

RAZISKAVE FOTOKEMIJSKIH REAKCIJ
Z ELEMENTARNIM FLUOROM^{*}

A. Šmalc in K. Lutar

Institut "Jožef Stefan", Univerza Edvarda Kardelja v
Ljubljani, Ljubljana, Jugoslavija

Namen tega članka je podati kratek pregled raziskav fotokemijskih reakcij z elementarnim fluorom v Odseku za kemijo fluora na Institutu "Jožef Stefan", ki predstavljajo del njegove raziskovalne problematike.

Laboratorij je bil ustanovljen leta 1953 z namenom, da bi razvil proizvodnjo elementarnega fluora in kasneje tudi uranovega heksafluorida. Ob tem delu so sodelavci sčasoma obvladali zelo zahtevno eksperimentalno tehniko, ki je potrebna spričo agresivnosti, strupenosti ter občutljivosti samega fluora kot tudi cele vrste njegovih spojin. To je skupini omogočilo, da se je leta 1962, ko je bila odkrita prva prava spojina žlahtnega plina - ksenonov heksafluoroplatinat (1), enakovredno vključila v raziskave na področju kemije žlahtnih plinov. O tem najbolje priča dejstvo, da je skupina še v istem letu kot prva objavila sintezo nove tovrstne spojine - ksenonovega heksafluorida (2).

* Posvečeno spominu na pokojnega prof. Jožeta Slivnika

Že leta 1962 so ameriški raziskovalci poročali o sintezi ksenonovega difluorida, ki so ga pripravili s fotokemijsko reakcijo med elementarnim fluorom in ksenonom (3). Kasneje so bile objavljene še fotokemijske sinteze nekaterih drugih zanimivih spojin, kot sta npr. dioksigenilov heksafluoroarzenat in heksafluoroantimonat $O_2^{+}AsF_6^-$ oziroma $O_2^{+}SbF_6^-$ (4). Na pobudo pokojnega prof. Slivnika so se leta 1972 v laboratoriju začele sistematične raziskave fotokemijskih reakcij z elementarnim fluorom. Spričo sorazmerno nizke disociacijske energije fluora, ki znaša le 159 kJ/mol, in kontinuirnega absorpcijskega spektra z maksimumom pri 290 nm in znatnim deležem absorpcije v vidnem delu spektra je bilo namreč upravičeno pričakovati, da bo na osnovi fotokemijske sinteze mogoče razviti nove preparativne metode za sintezo nekaterih anorganskih fluoridov.

Fotokemijske reakcije, ki smo jih raziskovali v našem laboratoriju, lahko razdelimo na

- fotokemijske sinteze s fluorom v plinastem stanju in
- fotokemijske sinteze v utekočinjenem fluoru.

V okviru tega dela smo za različne namene konstruirali različne fotokemijske reaktorje, ki so bili izdelani bodisi iz stekla, kremena ali pa so bili kovinski (nikljasni ali bakreni) s safirnimi okenci. Za sinteze v utekočinjenem fluoru pa je bil konstruiran poseben nizkotemperaturni fotokemijski reaktor (5). Kot svetlobni izvor je bila v večini primerov uporabljena 400 W srednjetlačna živosrebrna luč, ki seva pretežno v območju 365-366 nm.

Ena prvih fotokemijskih reakcij z elementarnim fluorom v plinastem stanju, ki smo jo podrobnejše raziskali, je bila fotosinteza dioksigenilovega(1+) heksafluoroarzenata O_2AsF_6 v sistemih $O_2-F_2-AsF_5$, OF_2-AsF_5 in $O_2-OF_2-AsF_5$. Spojine dioksigenilovega iona, katerega obstoj je prvi dokazal Bartlett (6), so bile sprva zanimive le s teoretskega stališča, kasneje pa so se pojavile tudi možnosti za njihovo

