

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung: *Helv.* **44**, 2204 (1961).
 [2] H. STENZL, A. STAUB, CH. SIMON & W. BAUMANN, *Helv.* **33**, 1183 (1950).
 [3] W. LOOP & E. LUEHRS, *Liebigs Ann. Chem.* **580**, 225 (1953); NORDMARK-WERKE, Franz. P. 886009, DBP. 1003737, USP. 2809966.
 [4] CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, DBP. 1008299.
 [5] J. R. GEIGY A.G., *Brit. P.* 563279.
 [6] M. A. MCGEE, H. D. MURDOCH, G. T. NEWBOLD, J. REDPATH & F. S. SPRING, *J. chem. Soc.* **1960**, 1989.
 [7] A. MICHAELIS & H. ROEHMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 3003 (1898).
 [8] A. MICHAELIS & E. KIRSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 3603 (1913).
 [9] S. VEIBEL, S. LINHOLTER & P. SØRENSEN, *Acta chem. scand.* **12**, 1359 (1959).
 [10] J. BÜCHI, J. AMMANN, R. LIEBERHERR & E. EICHENBERGER, *Helv.* **36**, 75 (1953); COMMISSIONARIA FARMACEUTICA MILANESE, *Brit. P.* 839057.
 [11] KNOLL A.G., DBP. 927991; ISTITUTO GALENICO e CHIMICO BIOLOGICO A. GENTILINI, Pisa, S. p. A. Ital. P. 602427.
 [12] E. ZIEGLER & E. NOELKEN, *Mh. Chem.* **92**, 1184 (1961).
 [13] W. SIMON, *Helv.* **47**, 1835 (1958).
 [14] W. SIMON, G. H. LYSSY, A. MÖRIKHOFER & E. HEILBRONNER, *Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser*, Juris Verlag, Zürich 1959.
 [15] K. BUCHER, *Helv. physiol. pharmacol. Acta* **17**, 329 (1959): «Alteration der Nageätigkeit von Meerschweinchen durch artifizielle Peritonitis.»
 [16] HACO A.G., USA Pat. 3087933, Priorität Schweiz 22. 1. 1960; *Chem. Abstr.* **59**, 6414 (1963).

16. Eine 20-Ampère-Fluorzelle und eine Fluorapparat

von Ernst Schumacher und Manfred Schaefer

(20. XI. 63)

Elektrolytische Laborzellen für präparative Arbeiten mit Fluor sind vielfach beschrieben worden¹⁾. Im folgenden wird über den Aufbau einer selbstentwickelten Zelle berichtet, welche zuverlässig mit 20 Ampère betrieben werden kann, 14 g F₂/Std. liefert und zusammen mit einer Fluorapparat den Ansprüchen einer verfeinerten präparativen Technik entspricht²⁾.

Der Einsatz von komprimiertem Fluor aus Metallzylindern ist in Ländern mit Fluorindustrie üblich. Für die Einführung von Anfängern in die Handhabung des Fluors bietet jedoch die Herstellung der benötigten Menge unmittelbar vor den präparativen Experimenten viele Vorteile und bedeutend weniger Risiko. Ferner erlaubt die bekannte Stromausbeute das Fluor auf einfachste Weise zu dosieren. Die Zelle wird auf Betriebstemperatur gehalten und ist nach Betätigen eines Schalters jederzeit bereit, Fluor von Atmosphärendruck zu liefern.

1. Die Fluorzelle. - 1) *Konstruktion*: Es handelt sich um eine Mitteltemperaturzelle mit dem Elektrolyten {KF + ca. 2 HF}, Kohle-Anode und Monel-Kathode, ohne Diaphragma dazwischen. Einzelheiten gehen aus Fig. 1 hervor.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 150.

²⁾ Detaillierte Werkstattzeichnungen. Maßstab 1:1, stehen Interessenten zur Verfügung.

