

92. **Friedrich Meyer und W. Sandow: Über die Darstellung von Fluor aus geschmolzenem Kalumbifluorid.**

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Die Darstellung größerer Mengen Fluor war bis vor kurzem nur nach dem von Moissan¹⁾) angegebenen Verfahren, der Elektrolyse wasserfreier Flußsäure unter Zusatz von Kalumbifluorid, möglich.

Das Verfahren ist später von verschiedenen Seiten, besonders von Ruff und seinen Mitarbeitern²⁾) vervollkommen worden. Die Darstellung des Fluors auf diesem Wege ist jedoch noch mit so erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, daß nur einige wenige Forscher bisher mit Fluor gearbeitet haben. Die umständliche Darstellung der wasserfreien Flußsäure, die außerordentlich starke Abnutzung der Platin-Elektroden bei der Elektrolyse und die geringe, durchschnittlich kaum 20 % betragende Stromausbeute³⁾) kennzeichnet das Verfahren als ein sehr schwieriges und kostspieliges.

Wir benötigen zu einer Reihe von Untersuchungen größere Mengen von Fluor und wandten uns einem anscheinend ausgezeichneten Verfahren zu, welches von Argo, Mathers, Humiston und Anderson⁴⁾) vor Jahresfrist veröffentlicht wurde. Die genannten Forscher elektrolysierten geschmolzenes Kalumbifluorid zwischen Kupferkathode und Graphitanode. Schon Moissan⁵⁾) hat, wie die Verfasser wohl übersehen haben, geschmolzenes Kalumbifluorid, welches natriumbifluoridhaltig war, elektrolysiert. Moissan beobachtete eine sehr kräftige Fluorentwicklung, die, wie er angibt, größer war wie bei all seinen übrigen Versuchen. Die Platin-Elektroden wurden nach kurzer Zeit jedoch vollständig zerstört und der den Elektrolyten enthaltende Flußspatblock durch Erstarren des Salzes gesprengt. Anderes Elektrodennmaterial stand Moissan damals nicht zur Verfügung, und er gab die Versuche in dieser Richtung auf. Später fand Moissan⁶⁾), daß Graphit bis zur beginnenden Rotglut gegen Fluor beständig ist. Auf dieser Beobachtung basierend, konstruierten Argo, Mathers, Humiston und Anderson ihren Apparat. Die Angaben

¹⁾ H. Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsche Ausg. 1900), S. 79 ff.

²⁾ O. Ruff, Die Chemie des Fluors (1920), S. 55 ff.

³⁾ O. Ruff, l. c., S. 64.

⁴⁾ Argo, Mathers, Humiston und Anderson, Journ. of. Physical Chemistry **23**, 348 [Mai 1919].

⁵⁾ H. Moissan, l. c., S. 53.

⁶⁾ H. Moissan, Action du fluor sur les différentes variétés de carbones, C. r. 110, 276 [1890].

der Verfasser sind zu unvollkommen, um danach exakt arbeiten zu können. Der Apparat zeigt auch nach ihren eigenen Angaben einige Mängel, die zu beheben ihnen nicht gelungen war. Wir haben nun, auf die Angaben unserer Vorgänger gestützt, einen Apparat konstruiert, der gut und zuverlässig arbeitet, und den wir im Folgenden genauer beschreiben.

