

Gmelin Handbuch
der Anorganischen Chemie

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

F Fluorine

Supplement Volume 2

The Element

With 17 illustrations

AUTHORS

Ingeborg Hinz, Hannelore Keller-Rudek, Peter Kuhn, Hildegard List, Peter Merlet, Sigrid Ruprecht, Joachim Wagner

EDITORS

Hartmut Bergmann, Hannelore Keller-Rudek, Dieter Koschel, Peter Merlet, Joachim Wagner

EDITOR IN CHIEF

Dieter Koschel

System-Nummer 5



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1980

LITERATURE CLOSING DATE: MID OF 1978

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag
von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93409-X Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

ISBN 0-387-93409-X Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1980

Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Foreword

This is the first of several volumes which Gmelin Institute is publishing to update and complete its treatment of the halogens and halogen compounds.

This volume describes the preparation, properties, and chemical reactions of elemental fluorine and the physical properties of fluorine atoms, ions, and molecules. Studies of elementary atomic and molecular reactions have dominated fluorine research in recent years and such reactions are extensively covered in the chapter on chemical reactions of fluorine.

Earlier Gmelin volumes on fluorine are "Fluor" and the first supplement volume "Fluor" Erg.-Bd. 1, which taken together cover the literature through 1950. Subsequent fluorine volumes will cover the hydrogen, nitrogen, and oxygen fluorides.

As part of the process converting the language of all Gmelin publications, the major part of this fluorine volume is in English, and English will be used exclusively in subsequent volumes on halogen and halogen compounds.

Frankfurt am Main, January 1980

Dieter Koschel

Table of Contents

	Page
1 The Element Fluorine	1
1.1 Occurrence. Raw Materials. Production Volume	1
1.2 Preparation of Elemental Fluorine	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 ₂ 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
1.3 Generation, Detection and Concentration Measurements of Fluorine Atoms	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
1.4 Preparation of the Radioisotopes of Fluorine	36
1.5 Nuclides, Atoms, Ions	37
1.5.1 Nuclides	37
1.5.2 Atomic Weight	37

	Page
1.5.3 Atom, Positive and Negative Ions	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
1.6 The F₂ Molecule	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
1.7 Crystal Properties, Lattice Vibrations	79
1.8 Mechanical and Thermal Properties	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
1.9 Optical and Electrical Properties	93
1.10 Electrochemical Behavior	94
1.11 Chemical Reactions	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 Li_2 and F Atoms	152
Reactions between M_2 and 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 Technecium and Rhenium	163
Reactions of Various Elements with $\text{F}_2\text{-O}_2$ Mixtures	163
1.11.5 Reactions with Compounds	164
Reactions with H_2O and H_2O_2	164
Reactions with NH_3	165
Reactions with HN_3	165
Reactions with Hydrogen Halides	166
With HF	166
With HCl	166
With HBr	167
With HI	168
Reactions with H_2S	169
Reactions with Silanes and 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
1.12 The F_2^+ and F_2^{2+} Ions	196
1.13 The F_2^- Ion	198
1.14 The F_3^{2-} Ion	206
Table of Conversion Factors	209

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 Fluormineralien sind Flußspat (CaF_2), Kryolith (Na_3AlF_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 CaF_2 geschätzt [1, S. 603]. Etwa 53% des gesamten CaF_2 -Verbrauches wurden 1972/73 in Form von Säurespat (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 ≈ 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 Phosphatmineralien vorhandene Fluor in Form von SiF_4 und HF in Freiheit gesetzt und aus Umweltschutzgründen in modernen Anlagen gewonnen. Dieser zwangsweise Anfall von 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 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 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 UF_6 for the Manhattan Project and Germany needed fluorine to produce 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 JF_7 · 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 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 UF_6) und etwa zur gleichen Zeit in Deutschland (Herstellung von 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. Ahrland, Fluorine, The Most Reactive of the Elements, Kem. Tidskr. **88** Nr. 12 [1976] 22.

