbaren Metallapparatur. Der Gehalt des destillierten Fluors an Verunreinigungen läßt sich aus dem IR-Spektrum zu <10 ppb CF<sub>4</sub>, <5 ppb SiF<sub>4</sub> und <1 ppm OF<sub>2</sub> abschätzen [14]. Vollständig O<sub>2</sub>-freies Fluor, wie es für HF- bzw. DF-Laser gebraucht wird, stellen Jacob, Christe [9] aus kommerziellem F<sub>2</sub>-Gas folgendermaßen her: 17 g F<sub>2</sub> und 2.1 g SbF<sub>5</sub> werden in einem 1.2 l Monelreaktor 2 h auf 460 K erhitzt, der Behälter auf 90 K gekühlt und das F<sub>2</sub> in einen auf 77 K gehaltenen Behälter umkondensiert. Nicht umgesetztes SbF<sub>5</sub> wird bei Zimmertemperatur abgepumpt. Es bleibt eine weiße feste Substanz O<sub>2</sub><sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub><sup>–</sup> zurück. Bei einer Wiederholung der Reinigungsprozedur wird kein O<sub>2</sub>-Salz mehr gebildet, das O<sub>2</sub> war also quantitativ entfernt [9]. Über eine Ni-Komplexverbindung [K<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub>·KF] als Zwischenstufe verläuft eine von Asprey [15]

vorgeschlagene Reinigungsmethode. In einem Ni-Behälter von 850 ml Inhalt wird eine Mischung aus 3 mol  $\text{NiF}_2$  und 9 mol KF nach einer Vorbehandlung mit  $\text{F}_2$  (bei  $500^\circ\text{C}$  und  $\approx 10^6$  Pa) bei  $\approx 250^\circ\text{C}$  fluoriert, bis kein Fluor mehr absorbiert wird. Nach Abkühlen auf  $225^\circ\text{C}$  und Evakuieren zur Entfernung gasförmiger Verunreinigungen wird auf  $400^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei der  $\text{F}_2$ -Druck  $2.5 \times 10^6$  Pa ( $19 \times 10^3$  Torr) erreicht. Es wird folgende Zersetzungsreaktion angenommen:  $2 [\text{K}_2\text{NiF}_6 \cdot \text{KF}]_{\text{fest}} \rightarrow 2 \text{K}_3\text{NiF}_{6\text{fest}} + \text{F}_{2\text{gas}}$ . Auch nach 20 Zyklen wird keine Änderung der Wirksamkeit des Salzes festgestellt. Der Reinheitsgrad des erhaltenen Fluors beträgt  $\geq 99.7\%$  [15].

#### Literatur:

- [1] Jih-Heng Hu, D. White, H. L. Johnston (J. Am. Chem. Soc. **75** [1953] 5642/5). – [2] E. Schumacher, M. Schaefer (Helv. Chim. Acta **47** [1964] 144/50). – [3] M. Schmeisser, E. Scharf (in: E. Müller, Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. 5, Tl. 3, 1962, S. 15/8). – [4] L. Malatesta, R. Sesini (Energia Nucl. [Milan] **3** [1956] 287/93). – [5] J. Slivnik, A. Smalc, A. Zemljic (Vestn. Sloven. Kem. Drustva **9** [1962] 61/4). – [6] P. Bouy (Ann. Chim. [Paris] [13] **4** [1959] 853/90, 862). – [7] A. J. Arvia, W. H. Basualdo, H. J. Schumacher (Z. Anorg. Allgem. Chem. **286** [1956] 58/80, 62). – [8] G. Dejachy, J. Gillardeau (Bull. Soc. Chim. France **1970** 2747/9). – [9] E. Jacob, K. O. Christe (J. Fluorine Chem. **10** [1977] 169/72). – [10] A. Smalc, K. Lutar, J. Slivnik (J. Fluorine Chem. **6** [1975] 287/9). – [11] R. Lo (DVL-413 [1965]; C. A. **66** [1967] Nr. 91 167). – [12] E. Greenberg, J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard (J. Phys. Chem. **65** [1961] 1168/72). – [13] L. Stein, E. Rudzitis, J. L. Settle (ANL-6364 [1961]; N.S.A. **15** [1961] Nr. 24 840). – [14] E. Jacob (Z. Anorg. Allgem. Chem. **377** [1970] 267/72). – [15] L. B. Asprey (J. Fluorine Chem. **7** [1976] 359/61).

### 1.2.2.2 Technische Darstellung

#### 1.2.2.2.1 Betriebs- und Materialdaten

Im folgenden wird eine Übersicht über Betriebs- und Materialdaten einiger technischer Zellen zur Herstellung von Fluor gegeben.