praktično uporabo. Te spojine so namreč močni oksidanti, ki npr. oksidirajo brom do tribromovega kationa Br_3^+ (7), fluorožveplovo kislino do peroksodisulfurilovega difluorida (8) itd. Največji potencialni praktični pomen pa imajo te spojine za t.i. solidifikacijo plinastih radioaktivnih odpadkov, kakršen je npr. ^{133}Xe , ki nastaja kot razcepni produkt v jedrskeih reaktorjih. Radioaktivni ksenon namreč reagira z dioksigenilovim fluorantimonatom in se veže kot trdni ksenonov fluoroantimonat. Le-ta pa je neprimerno manj zahteven za dolgotrajno skladiščenje ("hlajenje") kot pa plinasti ksenon (9).

Pri raziskavi fotosinteze dioksigenilovega heksafluoroarzenata smo ugotovili, da poteka najugodneje v sistemu $\text{O}_2\text{-F}_2\text{-AsF}_5$ pri molskem razmerju 1:1,5-1:1, pri čemer se dobljeni rezultati skladajo s predpostavljenim reakcijskim mehanizmom, ki vključuje nastanek O_2F radikalov (10).

Posebno sistematično pa smo izmed fotosintez s plinastim fluorom raziskali fotokemijsko reakcijo med ksenonom in fluorom, pri kateri nastane kot produkt ksenonov difluorid. Ugotovili smo, da na hitrost reakcije močno vpliva molski delež fluora v reakcijski zmesi, medtem ko molski delež ksenona na hitrost reakcije ne vpliva. Raziskali smo tudi vpliv različnih katalizatorjev ter ugotovili, da reakcijo katalizirajo vodikov fluorid, kisik in nikljev difluorid. Tako vodikov fluorid že pri molskem deležu $x_{\text{HF}} = 0,01$ poveča reakcijsko hitrost za okrog štirikrat, medtem ko je katalitični vpliv kisika manj izrazit, saj se hitrost reakcije pri molskem deležu kisika v reakcijski zmesi $x_{\text{O}_2} = 0,14$ poveča za vsega dvakrat. Katalitični vpliv kisika pripisujemo nastanku O_2F radikalov ozziroma verižni reakciji, v kateri le-ti sodelujejo in zaradi katere se poveča koncentracija fluorovih atomov:

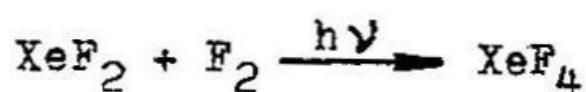
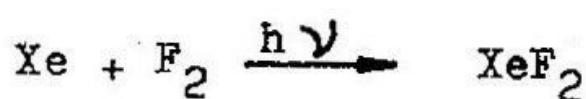




Reakcijo pospeši tudi navzočnost nikljevega(II) fluorida, če z njim prevlečemo stene reaktorja. V tem primeru se reakcijska hitrost poveča za okrog trikrat. Raziskave so pokazale, da so najugodnejši reakcijski pogoji za fotosintezo ksenonovega difluorida naslednji: molsko razmerje reaktantov $\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:2$ ob dodatku HF ($x_{\text{HF}} = 0,01$). Pri teh pogojih je mogoče v reaktorju z volumenom okrog 1000 ml sintetizirati nekaj gramov ksenonovega difluorida na uro. Izkoristek reakcije znaša 100% in, kar je še pomembnejše, produkt ni onečiščen z višjimi ksenonovimi fluoridi kljub prebitku fluora v reakcijski zmesi (11,12).