Der Zellentopf (2), aus mildem Stahl hart verlötet, ist in das Ölbad (1) eingesetzt, welches auf einer mit Energieregler versehenen Heizplatte steht. Das gesamte Zellsystem ist am Moneldeckel (3) befestigt, welcher mit einer Teflondichtung auf den Topf (2) geschraubt wird. Die Anode (4) besteht aus poröser Sinterkohle und wurde uns freundlicherweise durch Herrn Dr. R. H. GILLETTE von der UNION CARBIDE INTERNATIONAL Co. überlassen (grade YBD). Sie wurde von uns zylindrisch gedreht und oben mit einem groben Gewinde versehen, über das die Monel-

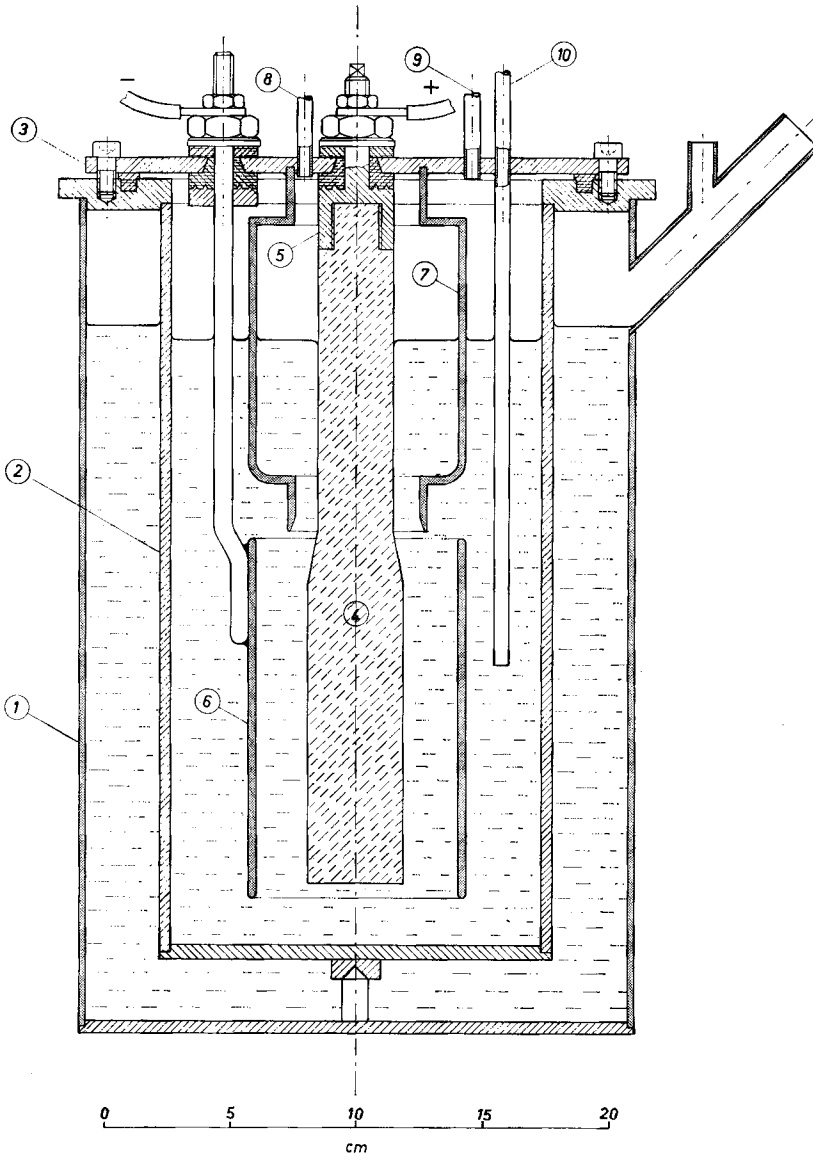


Fig. 1. Schnittzeichnung der Fluorzelle

- (1) Ölbad; (2) Elektrolyttopf; (3) Moneldeckel mit Kohleanode (4); Anodenanschlußstück (5); Monelkathode (6); Anodenraum (7); F_2 -Auslass (8); H_2 -Auslass (9); HF-Speisung (10)

Anodenzuführung (5) geschraubt wird. Letztere wird mit einer konischen Teflondichtung am Deckel (3) isoliert und gasdicht festgeschraubt. Die Befestigung der Monelkathode (6) ist analog ausgeführt. Der Anode-Kathode-Abstand beträgt 20 mm. Ein Diaphragma erübrigt sich nach den schönen Untersuchungen von RUDGE[2], da das Fluor nach geeigneter Vorbehandlung der Anode vor allem durch das Innere der Sinterkohle nach oben steigt und sich eventuelle Blasen wegen der hohen Grenzflächenspannung des Elektrolyten an der Kohle als flache Linsen der Anodenoberfläche entlang bewegen. Im Anodenraum (7) (aus Monel mit Argonarc geschweisst) sammelt sich Fluor an, welches durch das Kupferrohr (8) entweichen kann. Der entsprechende Auslass für Wasserstoff (9) und das Einleiterrohr für wasserfreien Fluorwasserstoff (10) ergänzen die Einrichtungen. Eine Thermometertasche im Zellenteil, eine Elektrolytniveau-Anzeigeeinrichtung und ein mit dünner Teflonfolie bespanntes Sicherheitsfenster sind nicht eingezeichnet.