Industrial  
Preparation  
  
Operating  
and  
Material  
Data

|                                              | Technische Fluorzelle                  |             |                                  |             |
|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
|                                              | Union Carbide                          | ICI         | Usine Chimique<br>de Pierrelatte | Montecatini |
| <b>Betriebsdaten</b>                         |                                        |             |                                  |             |
| Stromstärke (in kA)                          | 4.0 bis 6.0                            | 5.0 bis 6.5 | < 6                              | 5           |
| $\text{F}_2$ -Kapazität<br>(in kg/h)         | 2.54 (bei 4 kA)<br>bis 3.47 (bei 6 kA) | 3.3         | 4                                | 3.3         |
| Stromausbeute<br>(in %)                      | 90 bis 95 (1955)                       | 93          | 95 bis 96                        | 90 bis 95   |
| Spannung/Zelle<br>(in V)                     | 8 bei 4 kA,<br>12 bei 6 kA             | 10 bei 5 kA | 8.5 bis 10                       | 8.5 bis 9.5 |
| Anodenstromdichte<br>(in A/cm <sup>2</sup> ) | 0.10 bis 0.15                          | 0.18        | 0.13                             | 0.07        |

|                                             | Technische Fluorzelle                                             |                          |                               |                         |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|
|                                             | Union Carbide                                                     | ICI                      | Usine Chimique de Pierrelatte | Montecatini             |
| Elektrolyttemperatur (in °C)                | 88 bis 104                                                        | 80 bis 85                | 85 bis 100                    | 95 bis 105              |
| HF-Gehalt des Elektrolyten (in Gew.-%)      | 40 bis 42                                                         | 40 bis 41.5              | ≈40 (KF·2 HF)                 | 39 bis 41               |
| Lebensdauer der Zelle (in Jahren): mittlere | —                                                                 | 1                        | —                             | —                       |
| : maximale                                  | —                                                                 | 2                        | —                             | —                       |
| Lebensdauer in A · h                        | 16 × 10 <sup>6</sup> bei 4 kA,<br>15.5 × 10 <sup>6</sup> bei 6 kA |                          | 20 × 10 <sup>6</sup>          | > 10 × 10 <sup>6</sup>  |
| Kühlwassertemperatur (in °C)                |                                                                   |                          |                               |                         |
| Einlaß                                      | ≈76                                                               | ≈65                      | —                             | 60                      |
| Auslaß                                      | ≈79                                                               | ≈67                      | —                             | —                       |
| Materialangaben und Zellenabmessungen       |                                                                   |                          |                               |                         |
| Zellengröße (in cm)                         | 226 × 96.5 × 104                                                  | 302 × 71 × 56            | —                             | 200 × 100 × 60          |
| Zellenkörper                                | Monel Stahl-<br>mantel für<br>Kühlung                             | Flußstahl                | Monel                         | Monel                   |
| Kathode                                     | Flußstahl                                                         | Flußstahl                | Stahl                         | Eisen                   |
| Anode                                       | graphitfreie<br>Kohle                                             | gasdurchlässige<br>Kohle | Kohle                         | amorpher<br>Kohlenstoff |
| Trennschürze                                | Monel                                                             | Monel                    | —                             | Monel                   |
| Diaphragma                                  | Monel                                                             | nicht erforderlich       | Monel                         | Monel                   |
| Zellendeckel                                | —                                                                 | Stahl                    | —                             | Stahl                   |
| Elektrolytkapazität der Zelle (in kg)       | 1 550                                                             | 1 730                    | —                             | 1 250                   |
| Zahl der Anoden je Zelle                    | 32                                                                | 24                       | 32                            | 32                      |
| Literatur                                   | [1 bis 6]                                                         | [7]                      | [8, 9]                        | [10]                    |

## Literatur:

- [1] S. P. Vavalides, R. E. Cable, W. K. Henderson, C. A. Powell (Ind. Eng. Chem. **50** [1958] 178/80). — [2] J. Dykstra, B. H. Thompson, W. C. Paris (Ind. Eng. Chem. **50** [1958] 181/6). — [3] A. P. Huber, J. Dykstra, B. H. Thompson (Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1958, Bd. 4, S. 172/80). — [4] D. C. Brater, S. H. Smiley (Progr. Nucl. Energy III **2** [1958] 136/48). — [5] J. Jacobson, W. K. Henderson, T. P. Fleming, R. W. Levin, J. A. Marshall (Ind. Eng. Chem. **47** [1955] 878/83). — [6] J. Dykstra, S. Katz, C. B. Clifford, E. W. Powell, G. H. Montillon (Ind. Eng. Chem. **47** [1955] 883/7). — [7] A. J. Rudge (in: A. Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Amsterdam 1971, S. 1/69, 46/9). — [8] A. Level (Chim. Ind. Genie Chim. **102** [1969] 1077/82). — [9] M. Bergeret (Energie Nucl. **7** [1965] 93/9). — [10] D. Sianesi (Chim. Ind. [Milan] **46** [1964] 883/94).