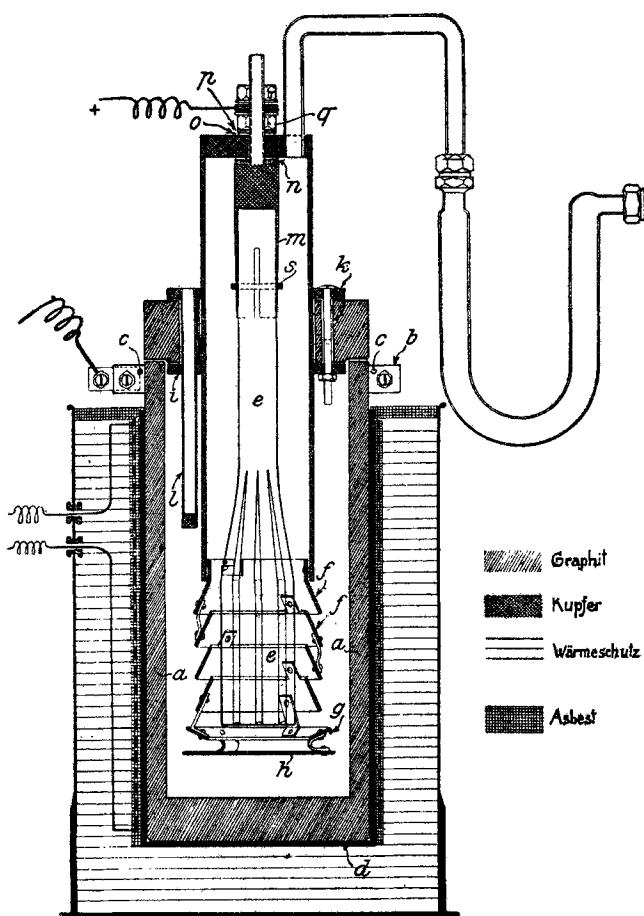
Zur Aufnahme des Elektrolyten dient ein Tiegel aus Acheson-Graphit (a,¹). Der Tiegel wird aus einem massiven Stück herausgedreht. Er hat eine Höhe von 220 mm (außen gemessen), eine Bodenstärke von 20 mm und eine Wandstärke von 8–9 mm bei 82–84 mm lichter Weite. Der Tiegel dient gleichzeitig als Kathode. Er trägt zu diesem Zwecke an seinem oberen Ende eine Kupferlasche (b), welche mit einer Klemmschraube versehen ist. An dem Laschenende sind außerdem zwei Bohrungen (c) angebracht. In diese Bohrungen (c) kann eine aus Messingdraht hergestellte Handhabe angehängt werden, welche es gestattet, den im gefüllten Zustande schweren Tiegel leicht aus seinem Heizmantel herauszuhoben. Dieser Heizmantel ist ein unten flach geschlossener Zylinder (d) aus 2 mm starkem Kupfer, auf den eine Heizung aus Nickelchromband unter Zwischenlage von Asbestpapier als Isolation in engen Windungen aufgewickelt ist. Der Heizmantel ist 20 cm tief und so weit, daß der Graphittiegel gerade gut hineinpaßt. Als Stromzuführung zur Heizung dient Nickeldraht, als Wärme-Isolation eine etwa 3 cm starke Schicht aus Schamottekörnern, als äußere Hülle ein Weißblechmantel. Die Heizung ist so konstruiert, daß sie bei 110 Volt maximal 5 Amp. verbraucht. Während der eigentlichen Elektrolyse wird dieser Strom durch vorgesetzte Widerstände auf 3.2–3.4 Amp. ermäßigt. (Länge des Nickelchrombandes 6.2 m, Windungszahl 20, Querschnitt des Bandes 1.6×0.15 mm.)

Die Anode (e,²) besteht ebenfalls aus Acheson-Graphit. Ihre Gesamtlänge beträgt 23 cm. Der ursprünglich 3 cm starke Stab behält diesen Durchmesser nur an seinem unteren Ende auf eine Länge von etwa 6 cm, von da ab verjüngt er sich langsam und geht in einen Zylinder von 20 mm Durchmesser über. Zur Vergrößerung der Oberfläche sind in den dicken Teil der Anode 6 vertikale Rillen von 8 mm Tiefe und 5 mm Breite eingefräst. Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Kupferdiaphragma getrennt. Das Diaphragma besteht aus einem nahtlosen Kupferrohr von 46 mm lichter Weite und 1.5–2 mm Wandstärke. Es ist oben durch eine Kupferplatte von 10 mm Stärke, welche hart eingelötet ist, verschlossen und ragt, vom Tiegelrand aus gemessen, 100 mm in den Tiegel hinein und ebenso viel über ihn hinaus. Zur Verringerung des inneren Widerstandes ist das untere Ende des Diaphragmas besonders ausgebildet.

An das untere Ende des zylindrischen Teiles schließt sich eine Anordnung von Kupferringen (f) an. Diese Kupferringe haben die Form des Mantels eines kurzen abgestumpfen Kegels. Sie sind so gestellt, daß der

¹) Anstelle von Acheson-Graphit kann auch mit ebenso gutem Erfolge Graphit von Gebr. Siemens in Lichtenberg verwendet werden.