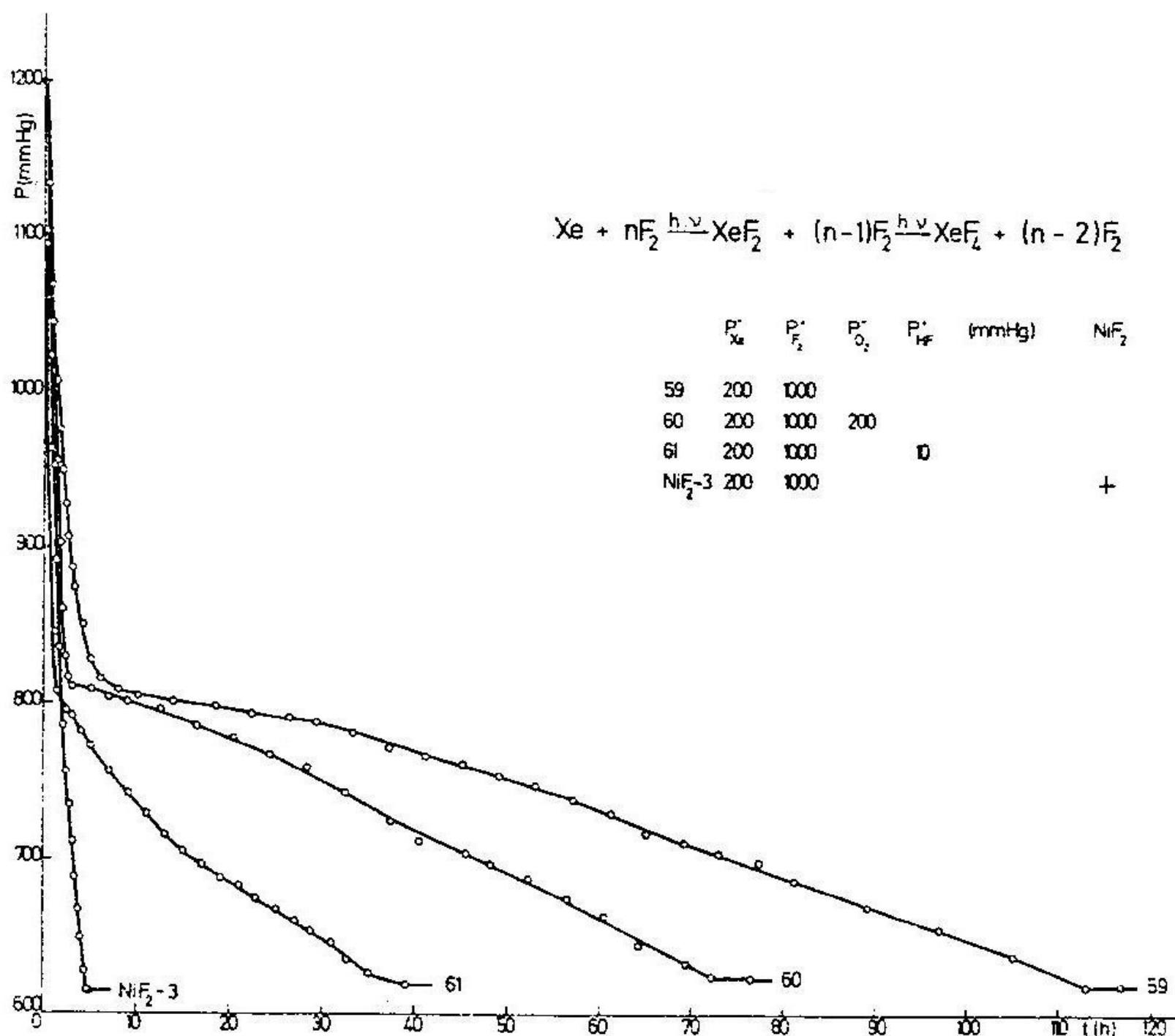
Izmed vseh fluoridov žlahtnih plinov ima ksenonov difluorid največjo tehnično uporabnost. Vse več se namreč uporablja v organski sintezni kemiji kot fluorirno sredstvo, ki se odlikuje po svoji zmerni reaktivnosti, selektivnosti in "čistosti". Zato smo tako za lastne potrebe kot tudi za potrebe skupine za organsko kemijo fluora na IJS razvili metodo za pridobivanje ksenonovega difluorida v večjem laboratorijskem merilu. Izdelali smo tudi ustrezeno aparaturo, v kateri lahko v eni šarži pripravimo do 1 kg ksenonovega difluorida.