A. Yu. Shagalov, T. I. Belyakov, Préparation 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

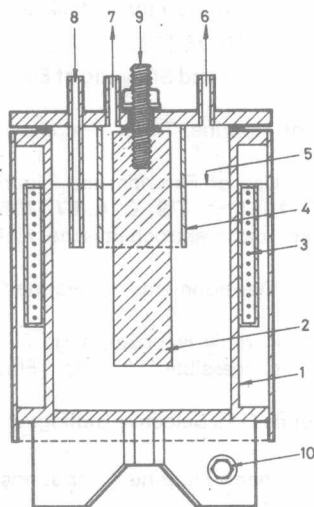
1.2.2.1.1 Elektrolysezellen

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

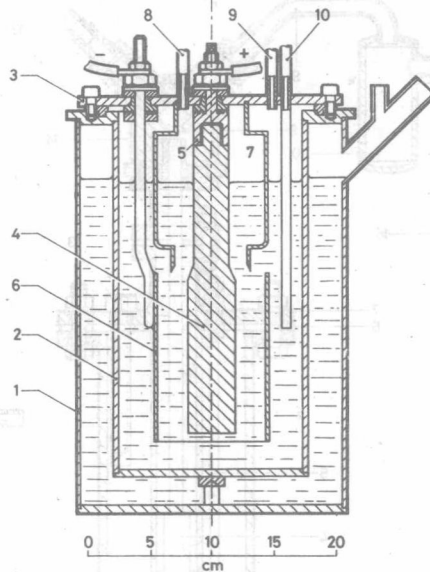
Fig. 1



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_2 -Auslaß, 9 H_2 -Auslaß, 10 HF-Speisung.

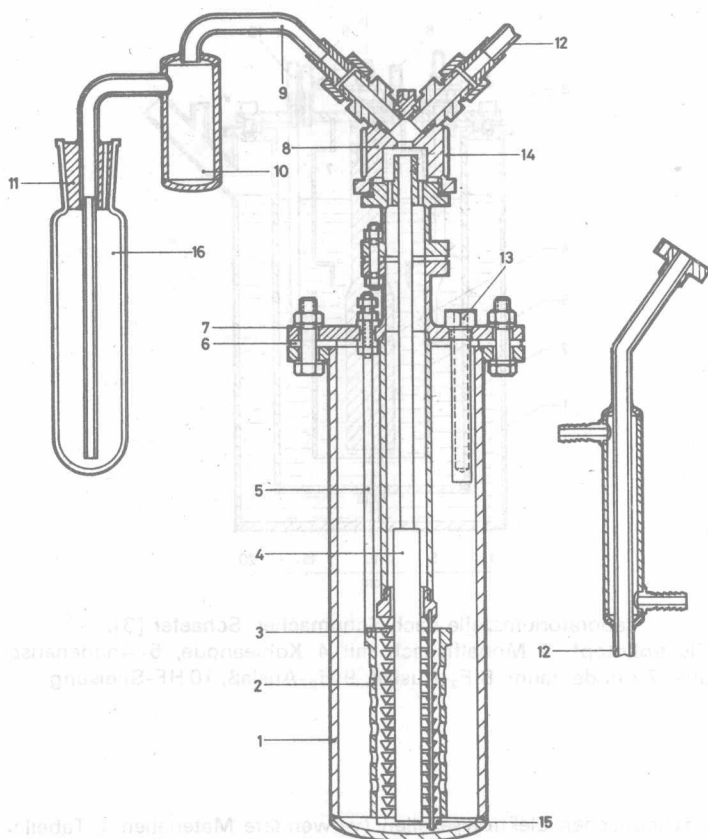
Die meist zylindrischen Elektrolysezellen (verwendete Materialien s. Tabelle 1, S. 8/9) werden elektrisch beheizt [3 bis 5, 7, 8] oder sind von einem Heizmantel umgeben für ein Ölbad [1, 3] oder Wasserbad [6]. Das gesamte Zellsystem (Kathode, Anode, Diaphragma, F_2 -Auslaß, H_2 -Auslaß, HF-Speisung) 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_2 -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 ≈ 10 min auf diesem Wert gehalten. Offenbar wird dadurch die Kohleoberfläche verändert (z. B. Bildung oder Abbau einer $(CF)_n$ -Schicht) und der in die Poren eingedrungene Elektrolyt wandert aus der Anode heraus [3], vgl. auch [12].