12) *Betriebsweise*: Der *Elektrolyt* wird durch chargenweises Nachdrücken von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf einer Zusammensetzung von $\{KF + 1,8-2,2 HF\}$ gehalten. Die *Betriebstemperatur* beträgt 100–120°C, im Mittel 105°, bei längerer F_2 -Produktion bei 20 A bis gegen 120°. Fig. 2 zeigt die *Strom-Spannungskurve*, woraus zu ersehen ist, dass der Strom ohne weiteres über 20 A gesteigert werden kann.

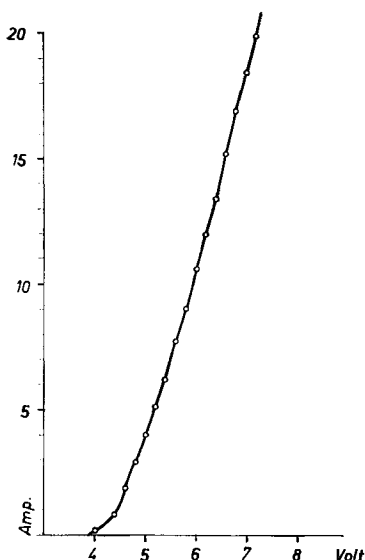


Fig. 2. *Strom-Spannungskurve der Zelle; Betriebstemperatur 105°C; Elektrolyt $\{KF + 1,9 HF\}$*

Über die *Anodenpolarisation* bei Kohle-Elektroden besteht ein umfangreiches Schrifttum. Die früher oft empfohlenen Graphitelektroden zeigen sehr starke Polarisation, so dass sie nur mit einer kleinen Stromdichte dauernd belastet werden können (nach unseren Erfahrungen $< 0,02 [A \text{ cm}^{-2}]$). RUDGE[3] nennt einige Gründe für diese Erscheinung, die bei porösen Sinterkohleelektroden fehlen soll. Jedoch polarisieren sich auch neue Sinterkohleanoden nach wenigen Minuten. Wir haben eine einfache Vorbehandlung der Anoden gefunden, welche die Polarisation endgültig aufhebt. Eine neue Anode zeigt zuerst eine normale Strom-Spannungskurve, ähnlich Fig. 2. Nach einigen Minuten sinkt der Strom bei z. B. 7 V Zellenspannung jedoch auf $< 1A$, steigt bei Erhöhung auf 10 V an, um kurze Zeit später wieder abzufallen. Dieses Ver-

halten lässt sich wiederholen, bis schliesslich 25 V erreicht werden. Wir halten die Anode etwa 10 min bei dieser hohen Spannung (Strom dauernd < 1 A). Offenbar wird dadurch die Kohleoberfläche verändert (z. B. Bildung oder Abbau einer $(CF)_x$ -Schicht), und der in die Poren eingedrungene Elektrolyt wandert aus der Anode heraus. Wenn jetzt die Spannung aufgehoben und die Strom-Spannungscharakteristik erneut von 0 Volt an aufgenommen wird, entsteht die Kurve Fig. 2, die sich nunmehr auch bei langer F_2 -Produktion und beliebigen Unterbrüchen reproduzieren lässt, ohne dass Polarisationsphänomene erneut auftreten. Solange Polarisation beobachtet wird, entstehen übrigens auch immer wieder kleine Explosionen durch das Eindringen einzelner F_2 -Blasen in den Kathodenraum. Ausserdem ist die Stromausbeute wegen Vereinigung von H_2 mit F_2 im Elektrolyt zwischen den Elektroden schlecht. Nach der eben angegebenen Vorbehandlung beträgt die Stromausbeute bei 20 A 98%.

Das verwendete Stromspeisegerät besteht primärseitig aus einem Regeltransformator, welcher einen Transformator 220 V/25 V speist. Der Gleichrichter enthält eine Selenplatten-Brücke AEG mit nachgeschalteter C-Filterkette (500 μ F), Volt- und Ampèremeter. Für die Vorbehandlung der Anoden kann ein PHILIPS-Akku-Ladegerät angeschaltet werden.

13) Anschluss an die Fluorapparatur: Siehe Fig. 3.