Pri nadaljnjih raziskavah fotokemijske reakcije med ksenonom in fluorom smo ugotovili, da se ta ne konča na stopnji pretvorbe ksenona v ksenonov difluorid temveč poteka še druga stopnja - pretvorba difluorida v tetrafluorid:



S tem pa se je odprla nova možnost za razmeroma enostavno sintezo čistega ksenonovega tetrafluorida (13). Običajna sinteza ksenonovega tetrafluorida s segrevanjem zmesi fluora in ksenona pod tlakom (14,15) daje namreč produkt, ki je ravnotežna zmes vseh treh ksenonovih fluoridov - XeF_2 , XeF_4 in XeF_6 (16,17) in ga je zato potrebno dalje čistiti, kar pa ni enostavno.

Iz tega razloga smo drugo stopnjo fotokemijske reakcije med fluorom in ksenonom tj. fotosinteze ksenonovega tetrafluorida podrobneje raziskali.



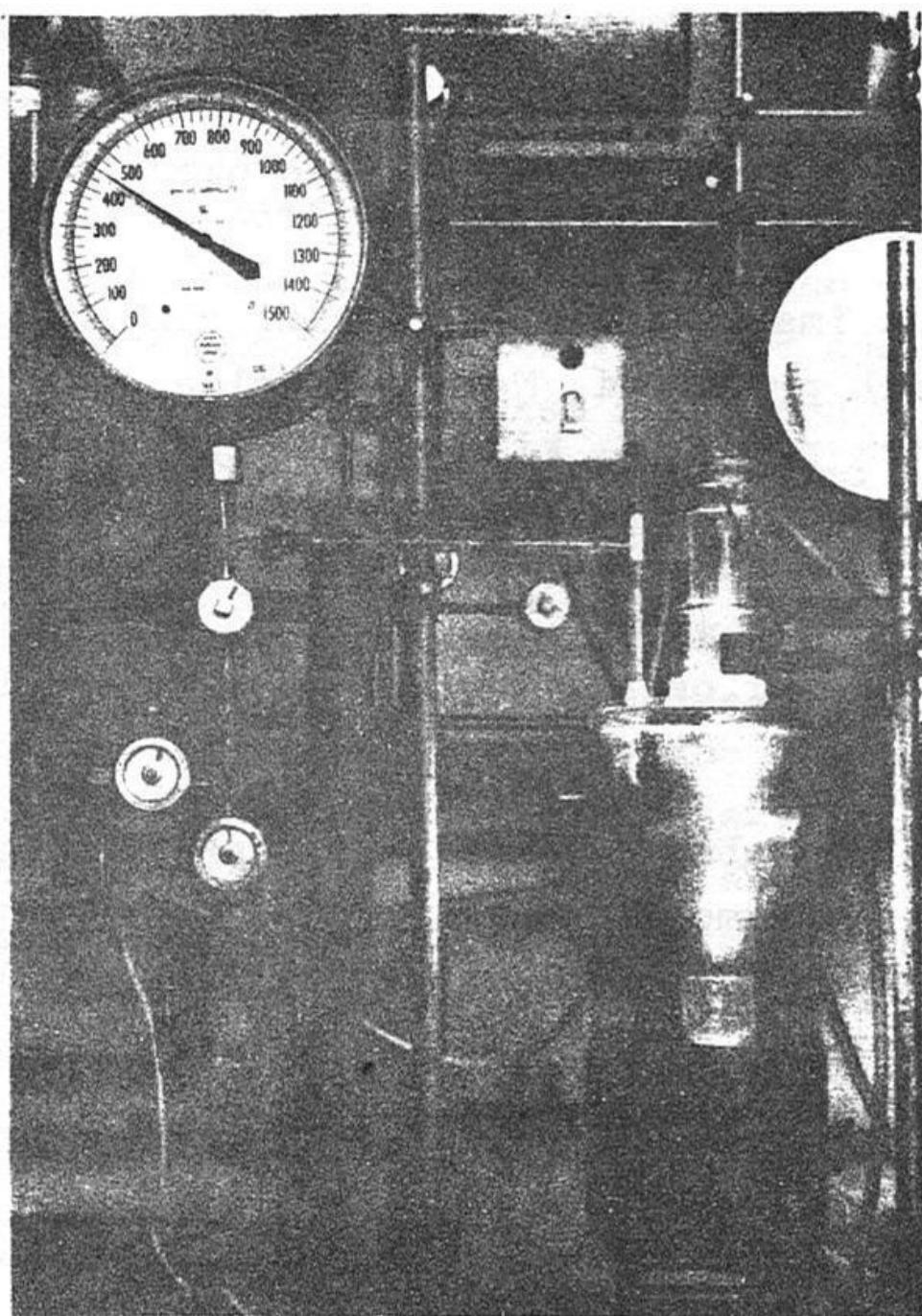
Vpliv vodikovega fluorida, kisika in nikljevega(II) fluorida na hitrost fotokemijske reakcije med ksenonom in fluorom