²) In der Figur ist die Anode in Aufsicht ohne Schraffur gezeichnet.



obere kleine Durchmesser stets etwas innerhalb des Hohlraumes des über ihm befindlichen Kegelstumpfes steht. Die Ringe sind aus 1–1.5 mm starkem Kupferblech genietet und an 3 Stellen jeweils mit dem darüber befindlichen durch ein schmales angenietetes Kupferband verbunden. Im ganzen sind 4 solche Ringe und ein entgegengesetzt gestellter etwas breiter und flacher gebauter (g) vorhanden, die eine Gesamthöhe von 70 mm ausmachen. Vom untersten Ring gehen 3 schmale Kupferbänder aus, welche das horizontal gelagerte Kupferblech (h) tragen, dessen Durchmesser 70 mm beträgt. Der Abstand dieses Kupferbleches von dem unteren Ende der Anode beträgt ca. 1.5 cm; der Abstand vom Tiegelboden 2 cm. Die gesamte zuletzt beschriebene Anordnung hat den Zweck, unter möglichster Herabsetzung des inneren elektrischen Widerstandes die Vereinigung des an der Kathode, namentlich des an ihrem Boden entwickelten Wasserstoffes, mit dem anodisch entwickelten Fluor zu verhindern.

Die Befestigung der Kupferringe an dem zylindrischen Teil des Diaphragmas erfolgt durch einen kleinen Bajonettverschluß. Zu dem Zweck ist der oberste der 5 Ringe an seinem engen Durchmesser zylindrisch aufgetrieben, so daß dieser zylindrischer Teil in den oberen Diaphragma-Zylinder eingreift. Das Diaphragma wird in seiner Lage durch einen Deckel gehalten, der in unseren ersten Versuchen aus starkem Vulkanfiber gedreht war. Ein solcher Deckel hält nur wenige Tage die erforderlichen Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Flußsäure, aus, und wir sind daher dazu übergegangen, einen Deckel aus Graphit zu benutzen, der durch dazwischengelegte leicht ersetzbare Vulkanfiber resp. Asbestringe vom Diaphragma sowohl als auch von dem als Kathode dienenden Graphittiegel isoliert wird. Zwischen Tiegel und Deckel bewirkt man die Isolation zweckmäßig durch einige, z. B. 3, zwischengeklemmte Stückchen Fiber. Der kathodisch entwickelte Wasserstoff entweicht dann aus dem zwischen Tiegel und Deckel befindlichen Spalt, und man benötigt kein besonderes Ableitungsrohr.

Die Befestigung des Diaphragmas selbst an dem Deckel geschieht mit Hilfe eines außen an das Diaphragma hart angelöteten Kupferringes (i), und eines losen Ringes (k), der ebenfalls aus Kupfer oder Messing besteht. Am losen Ring ist die kupferne Thermometerhülse (l) befestigt. Der Graphitdeckel wird durch drei Schrauben und Muttern zwischen den Kupferplatten unbeweglich eingespannt, vorher aber sorgfältig durch zwischengelegtes Asbestpapier oder dünnes Fiber vom Diaphragma und den Platten isoliert. Die Bohrungen für die Schrauben und das Thermometerrohr sind so weit zu wählen, daß Kontakt vermieden wird. Eine Lage gewöhnlichen dünnen Seidenpapiers, das ruhig im Apparat verbleiben kann und auf die verschiedenen zu isolierenden Kupferteile geklebt wird, erleichtert das Zusammenbauen sehr. Um die Asbestschicht, welche sich zwischen der unteren Kupferplatte und dem Graphitdeckel befindet, gegen Flußsäure zu schützen, verschließt man den Spalt zwischen Kupferplatte und Deckel mit Mennige-Glycerin-Kitt. Das mit der Zeit entstehende Bleifluorid bildet dann einen recht guten Schutz.

Besondere Schwierigkeiten macht eine fluordichte isolierte Stromzuführung für die Anode. Nach einer Reihe von Versuchen ist es uns gegückt, eine einfache und sichere Lösung zu finden. Ein 23–24 mm starkes, 12 cm langes Stück Rundkupfer (m) wird zunächst auf eine Länge von 5 cm bis auf eine Stärke von 6 mm abgedreht und mit Gewinde versehen. Auf der entgegengesetzten Seite wird das Rundkupferstück 5 cm tief zu einer Weite von 20 mm zylindrisch ausgedreht, außen schwach konisch abgedreht und schließlich geschlitzt. Dieses Kupferstück (m) wird auf die Anode aufgeschoben und durch einen Spannring (s) unbeweglich befestigt. Das Diaphragma selbst enthält eine zentrale Bohrung an der oberen Deckplatte von 8 mm und außerdem eine periphere Bohrung von 10 mm lichter Weite. Diese letztere Öffnung wird mit Gewinde versehen; in ihr wird das Ableitungsrohr für das Fluor mit Mennige-Glycerin-Kitt gasdicht befestigt. Um nun die Anode selbst gasdicht und isoliert einzusetzen, wird folgendermaßen verfahren:

