

63. Walter Rüdorff und Gerda Rüdorff: Über den katalytischen Einfluß von Flußsäure auf die Bildung von Kohlenstoffmonofluorid.

[Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule, Wien*)].

(Eingegangen aus Raining, Niederbayern, am 10. Februar 1947.)

In Gegenwart von gasförmiger Flußsäure kann Graphit bei 250° mit Fluor zu Kohlenstoffmonofluorid reagieren. Damit findet die Bildung von Kohlenstoffmonofluorid auf Graphit- und Kohleanoden bei der Fluordarstellung eine Erklärung. Die Leitfähigkeit von Graphit wird schon durch eine geringe Schicht von Kohlenstoffmonofluorid auf der Oberfläche der Graphitkrystalle beträchtlich vermindert.

Die Bildung des Kohlenstoffmonofluorids, $(CF)_x$, aus Graphit und reinem Fluor erfolgt, wie O. Ruff und O. Brettschneider¹⁾ fanden und wie auch wir im wesentlichen bestätigen konnten, nur in dem Temperaturgebiet von 420° bis 550°, wobei sich der Eintritt der Reaktion mit zunehmender Größe der Graphitkrystalle zu höheren Temperaturen verschiebt²⁾. Unterhalb 400° ist Graphit auch bei langer Einwirkungsdauer praktisch indifferent gegen reines Fluor. Wenn man jedoch dem Fluor gasförmige Flußsäure beimischt, so setzt schon bei 250—360° die Bildung von Kohlenstoffmonofluorid ein.

Die Reaktionsfähigkeit von Graphit im Fluor-Flußsäure-Gasgemisch zeigt je nach der krystallinen Beschaffenheit des Kohlenstoffs charakteristische Unterschiede. Bei grobkrystallinem Graphit in Form von Flockengraphit ist die Kohlenstoffmonofluorid-Bildung fast nur vom Partialdruck der Flußsäure abhängig. Solange dieser niedrig bleibt (etwa 20 Torr), ist bis 360° nur ein geringer Angriff nachzuweisen (vergl. Abbild. 1). Unter hohem Flußsäure-Partialdruck (etwa 200 Torr) erfolgt die Reaktion dagegen schon bei 250°. Liegt der Kohlenstoff aber bei gleicher Teilchengröße als sehr dichtes feinkrystallines Aggregat vor, wie es beim Koksofengraphit (Retortengraphit) der Fall ist, so ist die Kohlenstoffmonofluorid-Bildung weniger vom Partialdruck der Flußsäure als vielmehr von der Temperatur abhängig. Bei 250° ist Koksofengraphit selbst bei hohem Flußsäure-Partialdruck noch sehr widerstandsfähig, übertrifft aber oberhalb 320° den Flockengraphit im Reaktionsvermögen.

Das verschiedene Reaktionsvermögen der beiden Kohlenstoff-Formen hat vermutlich folgende Ursache: Die Bildung von Kohlenstoffmonofluorid erfolgt durch Eindringen von Fluor von den Schichtebenenrändern der Graphitkrystalle (Prismenflächen) her unter Vergrößerung des Schichtabstandes auf 6—8 Å. Dabei bleibt die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Flußsäure im einzelnen noch ungeklärt. Im Flockengraphit sind die einzelnen Teilchen überwiegend Einkrystalle, bei denen die Prismenflächen frei zugänglich sind, so daß der Krystall als Ganzes reagieren kann. Das Fortschreiten der Reaktion ist im wesentlichen nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Fluor-Moleküle durch die Kohlenstoffmonofluorid-Schicht oder durch die Platzwechselgeschwindigkeit der Fluor-Atome im

*) Die Versuche wurden 1942/43 durchgeführt.

1) O. Ruff und O. Brettschneider, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 217, 1 [1934].

2) W. Rüdorff u. G. Rüdorff, Ztschr. anorgan. Chem. 253, 281 [1947].

Kohlenstoffmonofluorid bestimmt, beides Vorgänge, die unter 400° offensichtlich langsam vorlaufen. Der Koksofengraphit dagegen besteht aus einem dichten und unregelmäßig miteinander verwachsenen Konglomerat kleinster Kryställchen (Krystallgröße etwa 40 Å). Bei gleicher Teilchengröße von Flockengraphit und Koksofengraphit ist bei letzterem die Kohlenstoffmonofluorid-Bildung nur auf die Krystalle beschränkt, die mit ihren Prismenflächen an der Oberfläche der Teilchen frei liegen. Krystalle, die im Innern des Teilchens durch die umgebenden Krystalle geschützt sind, können zunächst nicht in Reaktion treten. Wenn jedoch bei steigender Temperatur einzelne Kryställchen auch unter der Oberfläche zur Reaktion kommen, wird durch die damit verbundene Volumenvergrößerung das dichte Aggregat aufgelockert und es werden zahlreiche neue Kryställchen freigelegt, die infolge ihrer Kleinheit sehr viel schneller durchreagieren können als die großen Einkrystalle des Flockengraphits.