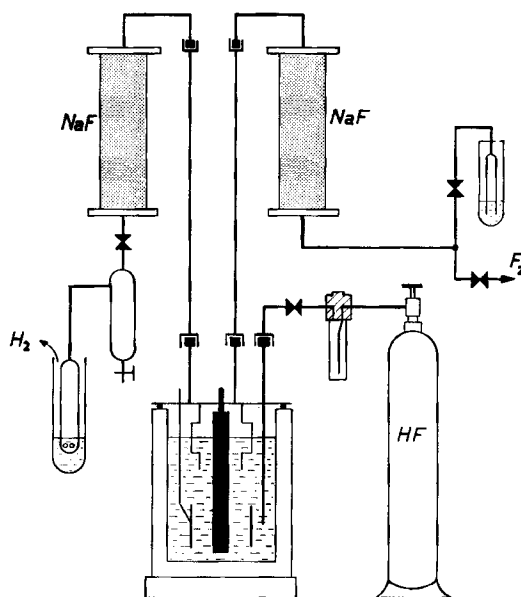


Fig. 3. Schema des Anschlusses der F_2 -Zelle an HF-Speisung und Fluorapparatur; Beschreibung im Text

Die Elektrolysegase strömen je durch zylindrische, aus Monel gefertigte HF-Absorber, welche mit erbsengrossen Stücken aus geschmolzenem NaF gefüllt sind. Der H_2 entweicht durch einen Blasenähler, dessen hydrostatischer Druck in engen Grenzen variiert werden kann. Für die Druckanzeige im F_2 -Auslass dient ein mit Florube gefülltes Manometer, das auch als Über- oder Unterdruck-Sicherheitsventil wirkt und verhindert, dass die Anoden- und Kathodenräume in der Zelle kommunizieren können. Für den HF-Nachschub muss der HF-Tank bei niedriger Raum-

temperatur geheizt werden (Sdp. 19°), oder HF wird in der anschliessenden Kühlfalle auskondensiert und von da chargenweise in die Zelle gedrückt.

Die *Reinigung des F₂* erfolgt im Teil unten links der Fluorapparatur, Fig. 4.

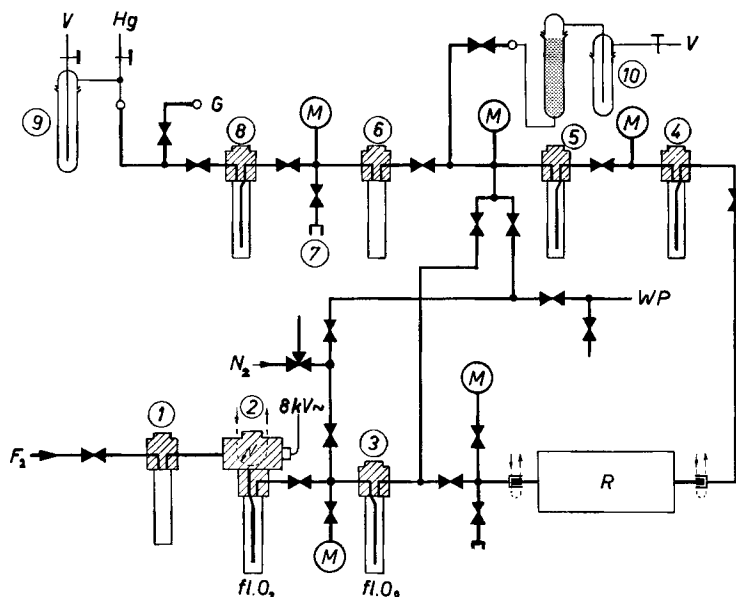


Fig. 4. Fluorapparatur, Metallteil

Baumaterialien: Kupferleitungen, Teflonkühlfallen mit Kupferblock, Metallhähne mit Kel-F-Sitz, Nickelmembran-Manometer. Reaktor R je nach Zweck speziell gebaut.

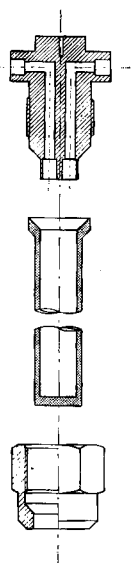
F₂ kann im ersten Kühlfinger aus Teflon mit flüssigem Stickstoff kondensiert werden und strömt dann durch eine Funkenstrecke in einem Monelblock, wodurch spurenweise vorhandener Sauerstoff als O₂F₂ in der nachfolgenden Teflonfalle in flüssigem Sauerstoff ausgefroren wird. Dabei entfernt man auch den noch verbleibenden HF-Partialdruck. Sicherheitshalber wird noch eine zweite Kühlfalle in fl. O₂ nachgeschaltet. Diese Einrichtungen genügen bei einem Durchsatz von max. 150 ml/min F₂ von Barometerdruck und Raumtemperatur (entspricht 20 A).