Electrolysis
Cells

Fig. 3

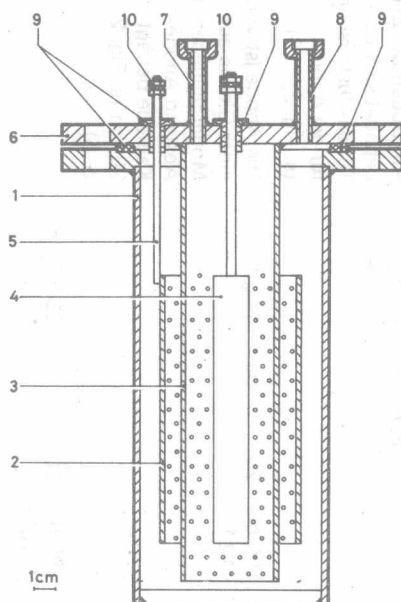


Laboratoriumszelle nach Schmeisser, Scharf [2].

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 ≈ 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/dm², 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/dm² 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/dm².

Tabelle 1

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

Lit.	Gefäß	Kathode	Material Anode	Dia- phragma	Elektrolyt KF · xHF	t in °C	I in A	α in %	Leistung	Anmerkung
Haas [1]		Monel	poröse Sinter- kohle oder Ni	ja (keine Angabe über Material)	x = 1.8 2.2	100 bis 110	20	—	≈ 14 g F ₂ /h	Die Kathode umgibt die Anode konzen- trisch.
Schmeis- ser, Scharf [2]	Fe	Fe-Zylin- der, perforiert	Ni	Cu	x = 3	75	6 bis 7	—	3 l F ₂ /h bei 7 A	Am Boden der Zelle befindet sich eine Teflon-Justierscheibe für die Anode (s. Fig. 3, S. 6).
Schu- macher, Schaefer [3]	Weich- stahl	Monel	poröse Sinter- kohle	nicht er- forderlich	x = 1.8 bis 2.2	100 bis 120	20	98	14 g F ₂ /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 ₂ /h	
Bouy [5]	Cu	Cu-Zylin- der, perforiert	Ni	Teflon	x = 2 bis 3	70 bis 100	8 bis 15	80	3 bis 5 l F ₂ /h	Die Anode ist von einer Cu-Glocke umgeben.
Zuliani, Favero [6]	Stahl	Fe-Zylin- der	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-

legt, daß sie gegen-
über den Elektroden
das Potential 0 hat.

55 g F₂/h

95

80

90

x = 1.8
bis 2.1

—
Kohle
(graphit-
frei)

Fe-Blech

Fe

Slivnik,
Smalc,
Zemljic
[7]

Die Zelle hat 2 Ano-
denräume, die vom
Kathodenraum durch
eiserne Glocken
getrennt sind. Die
Glocken tauchen
etwa 50 mm in den
Elektrolyten ein. Für
große Belastungen
besitzt die Zelle einen
Kühlmantel für Luft-
kühlung

s. Fig. 4, S. 7.

—

80 bis
100

x = 1.8
bis 2

Cu

Ni

Stahl (?)

Stahl

Malatesta,
Sesini
[8]

—

7 g F₂/h

—

10

80 bis
90

x = 2

gasdurch- nicht
lässige erforder-
Kohle lich

Gefäß

Stahl

Stahl

Rudge
[11]

In die gasdurchläs-
sige Kohleanode ist ein
Cu-Rohr eingelassen,
das gleichzeitig als
Stromzuführung und
F₂-Auslaß dient.

—

—

70 bis
110

x = 1.86
bis 2.2

Cu,
unterer
Teil
Fe-Netz

Kohle

Fe-Netz

Weich-
stahl

Wata-
nabe,
Boo,
Yoshi-
zawa [12]

Dem Elektrolyten wer-
den 1 bis 2 Gew.-%
LiF zugesetzt. H₂O
wird durch Vorelek-
trolyse mit einer Ni-
anode entfernt.