Ugotovili smo, da poteka ta reakcija približno dvajsetkrat počasneje kot prva stopnja, tj. fotosinteza ksenonovega difluorida. Nadalje smo ugotovili, da tudi v tem primeru prebitek fluora poveča hitrost reakcije. Tudi drugo stopnjo reakcije katalizirata vodikov fluorid in kisik in to v enaki meri kot prvo stopnjo. Zanimiv pa je katalitični vpliv nikljevega(II) fluorida na reakcijo v drugi stopnji. Za razliko od prve stopnje, ki jo nikljev(II) fluorid zmerno katalizira, pa se hitrost reakcije v drugi stopnji v navzočnosti nikljevega(II) fluorida poveča kar za okrog dvajsetkrat. Raziskave so pokazale, da poteka sinteza razmeroma hitro v reaktorju, katerega stene so prevlečene z nikljevim(II) fluoridom pri molskem razmerju $Xe:F_2 = 1:4-5$ (11,18). Z opisano metodo se lahko dobi nekaj gramov čistega ksenonovega tetrafluorida na uro in na liter prostornine reaktorja. Izkoristek glede na ksenon je 100% in, kar je najpomembnejše, produkt ni onečičen niti s ksenonovim difluoridom niti s ksenonovim heksafluoridom kot pri termični sintezi, tako da ga ni potrebno posebej čistiti.

Od ostalih fotosintez s plinastim fluorom naj omenimo še sintezo uranovega heksafluorida s fotokemično reakcijo med uranovim tetrafluoridom oziroma pentafluoridom in fluorom. Reakcijo smo izvedli tudi v tekočem fluoru (19,20). Zanimiva je zlasti zato, ker je eden izmed reaktantov trden. Najugodnejši so naslednji reakcijski pogoji: molsko razmerje $UF_4:F_2 = 1:2$ in temperatura med -20 in $-60^{\circ}C$. Metoda je zanimiva kot način za laboratorijsko sintezo manjših množin uranovega heksafluorida in daje nekaj gramov UF_6 na uro in na liter prostornine reaktorja.

Nadalje smo ugotovili, da je mogoče na ta način sintetizirati tudi klorov pentafluorid in sicer z obsevanjem plinaste zmesi klorovèga trifluorida in fluora. Reakcija poteka s 100% izkoristkom glede na klorov trifluorid in predstavlja zelo primeren način za laboratorijsko sintezo klorovega pentafluorida. Termična sinteza te spojine namreč zahteva delo z elementarnim fluorom pri zvišanem tlaku - med 2 in 10 MPa (21).