Die durch gasförmige Flußsäure katalysierte Kohlenstoffmonofluorid-Bildung erklärt das Auftreten eines Kohlenstoffmonofluorid-Belages auf Kohle- und Graphitanoden bei der Fluordarstellung durch Elektrolyse von Kaliumfluorid-Flußsäure-Schmelzen, obwohl die Temperatur der Anoden 250° kaum überschreiten dürfte. Auf Grund des unterschiedlichen Reaktionsvermögens von Flockengraphit und Koksofengraphit läßt sich voraussagen, daß in Kaliumhydrofluorid-Schmelzen die Kohlenstoffmonofluorid-Bildung auf Graphit- und Kohleanoden in etwa gleichem Maße eintritt, solange die Temperatur 260—270° nicht übersteigt. In Schmelzen mit hohem Flußsäuregehalt ist dagegen bei Graphitanoden mit einem stärkeren Angriff zu rechnen und daher Kohleanoden der Vorzug zu geben. Dies konnte durch besondere Versuche, über die noch berichtet werden wird, im wesentlichen bestätigt werden.

Beschreibung der Versuche.

Unsere Versuche erstreckten sich auf einen Flockengraphit der Fa. Kropfmühl, S40, 100C, und einen Koksofengraphit der Harpener Bergbau A.G., der in der Krystallgröße dem Retortengraphit gleichkommt. Der Koksofengraphit entspricht etwa dem Material, aus dem die gebrannten Kohleelektroden bestehen. Der Aschegehalt der beiden Proben wurde durch Auskochen mit Salzsäure und Flußsäure und Erhitzen im Chlor-Strom auf unter 0.2% heruntergedrückt. Zur Verwendung kam die Siebfraction zwischen 900 und 4900 M./qcm.

Es wurde das Verhalten der beiden Proben

- 1) in einem vollkommen flußsäurefreien Fluorstrom,
 - 2) in einem Fluorstrom mit niedrigem Flußsäure-Partialdruck (etwa 15—25 Torr) und
 - 3) in einem Fluorstrom mit hohem Flußsäure-Partialdruck (etwa 200—250 Torr)
- bei Temperaturen zwischen 250° und 500° untersucht.

Versuchsanordnung: Die Darstellung des Fluors erfolgte in einem Kupfergenerator durch Elektrolyse von Kaliumhydrofluorid. Die Graphitproben befanden sich in einem Kupferschiffchen in der Mitte eines 80 cm langen Kupferrohres, über das ein elektrischer Ofen geschoben war. Das Rohr wurde durch einen aufgeschraubten Aufsatz mit enger Öffnung verschlossen, um ein Eindringen von Luft und Feuchtigkeit nach Möglichkeit zu verhindern.

Für die Versuche im flußsäurefreien Fluorstrom wurde zwischen Generator und Kupferrohr, durch Schraubverschlüsse mit beiden verbunden, eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geschaltet, die die Verunreinigungen, insbesondere Flußsäure-Dämpfe zurückhält.

Zur Erzeugung eines Fluorstromes mit hohem Flußsäure-Partialdruck schloß sich an diese Falle eine mit flüssiger, wasserfreier Flußsäure gefüllte kupferne Gaswaschflasche an, die auf 0° gehalten wurde. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck der Flußsäure 337 Torr. Wenn auch der langsame Fluorstrom von 4–5 l/Stde. in kleinen Blasen durch die flüssige Flußsäure perlte, so war unter diesen Bedingungen doch nicht mit einer vollständigen Sättigung zu rechnen. Immerhin dürfte, wie auch aus dem schnellen Verdampfen der Flußsäure zu schließen war, der Flußsäure-Partialdruck des Fluorstromes etwa 200–250 Torr betragen haben.

Bei den Versuchen mit niedrigem Flußsäure-Partialdruck wurde das dem Generator entströmende Fluor ohne Zwischenschaltung einer Kühlfalle unmittelbar über den Graphit geleitet. Die Kaliumhydrofluorid-Schmelze wurde auf 250° gehalten, so daß der Flußsäure-Dampfdruck über der Schmelze etwa 30 Torr betrug³⁾. Unter Berücksichtigung unvollständiger Sättigung des Gasstromes und Reaktion der Flußsäure mit den Kupferteilen der Apparatur kann man wohl mit einem Flußsäure-Druck von 15–25 Torr rechnen.