### 1.2.2.2.2 Elektrolysezellen

Electrolytic  
Cells

**Fig. 5 und 6, S. 14, zeigen Zellenkörper und Elektrodenanordnungen der Elektrolysezelle der Union Carbide [1 bis 5].** Der Zellenkörper aus Monel hat einen Stahlmantel für Kühlung und Heizung sowie zusätzlich zentrale Kühlrohre. Deckelplatten und Kathoden sind aus Stahl. An der Deckelplatte befestigte Monelschürzen trennen Anoden- und Kathodenräume. Anoden und Kathoden sind zusätzlich durch Monelsiebgebilde getrennt. Sie werden als Diaphragmen bezeichnet, haben aber vorwiegend die Funktion, innere Kurzschlüsse durch abgebrochene Anoden zu verhindern. Zwei parallel angeordnete Anodenträger aus rostfreiem Stahl tragen je acht Paare Kohleanoden, die mit Andruckplatten aus Kupfer und Schrauben befestigt sind [1 bis 4]. Eine Anlage mit einer  $F_2$ -Kapazität von 3,4 t/d (für eine  $UF_6$ -Anlage) basiert auf 40 Zellen (von je 6 kA) dieses Typs [3]. Ganz ähnlich konstruiert ist die Zelle der Firma Montecatini [6]. Die in einer Anlage der Allied Chemical Corporation verwendete Zelle ist besonders einfach gebaut. Der wassergekühlte rechteckige Zellenbehälter mit Mittelwand, der zugleich Kathode ist, besteht aus Flußstahl, der Zellendeckel mit den Schürzen zur Trennung von Anoden- und Kathodengasräumen aus einer Mg-Legierung. Die zwei Reihen Kohleanoden sind an Cu-Trägern befestigt. An den Längsseiten befinden sich die Ableitungen für  $F_2$  und  $H_2$  und ein Tauchrohr für die kontinuierliche Zufuhr von HF-Gas [7, 8]. Da die Arbeitsspannung einer  $F_2$ -Zelle höher ist als die theoretische Zersetzungsspannung  $U$  von  $KF \cdot 2 HF$ , ist die durch Kühlung abzuführende Wärmemenge  $Q$  beträchtlich. Bei Annahme von  $U = 1,9 V$ , s. Watanabe u. a. [9], beträgt bei 6 V, 1 kA und 100% Stromausbeute  $Q \approx 7000 \text{ kcal/h}$ , bei 6 V, 5 kA und 100% Stromausbeute  $Q \approx 35000 \text{ kcal/h}$ , Rudge [10, S. 34]. Da Stromausbeute von 100% praktisch nicht erreicht werden (vgl. Tabelle S. 11), ist in der Praxis die abzuführende Wärmemenge noch größer: Je 10% Abnahme der Stromausbeute entsprechen einer zusätzlichen Wärmeproduktion von 242 kcal/h bei 1 kA [10, S. 34]. Dykstra u. a. [2] geben für den Betrieb einer Zelle bei 9,5 V und 4 kA bei Annahme von  $U = 2,85 V$  und 100% Stromausbeute  $Q = 23000 \text{ kcal/h}$  an. Der Wert ist etwa 3400 kcal oder 13% zu niedrig [10, S. 34]. Bei 6 kA werden etwa 37000 kcal/h frei. Etwa 3000 kcal/h gehen durch Strahlungsverluste und Konvektion verloren, der Rest muß durch Wasserkühlung abgeführt werden [4].

#### Literatur:

- [1] J. Dykstra, B. H. Thompson, W. C. Paris (Ind. Eng. Chem. **50** [1958] 181/6). — [2] J. Dykstra, S. Katz, C. B. Clifford, E. W. Powell, G. H. Montillon (Ind. Eng. Chem. **47** [1955] 883/7). — [3] A. P. Huber, J. Dykstra, B. H. Thompson (Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1958, Bd. 4, S. 172/80). — [4] D. C. Brater, S. H. Smiley (Progr. Nucl. Energy III **2** [1958] 136/48, 145). — [5] Union Carbide Nuclear Co. (CAPE-55 [1964]; N.S.A. **18** [1964] Nr. 6584). — [6] D. Sianesi (Chim. Ind. [Milan] **46** [1964] 883/94). — [7] H. R. Neumark, J. M. Siegmund (in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Aufl., Bd. 9, New York-London-Sydney 1966, S. 506/26). — [8] J. Massonne (in: W. Foerst, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Erg.-Bd., München-Berlin 1970, S. 447/9). — [9] N. Watanabe, M. Inoue, S. Yoshizawa (J. Electrochem. Soc. Japan **31** [1964] 168/73). — [10] A. J. Rudge (in: A. Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Amsterdam 1971, S. 1/69).

Procedure  
Industrial  
Electro-  
lysis

### 1.2.2.2.3 Durchführung der technischen Elektrolyse

#### 1.2.2.2.3.1 Mit KF-HF-Elektrolyten

In modernen  $F_2$ -Zellen wird als Elektrolyt eine geschmolzene KF-HF-Mischung mit 38 bis 42 Gew.-% HF und Schmelztemperaturen zwischen 80 und 110 °C verwendet. Das Zustandsdiagramm KF-HF wurde 1934 von Cady [1] untersucht, s. dazu „Kalium“ **2**, 1937, S. 344. Auf

With  
KF-HF-  
Electro-  
lytes