Ein Flußspatblättchen (n) von etwa 3–5 mm Dicke wird durch Beschleifung auf einer Sandsteinplatte von kleinen Unebenheiten befreit. Mit

Hilfe eines schnell rotierenden Kupferrohres von 7 mm Außendurchmesser durchbohrt man dieses Blättchen, wobei mit Wasser befeuchteter Schmirgel als Schleifmaterial dient. Diese Arbeit geht leicht, wenn das Rohr sehr rasch rotiert und nur sehr gelinder Druck angewendet wird. Das Flußspatblättchen, welches zweckmäßig einen nicht viel größeren Durchmesser als 2 cm hat, wird mit Hilfe einer dünnen Schicht Mennige-Glycerin-Kitt auf das obere Ende der Anode aufgekittet. Man bringt darin auch auf die obere Seite des Flußspatblättchens eine Schicht Mennige-Glycerin-Kitt und setzt die Anode in das Diaphragma ein. Der Kitt tritt bei kräftigem Andrücken durch den ringförmigen Spalt, der zwischen dem Kupferstift und dem Diaphragma bleibt, heraus. Man zentriert sorgfältig, so daß eine Berührung des Diaphragmas mit der Stromzuführung für die Anode vermieden wird, und läßt erhärteten. Ist die Lage der Anode im Diaphragma so fixiert, dann trägt man auf der Außenseite des Diaphragmas eine dicke Schicht, ca. 2 mm, Mennige-Glycerin-Kitt (o) auf, legt über diese ein Vulkanfiberscheibchen (p) und befestigt das Ganze durch Aufziehen der Messing- oder Kupfermutter (p). Eine bewegliche Mutter (r) dient zur Befestigung des Leitungsrahtes.

Als Elektrolyt benutzten wir gleich Argo, Mathers, Humiston und Anderson Kaliumbifluorid, welches bei 240° eine klare, dünnflüssige Schmelze gibt. Durch Moissans Versuche angeregt, versuchten wir einige Zusätze zum Kaliumbifluorid, um dessen Schmelzpunkt herunterzudrücken. Im Interesse einer möglichst geringen Materialabnutzung suchten wir nach einem Gemisch mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt und geringer Flußsäure-Abspaltung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus.

Wir bedienten uns bei unseren Versuchen gut getrockneter technisch zugänglicher Salze, bestimmten den Erstarrungspunkt nach der Haltepunktmetode und erhitzten zur Bestimmung des Flußsäure-Verlustes 1 Stde. möglichst gleichmäßig alle Präparate auf 240° im Thermostaten. Die erhaltenen Zahlen für den Flußsäure-Verlust sind Vergleichswerte und gelten nur für die angewandte Anordnung.

Gemisch	Schmelzpunkt	Verlustprozent
		HF
KHF ₂	227°	1.077 %
KHF ₂ mit 5 % NaF	226°	2.00 "
KHF ₂ » 10 » NaF	225.5°*)	2.10 "
KHF ₂ » 20 » NaF	225°*)	3.3 "
KHF ₂ » 5 » NaHF ₂	217.5°	1.32 "
KHF ₂ » 10 » NaHF ₂	213°	2.20 "
KHF ₂ » 20 » NaHF ₂	175.5°*)	4.77 "
KHF ₂ » 5 » PbF ₂	220.5°	2.22 "
KHF ₂ » 10 » PbF ₂	221.5°*)	6.16 "
KHF ₂ » 20 » PbF ₂	221°*)	8.80 "
KHF ₂ » 10 » SrF ₂	228°*)	Keine klare Schmelze.

Die mit *) bezeichneten Gemische liefern bei der angegebenen Temperatur ein Eutektikum mit ausgeschiedenem festen Salz an den Tiegelrändern. Auf Grund dieser Untersuchungen benutzten wir KHF₂ ohne Zusätze.