Nach dieser Behandlung beträgt die Gasreinheit 97,7% F₂³⁾. Das nach Absorption mit Hg verbleibende Restgas enthält nach massenspektrometrischer Analyse noch CF₄ und Spuren von O₂ und N₂.

2. Die Fluorapparatur. - 21) Metallapparatur: Siehe Fig. 4.

Es werden 6 × 4 mm Kupferleitungen verwendet, die mit handelsüblichen Kupplungsstücken und Silberlot vakuumdicht verlötet werden. Als *Hähne* dienen für Beanspruchung bei Raumtemperatur HOKE M 482 Valves mit Kel-F-Packungen und Sitz, für Temperaturen bis zu Rotglut Nickeldiaphragma-Ventile HOKE 413. Die *Kühlfallen* bestehen aus einem Kupferblock, der unten konisch angedreht ist. An diese Dichtungsstelle werden die Teflonkühlfinger mit einer Messing-Mutter gezogen, vgl. Fig. 5. Mit Hilfe einer Taschenlampe kann man den Inhalt der Kühlfallen leicht erkennen. Wir ziehen kristallisiertes Teflon dem durchsichtigeren abgeschreckten Tefloglas vor, da letzteres nach mehreren Thermozyklen zwischen fl. Luft und Raumtemperatur oft Spannungsrisse ausbildet. Die Sichtbarkeit in Kel-F (Chlor-trifluor-polyäthylen) ist nicht wesentlich besser als in Teflon. Für die *Druckmessung* zwischen Atmosphärendruck und

Vakuum werden Monelmembran-Manometer verwendet (geliefert von MANOMETER A.G., Andreasstrasse 19, Zürich). Die druckempfindliche Membran wird durch eine Teflonfolie am Monelanschlussflansch abgedichtet. Der obere Teil der Manometer enthält Öl als Drucküberträger. Alle Manometer sind gegen ein Hg-Manometer geeicht.



Die Fluorapparatur, Fig. 4, wird folgendermassen verwendet: Das gereinigte F_2 aus der fl.- O_2 -Kühlfalle kann, wenn nötig, mit N_2 verdünnt werden und strömt dann in den Reaktor R. Dieser wird mit kühlbaren Verschraubungen und Teflondichtungen in die Apparatur eingesetzt und erhält je nach der präparativen Aufgabe eine Reihe verschiedener Ausführungsformen. Im einfachsten Fall ist der Reaktor ein mit Argonarc geschweisster Monel-Röhrenofen mit Golddichtungen. Weitere Reaktoren werden wir bei nachfolgenden Publikationen beschreiben. Die Fluorierungsprodukte friert man in Kühlfalle (4) aus. Der Fluorstrom kann nach Kühlfalle (5) durch die Wasserstrahlpumpe WP fortgepumpt werden. Für die Aufarbeitung des Präparats dienen die Fallen (4), (5), (6), zwischen denen fraktioniert, destilliert oder sublimiert wird. Bei Verschraubung (7) kann z. B. eine Infrarotzelle oder eine Nickel- bzw. Monel-

Fig. 5. Teflonkühlfalle; oben Kupferblock, daran unten Teflonfinger mit Mutter, vakuumdicht verschraubt

Ampulle zur Entnahme angeschlossen werden. Fluorierungsprodukte, welche Glas nicht angreifen, führt man über Kühlfalle (8) und Kupfer-Glas-Einschmelzung in die Glasapparatur bei G, vgl. 22). Nach der Glaskühlfalle (9) folgt der Anschluss an die Hochvakuumapparatur. Nichtkondensierbare, evtl. noch etwas F_2 enthaltende Gase können nach Falle (5) über einen {KBr}-Turm und Kühlfalle (10) (zum Ausfrieren von Br_2) evakuiert werden. Eine Querverbindung zwischen Kühlfalle (3) und (5) sowie eine Verschraubung vor dem Reaktor R ermöglichen Manipulationen, wie etwa Fluorierung im geschlossenen Kreislauf, Einführen eines weiteren gasförmigen Edukts u. a. m., welche die Apparatur vielseitig verwendbar machen.