Für jeden Versuch wurde eine neue Graphitprobe von etwa 0.5 g eingewogen und in dünner Schicht in dem Schiffchen ausgebreitet. Bei der Bestimmung der Gewichtszunahme wurde die geringe Gewichtsänderung des Schiffchens berücksichtigt.

Die eingetretene Kohlenstoffmonofluorid-Bildung konnte bei allen Proben mit einer Gewichtszunahme von mehr als 5% außer durch das veränderte, mehr rußartige Aussehen des Graphits durch die für Kohlenstoffmonofluorid charakteristische (001)-Interferenz bei 6–8 Å und durch die gegenüber den Prismeninterferenzen des Graphits nach kleineren Winkeln verschobenen Kreuzgitterinterferenzen (20) und (02) nachgewiesen werden⁴⁾.

Die Tafel zeigt für den Flockengraphit das verschiedene Verhalten im flußsäurereichen und im flußsäurefreien Fluorstrom. Während bei 270° und hohem Flußsäure-Partialdruck nach 3 Stdn. die Gewichtszunahme des Flockengraphits schon 7.2% beträgt, ist im flußsäurefreien Fluorstrom bei gleicher Temperatur und Versuchsdauer noch keine Gewichtszunahme festzustellen. Hier setzt erst zwischen 440° und 500° die Kohlenstoffmonofluorid-Bildung mit merklicher Geschwindigkeit ein.

Tafel. Kohlenstoffmonofluorid-Bildung auf Flockengraphit nach Erhitzen.

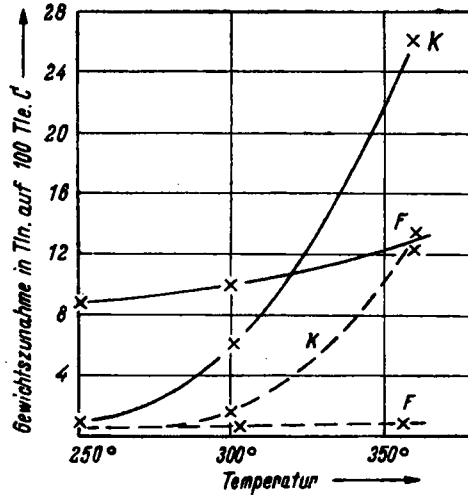
in einem Fluorstrom mit hohem Flußsäure-Partialdruck (200–250 Torr)				in einem flußsäurefreien Fluorstrom			
Vers.	Temp.	Erhitzungs-dauer in Stdn.	Gewichts-zunahme	Vers.	Temp.	Erhitzungs-dauer in Stdn.	Gewichts-zunahme
1	270°	3	7.2%	4	270°	3	0 %
2	270°	6	7.8 "	5	380°	3	1.3 "
3	270°	9	8.2 "	6	440°	3	5.3 "
				7	510°	1½	30 "

Auch der Koksofengraphit ist im flußsäurefreien Fluorstrom bis etwa 400° indifferent.

³⁾ G. H. Cady, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1431 [1934].

⁴⁾ Über das Röntgenbild von Kohlenstoffmonofluorid vergl. W. Rüdorff und G. Rüdorff, Fußn. ²⁾.

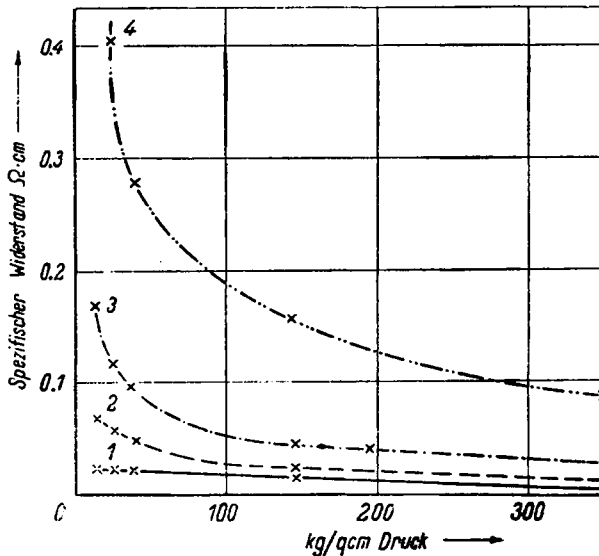
Das verschiedene Verhalten von Flocken- und Koksofengraphit in Gegenwart von Flußsäure zeigt die Abbild. 1, in der für die beiden Proben die Gewichtszunahmen nach 8-stdg. Erhitzen bei niedrigem und bei hohem Flußsäure-Partialdruck aufgetragen sind.



Abbild. 1. Gewichtszunahme von Flockengraphit (F) und Koksofengraphit (K) nach 8-stdg. Erhitzen im Flußsäure/Fluor-Strom.