Der Tiegel wird mit 1400 g des nicht besonders getrockneten Kaliumbifluorids beschickt. Bei vorsichtigem Erhitzen dauert es etwa 3 Stdn., bis das Salz vollkommen klar geschmolzen ist. Ein langsames Erhitzen ist notwendig, um partielle Überhitzen zu vermeiden, wodurch große Flüssäureverluste bedingt würden. Übersteigt die Temperatur des Bades 250° nicht, so sind die Verluste an Flüssäure außerordentlich gering und geben zu irgendwelcher Belästigung keine Veranlassung. Wie schon Argo, Mathers, Humiston und Anderson beobachtet haben, hält das Kaliumbifluorid auch bei 240° noch hartnäckig Spuren Wasser zurück, die zweckmäßig durch Elektrolyse mit geringer Stromstärke entfernt werden. Versucht man gleich mit großer Stromstärke zu elektrolysieren, so tritt augenblicklich Polarisation ein. Zweckmäßig beginnt man bei der Elektrolyse mit 4—6 Volt und 2—3 Amp. Nach 1/2 Stde. ungefähr ist das vorhandene Wasser zersetzt, wenn nicht durch ungewöhnliche Umstände, z. B. Auswaschen des Tiegels mit Wasser oder auch Reinigen der Anode resp. des Diaphragmas, besonders große Mengen Wasser vorhanden sind. Es kommt dann vor, daß man erst nach 2—3 Stdn. mit der eigentlichen Elektrolyse beginnen kann. Bei 14—16 Volt nimmt der Apparat 9—11 Amp. auf. Es dürfte diese Stromstärke für den Apparat die günstigste sein. Man kann vorübergehend allerdings ihm viel mehr zumuten; so nimmt er bei 20—22 Volt 14 Amp. auf, beginnt aber hierbei schon etwas unruhig zu arbeiten. Im letzteren Falle erzeugt der durch den Elektrolyten fließende Strom schon ganz beträchtliche Wärme, und man muß die dem Heizbade zugeführte Energie verringern, wenn man verhindern will, daß der Elektrolyt unzulässig hohe Temperatur annimmt. Wir haben normalerweise bei 240° gearbeitet.

Ist der Elektrolyt etwas weit verbraucht, so muß eine geringe Steigerung der Temperatur einsetzen, doch ist es zweckmäßig, nicht viel weiter als auf 270° zu erhitzen. Wird das Bad schwer flüssig, so werden durch die aufsteigenden Gasbläschen leicht erstarrende Kugelchen geschmolzenen Salzes emporgerissen und führen gelegentlich zur Verstopfung des Ableitungsrohres. Die Folge ist Überdruck im Anodenraum, Eindringen des Fluors in den Kathodenraum und das Auftreten von Explosionen. Stärkere Stromschwankungen zeigen in der Regel eine solche Verstopfung des Ableitungsrohres an. Wir haben den Apparat allerdings sehr lange in Betrieb gehabt, bis diese Verstopfungen störend wurden. Der Schaden läßt sich übrigens leicht

beheben. Anode und Tiegel gestatten es, ohne Gefahr für ihre Haltbarkeit, sie mit Wasser auszulaugen.

Wir sind im übrigen damit beschäftigt, ein Mittel zu finden, das die Verstopfung des Gasableitungsrohres verhindert, wonach wir auch erst imstande sind, genau anzugeben, wieviel Amp.-Stdn. durch den Apparat hindurchgeschickt werden können, ehe eine Erneuerung resp. Regeneration des Elektrolyten notwendig ist.

Ist der Versuch beendet, und will man die Elektrolyse unterbrechen, so stellt man den Elektrolysierstrom ab, läßt aber noch kurze Zeit die Heizung in Betrieb. Man hebt den Deckel des Apparates etwas an und wartet genügend lange, bis der Wasserstoff vollständig aus dem Kathodenraum verschwunden ist. Erst dann hebt man Anode und Diaphragma aus dem Bade. Vergißt man den Wasserstoff zu entfernen, so geben die geringen, im Kathodenraum noch vorhandenen Reste mit dem Fluor Veranlassung zu recht heftigen Explosionen. Hierdurch wird leicht das sehr heiße geschmolzene Kaliumbifluorid verspritzt und kann zu recht unangenehmen, schwerheilenden Verletzungen führen.

Soll am andern Tage weitergearbeitet werden, so kann man, ohne große Verluste an HF befürchten zu müssen, die Heizung mit der einmal ausprobierten Stromstärke in Betrieb lassen und kann dann sofort weiterarbeiten. Muß eine längere Arbeitspause eintreten, so darf unter keinen Umständen der Schmelzfluß in dem Graphittiegel gelassen werden. Beim Erstarren zerdrückt sonst das Kaliumbifluorid den Tiegel. Man gießt sofort nach Beendigung des Versuches den Tiegelinhalt in einen mit Wasser gekühlten großen Kupfertiegel, in welchem er erstarrt. Am Boden hat sich unter Umständen eine zähflüssige Masse gebildet, die man vom übrigen trennt. Sie enthält im wesentlichen normales Kaliumfluorid und etwas Kupferfluorid. Ein so vorsichtig behandelter Graphittiegel, der von Zeit zu Zeit zur Entfernung des etwa fest angesetzten Kaliumfluorids ausgewaschen wird, hat eine fast unbegrenzte Lebensdauer.

Über die Reinheit des entstehenden Fluors können wir etwa Folgendes sagen. Der Gehalt an Flußsäure ist sehr gering und kann durch ein vorgelegtes Rohr mit Natriumfluorid ganz zum Verschwinden gebracht werden. Zu Beginn der Elektrolyse enthält das Fluor eine ziemliche Menge Ozon, die aber nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. nahezu vollständig zum Verschwinden kommt. Es war zu vermuten, wie das auch von anderer Seite¹⁾ schon ausgesprochen worden ist, daß das Fluor Kohlenstoffverbindungen in mehr oder minder großer Menge enthalten würde. Von vornherein war es nämlich nicht sicher, daß

¹⁾ O. Ruff, l. c., S. 70.

Graphit gegen nascierendes Fluor beständig sein würde. Wir haben nach dem Vorgang von Moissan¹⁾) das Gas über ein auf Dunkelrot-glut erhitzen Gemisch von Kupferoxyd und Bleioxyd geleitet. Hierbei werden die Kohlenstoffverbindungen zu Kohlensäure verbrannt, während das Fluor gebunden wird. Um eventuell gebildetes Wasser zurückzuhalten, schalteten wir hinter das Kupferoxyd-Bleioxyd-Rohr ein Chlorcalcium-Rohr ein. Die qualitative Prüfung mit Barytwasser ergab nach 20 Min. langem Durchleiten des Gasstromes eine schwache Trübung, die beim Ansäuern mit Essigsäure nicht vollständig verschwand. Die quantitativen Untersuchungen ergaben einen Gehalt von 0.2 und 0.17% an Kohlenstoff-Fluorid; berechnet auf Tetrafluorid. Die Werte sind vermutlich noch zu hoch, da allem Anschein nach bei geringen Unregelmäßigkeiten in der Elektrolyse durch Stoßwirkung Spuren Fluor die Absorptionsrohre passierten und die Resultate fälschten²⁾). Die beim qualitativen Versuch zurückbleibende Trübung nach dem Ansäuern mit Essigsäure deutet ja ebenfalls auf einen Gehalt an Fluor hin.

Das Fluor ist nach diesen Untersuchungen praktisch frei von Kohlenstoff-Fluoriden.

Zur Bestimmung der Stromausbeute entfernen wir die im Fluor enthaltene Flußsäure durch Überleiten über gekörntes Natriumfluorid. Wir leiteten dann das Gas über erhitzen, fein verteiltes Silicium und fingen das Siliciumfluorid in einem mit befeuchtetem Bimstein gefülltes U-Rohr auf, dem ein Calciumchlorid-Rohr vorgelegt war.

Bei unsren ersten Versuchen erhielten wir bei stoßweiser Fluorentwicklung eine Ausbeute von 0.41 g Fluor pro Amp.-Stde. Spätere genauere Versuche ergaben 0.53 und 0.55 g Fluor für dieselbe Strommenge, während die theoretische Ausbeute 0.709 g betragen würde. Der Apparat leistete damit 68, 75.3 und 77.7% der Theorie. Gegenüber dem Moissanschen Apparat mit maximal 31.5 und normal 20% Stromausbeute stellt dies eine wesentliche Verbesserung dar.

Nach Angaben von Argo, Mathers, Humiston und Anderson erreichten auch diese bei ihrem Apparat durchschnittlich 70% Stromausbeute.

Das Fluor dient bei unseren Versuchen zur Darstellung des seinerzeit von Moisson entdeckten Nitrylluorids, dessen Reaktionen den Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen bilden.

¹⁾ H. Moissan, Sur la préparation et les propriétés du tetrafluorure de carbone, C. r. 110, 951 [1890].

²⁾ Während der Drucklegung mit Graphitanoden anderer Herkunft (Siemens) angestellte Versuche ergaben einen etwas höheren Gehalt an Kohlenstoff-Fluoriden. Als CF_4 berechnet, betrug die Verunreinigung 1.5 Gew.-Proz. oder 0.7 Vol.-Proz.