Drugo skupino fotosintez, ki smo jih raziskovali, predstavljajo fotosinteze v utekočinjenem fluoru. Metoda fotosinteze v utekočinjenem fluoru je bila razvita v laboratoriju na pobudo pok. prof. Slivnika in predstavlja novo tehniko dela na področju anorganske preparativne kemijske. Ker poteka reakcija v tem primeru pri temperaturi tekočega dušika, je metoda še posebno primerna za sintezo termično manj obstojnih spojin kot sta npr. kriptonov difluorid in dikisikov difluorid.



Fotokemična sinteza kriptonovega difluorida z obsevanjem utekočinjene zmesi kriptona in fluora

Kriptonov difluorid je primer spojine, ki jo je razmeroma težko sintetizirati. Praktično edini dostopen ali uporaben način za sintezo te spojine je bilo razelektronje v zmesi kriptona in fluora pri znižanem tlaku (22), vendar je dobitek KrF_2 pri tem zelo nizek.

Ker se je pri naših raziskavah pokazalo, da poteka fotosinteza kriptonovega difluorida s plinastimi reaktanti tudi pri nizkih temperaturah (-78°C) silno počasi in z neznatnim dobitkom KrF_2 , in ker je hitrost vseh fotokemijskih reakcij z elementarnim fluorom odvisna od njegove koncentracije, smo le-to povečali s tem, da smo zmes reaktantov utekočinili. Ugotovili smo, da je optimalno molsko razmerje za sintezo kriptonovega difluorida $\text{Kr:F}_2 = 4:1$. Pri teh pogojih dobimo okrog 1 g KrF_2 na uro (23).

Metoda ima pred doslej znanimi sintezami te spojine več bistvenih prednosti. Med temi velja omeniti predvsem velik dobitek produkta, ki je zelo čist, razen tega pa je v primerjavi z večino drugih metod razmeroma enostavna. Sama metoda je v patentnem postopku (24) in jo uporabljajo tudi v nekaterih drugih laboratorijih po svetu (deloma tudi z reaktorji, ki so bili izdelani na našem institutu).

Druga pomembna fotokemijska reakcija z utekočinjenim fluorom, ki smo jo raziskovali, je fotosinteza diksikovega difluorida O_2F_2 , na osnovi katere smo razvili tudi fotokemijsko metodo za čiščenje elementarnega fluora predvsem od primešanega kisika.

Reakcija poteka pri nizkih temperaturah (-183°C) že v plinasti fazi, pri čemer je njena hitrost odvisna od molskega deleža fluora, medtem ko je od molskega deleža kisika neodvisna. Ugotovili smo, da reakcija, če fluor ni bil navzoč v velikem prebitku, sploh ne poteče do konca.

Dosti bolj ugodno poteka reakcija, če namesto plinaste zmesi obsevamo utekočinjeno zmes fluora in kisika pri

-196°C. Najboljši dobitek dikisikovega difluorida je bil dosežen pri molskem razmerju $O_2:F_2 = 1:4$. Tudi ta metoda je nova in ima pred doslej edino praktično uporabno metodo z razelektronjem v plinski zmesi pri znižanem tlaku (25) več prednosti. Predvsem je razmeroma enostavna in omogoča, da npr. v reaktorju z volumnom 150 ml v nekaj urah pripravimo okrog 100 g O_2F_2 (26).

Na osnovi naše ugotovitve, da poteče sinteza dikisikovega difluorida pri velikih prebitkih fluora praktično kvantitativno, smo razvili metodo za fotokemijsko čiščenje elementarnega fluora. Glavni nečistoči v fluoru, dobljenem z elektrolizo, namreč predstavljata kisik in kisikov difluorid OF_2 , ki pri navedenih pogojih fotosinteze preide v dikisikov difluorid, katerega pa lahko z enostavno destilacijo ločimo od očiščenega fluora. Največja prednost te metode pred nizkotemperaturno frakcionirano destilacijo, ki se sicer uporablja v ta namen, je prav njena enostavnost. V razmeroma majhnem fotokemijskem reaktorju z volumnom okrog 150 ml je mogoče v nekaj urah očistiti okrog 3 mole (približno 120 g) fluora. Tako očiščen fluor vsebuje manj kot 0,05% nečistoč (27).