22) *Glasapparatur.* – Die Glasapparatur A besteht aus Teilen, in denen Reaktionen zwischen Stoffen und Aufarbeitungen von Reaktionsprodukten ausgeführt werden können, welche Hahnfett und Quecksilber angreifen. Die Apparatur B enthält eine kleine Tieftemperatur-Rektifikationskolonne mit Fraktionensammler und Tripelpunkts-Messdewar sowie eine Reihe von Kühlfällen zur Aufarbeitung. Es werden normale gefettete Vakuumhähne und Hg-Manometer verwendet. – Da die Details dieser Glasapparaturen der allgemeinen präparativen Vakuumtechnik entsprechen, wird hier auf eine genauere Beschreibung verzichtet.

23) *Allgemeines.* Fluorzelle, HF-Tank, Metall-, Glas- und Hochvakuum-Apparaturen sind in einer speziell gebauten, gut belüfteten Hochkapelle untergebracht. Die Fluorzelle kann von aussen kontrolliert werden.

³⁾ Stromausbeute und Gasreinheit wurden nach einer von uns modifizierten Methode von W. T. MILLER JR. & L. A. BIGELOW [4] bestimmt.

Bei dieser Arbeit wurden wir anfänglich durch einen Einrichtungskredit des Regierungsrates des Kantons Zürich, später durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFTEN DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) unterstützt. Wasserfreien Fluorwasserstoff überliessen uns freundlicherweise die BAYER-Werke in Leverkusen. Für die Anodenkohle danken wir Herrn Dr. R. H. GILLETTE, Direktor der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES S.A., Bruxelles.

SUMMARY

An electrolytic laboratory-fluorine cell working continuously with 20 A and a preparative fluorine line are described. A simple procedure prevents sintered carbon anodes to polarize.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Neuere Literatur*: A. J. RUDGE, *The Manufacture and Use of Fluorine and its Compounds*; Oxford 1962. RUDGE beschreibt eine 10-A-Laborfluorzelle, welche von der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. britischen Hochschulinstituten zur Verfügung gestellt wird (S. 36). Eine Anfrage unsererseits vor drei Jahren blieb unbeantwortet. – Früher beschriebene Zellen zeigen oft die erstaunliche Fähigkeit vieler Experimentatoren, mit wenig tauglichen Werkstoffen und Konstruktionsprinzipien eine F_2 -Produktion zu erhalten. Die Zuverlässigkeit liess dafür oft zu wünschen übrig. Vgl. dazu: A. KLEMENC, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen*, Wien 1948, S. 148ff., 248; G. BRAUER, *Hdb. der Präparativen Anorg. Chemie*, 2. Aufl., S. 142, Stuttgart 1960; G. H. CADY, *Inorg. Synth. I*, 142 (1939).
- [2] A. J. RUDGE, *Chemistry & Ind.* 1949, 247; 1956, 504; *Nature* 165, 224 (1950), und eine Reihe englischer Patente: 642812, 668465, 675209 (Group XXXVI, Class 41).
- [3] *Op. cit.* [1], p. 32ff.; vgl. auch F. FREDENHAGEN, *Z. Elektrochem.* 35, 670 (1929); L. M. DENNIS, J. M. VEEDER & E. GR. ROCHOW, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 3263 (1931).
- [4] W. T. MILLER JR. & L. A. BIGELOW, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1585 (1936).

17. Präparative Darstellung und qualitative Eigenschaften von Xenontetrafluorid

von Ernst Schumacher und Manfred Schaefer

(20. XI. 63)

Im Rahmen eines Forschungsprojektes über Reaktivität und thermodynamische Stabilität isoelektronischer Partikeln interessieren uns die vor einem Jahr entdeckten Edelgasverbindungen. Wir berichten hier über eine Darstellung von XeF_4 , welche diese Substanz in grösseren Mengen und hohem Reinheitsgrad bequem zugänglich macht. Ausserdem teilen wir eine Reihe qualitativer Beobachtungen über chemische Eigenschaften von XeF_4 mit.

1. Darstellung von XeF_4 . – Nach der ersten Arbeit von CLAASSEN, SELIG & MALM [1]¹⁾ und späteren Modifikationen, z. B. von HOLLOWAY & PEACOCK [2], entsteht XeF_4 rein thermisch beim Aufheizen eines Gasgemischs von Xe und überschüssigem F_2 auf etwa 400°. Über die Kinetik der Reaktion ist noch nichts bekannt geworden.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 154.