— — — — — Versuche bei niedrigem, — — — — — Versuche bei hohem Flußsäure-Partialdruck

Die eingetretene Kohlenstoffmonofluorid-Bildung äußert sich auch sehr deutlich in einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes des Graphits. Dies ist verständlich,



Abbild. 2. Spezifischer Widerstand von Flockengraphit nach Erhitzen im Fluor- bzw. Flußsäure/Fluor-Strom. 1 = Ausgangsgraphit, 2 = 3 Stdn. bei 270° im Fluor-Strom, 3 = 3 Stdn. bei 380° im Fluor-Strom, 4 = 3 Stdn. bei 270° im Flußsäure-Fluor-Strom erhitzt.

da Kohlenstoffmonofluorid praktisch ein Nichtleiter ist¹⁾, so daß selbst die Ausbildung dünner Kohlenstoffmonofluorid-Schichten zu einer starken Erhöhung des Übergangswiderstandes zwischen den einzelnen Graphitkrystallen führen muß. In der Abbild. 2 sind die spezifischen Widerstandswerte für Flockengraphit vor und nach der Behandlung im Fluor- bzw. Flußsäure-Fluor-Strom in Abhängigkeit vom Preßdruck der Pastillen aufgetragen²⁾. Der Widerstand des im reinen Fluorstrom bei 270° erhitzten Graphits, bei dem keine Gewichtszunahme festzustellen war (Vers. 4 in Tafel 1), ist bei starkem Druck fast ebenso groß (Kurve 2) wie der des Ausgangsgraphits (Kurve 1). Die bei kleinen Drucken sich bemerkbar machende geringe Widerstandserhöhung weist auf die Bildung einer dünnen Oberflächenschicht hin. Der im reinen Fluorstrom bei 380° behandelte Graphit mit 1.3% Gewichtszunahme (Vers. 5 in Tafel 1) zeigt schon ein deutliches Anwachsen des Widerstandes (Kurve 3), und bei dem im flußsäurereichen Fluorstrom bei 270° erhitzten Graphit (Vers. 1 in Tafel 1) sind selbst bei einem Druck von 350 kg die Widerstandswerte fast 10 mal so hoch (Kurve 4) wie die des unbehandelten Graphits. Werden diese mit einer Kohlenstoffmonofluorid-Schicht bedeckten Proben nur kurze Zeit schwach geglüht, so ergeben sich wieder die niedrigen Werte der Kurve 1.

64. Walter Rüdorff und Gerda Rüdorff: Tetrakohlenstoffmonofluorid, eine neue Graphit-Fluor-Verbindung.

[Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien*.)]

(Eingegangen aus Raining, Niederbayern, am 10. Februar 1947.)

Graphit reagiert in einem mit Flußsäure beladenen Fluorstrom bei Zimmertemperatur unter Bildung einer bisher unbekannten Graphit-Fluor-Verbindung, deren Zusammensetzung bei unseren Präparaten innerhalb der Grenzen $C_{3.6}F$ — $C_{4.6}F$ lag. Bei 100° und höheren Temperaturen unterbleibt diese Reaktion. Das Tetrakohlenstoffmonofluorid zeigt ein ähnlich indifferentes Verhalten wie das Kohlenstoffmonofluorid. Es unterscheidet sich von diesem durch geringere thermische Beständigkeit, geringere Dichte, beträchtliches Leitvermögen und eine andere Struktur. Eine Umwandlung in Kohlenstoffmonofluorid durch weitere Fluorierung gelingt auch bei erhöhter Temperatur nicht. Vielmehr zerfällt dann das Tetrakohlenstoffmonofluorid. Durch die Einlagerung von Fluor wird der Schichtabstand der Kohlenstoffschichten auf $\sim 5.4 \text{ \AA}$ vergrößert. Das Sechsecknetz der C-Atome des Graphits bleibt unverändert erhalten. Wahrscheinlich bilden die F-Atome Schichten oberhalb und unterhalb der nicht gewellten C-Ebenen. Die Entstehungsbedingungen des Tetrakohlenstoffmonofluorids sprechen dafür, daß die Bildung über das Graphitbifluorid verläuft.

In der vorangehenden Mitteilung wurde berichtet, daß die Bildung von Kohlenstoffmonofluorid, $(CF)_x$, aus Graphit und Fluor bei gleichzeitiger Anwesenheit von gasförmiger Flußsäure sich schon bei 250° nachweisen läßt, wohingegen in einem reinen Fluor-Strom die Reaktion erst oberhalb 400° einsetzt. Weitere Versuche führten nun zu dem überraschenden Ergebnis, daß Graphit

¹⁾ Die Messung des Widerstandes erfolgte in der von W. Rüdorff und H. Schulz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **245**, 129 [1940], beschriebenen Apparatur.

²⁾ Die Untersuchungen wurden 1942/43 durchgeführt.