Iz vsega navedenega sledi, da so fotokemijske reakcije z elementarnim fluorom zanimive ne le s stališča poglabljanja znanja o kemiji fluora, temveč imajo mnoge med njimi tudi čisto praktičen pomen, saj so uporabne kot enostavne preparativne metode za pripravo nekaterih anorganskih fluorovih spojin. Posebno uporabne so za pripravo termično slabše obstojnih spojin, pri katerih običajne metode odpovedo.

LITERATURA

1. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., 1962, 218
2. J. Slivnik, B.S. Brčić, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec und A. Zemljič, Croat. Chem. Acta, 34, 253 (1962)
3. J.L. Weeks, C.L. Chernick and M.S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 84, 4612 (1962)
4. J. Shamir and J. Binenboym, Inorg. Chim. Acta, 2, 37 (1968)
5. A. Šmalc, Nizkotemperaturni fotokemični reaktor, Rubrum Zveznega zavoda za patente št. 1028-P-159/75
6. N. Bartlett, D.H. Lohmann, Proc. Chem. Soc., 1962, 115
7. O. Glemser und A. Šmalc, Angew. Chem., 81, 531 (1969)
8. A. Šmalc, Vestn. Slov. Kem. Drus., 21, 5 (1974)
9. L. Stein, Nature, 243, 30 (1973)
10. A. Šmalc and K. Lutar, J. Fluorine Chem., 9, 399 (1977)
11. K. Lutar, A. Šmalc and J. Slivnik, Vestn. Slov. Kem. Drus., 26, 435 (1979)
12. A. Šmalc, K. Lutar in J. Slivnik, Postopek za pripravo ksenonovega difluorida, Rubrum Zveznega zavoda za patente št. 25829-P-2988/79
13. A. Šmalc, K. Lutar and J. Slivnik, J. Fluorine Chem., 8, 95 (1976)
14. H.H. Claassen, H. Selig and J.G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962)
15. J. Slivnik, B.S. Brčić, B. Volavšek, A. Šmalc, B. Frlec, A. Zemljič and A. Anžur, Croat. Chem. Acta, 34, 187 (1962)
16. B. Weinstock, E.E. Weaver and C.P. Knop, Inorg. Chem., 5, 2189 (1966)
17. J. Slivnik, A. Šmalc, B. Žemva and A.N. Mosevič, Croat. Chem. Acta, 40, 49 (1968)
18. A. Šmalc, K. Lutar in J. Slivnik, Postopek za pripravo ksenonovega tetrafluorida, Rubrum Zveznega zavoda za patente št. 25830-P-2989/79

19. J. Slivnik, K. Lutar and A. Šmalc, J. Fluorine Chem., 9, 255 (1977)
20. J. Slivnik and K. Lutar, J. Fluorine Chem., 11, 643 (1978)
21. A. Šmalc, B. Žemva, J. Slivnik and K. Lutar, J. Fluorine Chem., 17, 381 (1981)
22. F. Schreiner, J.G. Malm and J.C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., 87, 25 (1965)
23. J. Slivnik, A. Šmalc, K. Lutar, B. Žemva and B. Frlec, J. Fluorine Chem., 5, 273 (1975)
24. J. Slivnik in A. Šmalc, Postopek za pripravo kriptono-vega difluorida s fotosintezo, Rubrum Zveznega zavoda za patente št. 623-P-957/75
25. O. Ruff and W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem., 211, 204 (1933), ibid., 217, 85 (1934)
26. A. Šmalc, K. Lutar and J. Slivnik, J. Fluorine Chem., 6, 287 (1975)
27. A. Šmalc in J. Slivnik, Postopek za fotokemično čiščenje elementarnega fluora, Rubrum Zveznega zavoda za patente št. 637-P-96/75

Sprejeto: 5.5.1983

Accepted: