

da Kohlenstoffmonofluorid praktisch ein Nichtleiter ist¹⁾, so daß selbst die Ausbildung dünner Kohlenstoffmonofluorid-Schichten zu einer starken Erhöhung des Übergangswiderstandes zwischen den einzelnen Graphitkristallen 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° erhitzen Graphita, 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 flußsäurerreichen Fluorstrom bei 270° erhitzen 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: Tetrakohlenstoffmono-fluorid, eine neue Graphit-Fluor-Verbindung.

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

(Eingegangen aus Rainding, 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 $C_{3.6}F - C_{4.0}F$ 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.

in einem mit Flußsäure beladenen Fluorstrom bei Zimmertemperatur wieder sehr leicht reagiert und hierbei eine bisher unbekannte Verbindung mit Fluor liefert, die sich durch ein eigenes Röntgenbild deutlich vom Kohlenstoffmonofluorid unterscheidet.

Darstellung und Eigenschaften des Tetrakohlenstoffmonofluorids.

Leitet man ein Fluor-Flußsäure-Gasmisch, dessen Flußsäure-Partialdruck etwa 200 Torr beträgt, bei Zimmertemperatur über fein gepulverten Graphit, so nimmt der Graphit unter Volumenvergrößerung ein sammetartiges, bisweilen etwas blaustichiges Aussehen an. Die Gewichtszunahme beträgt nach 15 bis 20 Min. oft 35—40% der Einwaage und erreicht meist nach 1—2 Stdn. bei 50—55% ihren Endwert. Die Reaktionsfähigkeit ist deutlich abhängig vom Partialdruck der Flußsäure. Wird die Säure bei den Versuchen auf tieferen Temperaturen, etwa -10° bis -15° gehalten, so erfolgt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Fluorstromes die Gewichtszunahme des Graphits bedeutend langsamer.

Auffällig ist, daß die Bildung der neuen Graphit-Fluor-Verbindung unterbleibt, wenn man den Graphit während der Einwirkung des Fluor-Flußsäure-Gasstromes auf 100° erhitzt. Zwar tritt auch hierbei zunächst eine Gewichtszunahme von einigen Prozenten ein, aber der Graphit behält sein metallisches Aussehen und im Röntgenbild fehlen die für die Graphit-Fluor-Verbindungen charakteristischen Linien.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung entspricht, wie die Werte der Tafel 1 zeigen, keiner definierten stöchiometrischen Formel. Das Verhältnis

Tafel 1. Zusammensetzung und Dichte einiger Tetrakohlenstoffmonofluorid-Präparate.

Präp.	Fluor in %	Formel	Dichte pyknometr. unter Xylo	Dichte berechn.	Schicht- ebenen- abstand i. Å
1	28.22	C _{4.03} F	2.073	1.97	5.34
2	28.80	C _{3.92} F	2.054	1.97	5.38
3	29.87	C _{3.72} F	2.077	1.97	5.46
4	30.75	C _{3.57} F	2.092	1.99	5.50

C : F schwankt bei den von uns untersuchten Präparaten innerhalb der Grenzen 3.6 : 1 bis 4.0 : 1 und ist offenbar von noch nicht bekannten Einflüssen bei der Darstellung abhängig, wie es auch beim Kohlenstoffmonofluorid¹⁾ und Graphitoxyd²⁾ der Fall ist.

Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Analyse stets etwas zu hohe Fluorwerte für die Verbindung ergibt, da die restlose Entfernung der adsorbierten oder in Hohlräumen eingeschlossenen Flußsäure durch Evakuieren bei Zimmertemperatur nie ganz gelingt, wie der folgende Versuch beweist: Leitet man über den Graphit „Purity“ 3 Stdn. einen Stickstoffstrom, der unter sonst gleichen Bedingungen wie oben mit Flußsäure beladen ist, so findet man, daß der Graphit zunächst etwa 5—7% an Gewicht zugenommen hat, ohne sich äußerlich verändert zu haben. Nach 12-stdg. Stehenlassen i. Vak. über Natron-

¹⁾ W. Rüdorff und G. Rüdorff, Ztschr. anorgan. Chem. 253, 281 [1947].

²⁾ U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan, A. 510, 1 [1934].

kalk ist immer noch ein um etwa 1—2% höheres Gewicht festzustellen. Dieser Graphit ätzt bei längerem Aufbewahren im Wägelglas die Glaswandungen. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf über 100° oder Behandeln mit Natronlauge in der Wärme ist das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht und keine Ätzwirkung mehr festzustellen.

Wenn also auch auf Grund dieser Ergebnisse die Fluorwerte etwas zu erniedrigen sind, so zeigen doch die Analysen der Präparate 3 und 4, die vor der Analyse längere Zeit mit Alkohol und Wasser gewaschen wurden, und bei denen daher die Menge der zurückgehaltenen Flußsäure besonders gering sein sollte, daß das C : F-Verhältnis sicher den Wert 4 : 1 unterschreiten kann. Da sich aus den im folgenden beschriebenen Eigenschaften kein Anhaltspunkt dafür ergibt, daß das Fluor in Form von Flußsäure oder HF_2^- -Anionen im Graphit gebunden ist, dürfte trotz der Abweichungen von einer konstanten Zusammensetzung die Benennung Tetrakohlenstoffmonofluorid, $(\text{C}_4\text{F})_x$, für die neue Verbindung gerechtfertigt sein.

Das Tetrakohlenstoffmonofluorid zeichnet sich durch ein sehr indifferentes Verhalten aus. Verdünnte Säuren oder Laugen greifen selbst in der Wärme nicht an. Nach dem Kochen mit verd. Natronlauge lassen sich in der Lauge keine Fluor-Ionen nachweisen. Durch Reduktionsmittel wie Fe^{II} -Salze oder Jodwasserstoff erfolgt gleichfalls keine Veränderung. Mit konz. Schwefelsäure tritt erst oberhalb 100° langsame Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Selbst Chrom-Schwefelsäure bleibt innerhalb 24 Stdn. in der Kälte ohne Einwirkung. Der Graphit hat also durch die Bindung von Fluor die Fähigkeit zur Bildung eines Graphitbisulfats³⁾ verloren.

Über 100° verlieren die Präparate langsam an Gewicht. Nach $2\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen bis 180° beträgt der Gewichtsverlust 3 %, nach weiteren 3 Stdn. unter Temperatursteigerung bis 300° insgesamt 7 %. Beim schnellen Erhitzen im Reagensglas verpuffen die Präparate lebhaft, bisweilen unter Feuererscheinung, und hinterlassen rußartige Flocken. Ein Kondensat oder eine Ätzung der Glaswandungen ist hierbei nicht zu beobachten, was ebenso wie das Verhalten gegen Laugen deutlich dafür spricht, daß keine nennenswerten Mengen Flußsäure in der Verbindung gebunden sind. Vermutlich entsteht beim thermischen Zerfall ein Gemisch der Kohlenstofffluoride CF_4 , C_2F_6 usw. analog wie beim Zerfall des Kohlenstoffmonofluorids⁴⁾.

Auch beim Erhitzen im Fluor-Flußsäure-Strom findet ein langsamer Abbau statt. Bis 320° konnte nur eine Gewichtsverminderung festgestellt werden. Die Präparate waren aufgequollen und verpufften nicht mehr. Eine Bildung von Kohlenstoffmonofluorid ließ sich röntgenographisch nicht nachweisen.

Zum Unterschied vom Kohlenstoffmonofluorid, $(\text{CF})_x$, besitzt das Tetrakohlenstoffmonofluorid, $(\text{C}_4\text{F})_x$, noch ein gutes elektrisches Leitvermögen, wenn auch der Widerstand gegenüber Graphit um etwa zwei Zehnerpotenzen höher liegt. Unter einem Druck von 750 kg/qcm ergab sich der spezifische Widerstand verschiedener Präparate zu 2—4 $\Omega \cdot \text{cm}$, während der Widerstand des Ausgangsgraphits unter den gleichen Bedingungen nur 0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ betrug. Hierbei muß noch offen bleiben, ob die gefundene Widerstandserhöhung allein auf die Einlagerung und Bindung von Fluor im Graphitgitter zurück-

³⁾ W. Rüdorff und U. Hofmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 238, 1 [1938].

⁴⁾ O. Ruff und O. Brettschneider, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 217, 1 [1934].

zuführen ist, oder ob nicht nur der Übergangswiderstand zwischen den Krystallen bei der Fluorierung stark angestiegen ist.

Die Struktur des Tetrakohlenstoffmonofluorids.

Das Röntgenbild des $(C_4F)_x$ ist verhältnismäßig linienarm, trotzdem aber deutlich zu unterscheiden von den Diagrammen des Graphits, des Kohlenstoffmonofluorids¹⁾ und des Graphitbifluorids⁵⁾. Die an ihrer Textur als (00l)-Interferenz kenntliche innerste Linie, vorläufig mit (001) indiziert, gibt unter Berücksichtigung der Dichte einen mittleren Abstand der C-Schichten von $\sim 5.4 \text{ \AA}$. Auch die höhere Ordnung bei 2.7 \AA ist meist noch sichtbar. Der Schichtebenenabstand ist in geringem Maße vom Fluorgehalt abhängig; er sinkt von 5.50 \AA bei 30.7% Fluor (Präp. 4 der Tafel 1) auf 5.34 \AA bei 28.2% Fluor (Präp. 1). Ein weiteres Absinken des Schichtabstandes tritt beim thermischen Abbau ein. Nach dem Erhitzen auf 180° beträgt der Abstand 5.05 \AA , bei 300° nur 4.9 \AA , wobei aber schon sehr intensiv die (002)-Interferenz des Graphits auftritt. Ein kontinuierlicher Übergang in Graphit findet also nicht statt.

Die unter Berücksichtigung der Aufweitung des Graphitgitters berechneten Dichten der verschiedenen Präparate in der Tafel 1 liegen mit 1.97—1.99 durchweg unter den pyknometrisch bestimmten Werten von 2.05—2.09. Es zeigt sich somit hier die gleiche auffällige Erscheinung wie bei Kohlenstoffmonofluorid-Präparaten mit niedrigem Fluorgehalt, bei denen die Abweichungen z. Tl. noch wesentlich größer sind¹⁾. Gleichfalls ungewöhnlich ist die Tatsache, daß die Dichtewerte von der Pyknometerflüssigkeit abhängen. Für Präp. 4 wurde im Hochvakuum-Pyknometer unter Heptan 2.06_0 , unter Xylol 2.09_2 und unter Brombenzol 2.11_8 gefunden; für Präp. 2 unter Heptan 2.02_8 , unter Xylol 2.05_4 . Zum Vergleich durchgeführte Bestimmungen an „Purity“-Graphit gaben bei allen drei Flüssigkeiten gut übereinstimmende Werte: 2.23_3 , 2.23_3 , 2.23_4 . Die Abweichungen lassen sich hier ebenso wie beim Kohlenstoffmonofluorid nur durch ein Eindringen von Molekülen der Pyknometerflüssigkeit zwischen die Schichtebenen erklären. Eine Quellung, d. h. eine Vergrößerung des Schichtabstandes durch Einlagerung von Flüssigkeitsmolekülen findet nicht statt.

Die wenigen Interferenzen erlauben keine genaue Struktur-Bestimmung, insbesondere was die Lage der Fluoratome anbelangt. Außer der geringeren Aufweitung von 5.4 \AA gegenüber $6—8 \text{ \AA}$ beim Kohlenstoffmonofluorid zeigt sich ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Diagrammen der beiden Verbindungen darin, daß beim Tetrakohlenstoffmonofluorid die Prismeninterferenzen des Graphitgitters (200), (020) und (400) scharf und in ihrer Lage gegen Graphit unverändert sind. Der C-C-Abstand des Kohlenstoff-Sechsecknetzes ist also im Tetrakohlenstoffmonofluorid der gleiche wie im Graphit. Da sich die beiden (hkl)-Interferenzen mit dem einfachen Wert von $I_c = 5.4 \text{ \AA}$ als (201)

Tafel 2. Debyogramm von $(C_4F)_x$
($CuK\alpha$ -Strahlung)

Indiz.	Intensität beob.	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.
001	st.	0.141	0.141
002	s. s.	0.283	0.282
200/110	st.	0.361	0.360
201/111	s. s.	0.385	0.388
020/310	m.	0.625	0.627
021/311	s.	0.639	0.643
400/220	s. s.	0.721	0.720

und (021) indizieren lassen (vergl. Tafel 2) und außerdem das Intensitätsverhältnis von (200) zu (020) viel größer ist als im Graphit, dürften die einzelnen Kohlenstoffebenen in identischer Lage übereinander liegen.

⁵⁾ W. Rüdorff, Ztschr. anorgan. Chem. 1947, im Druck.

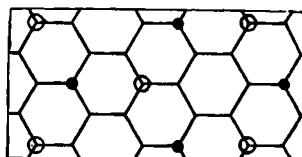
Für die Fluoratome ist mit Sicherheit eine Anordnung in einer Schicht in der Mitte zwischen 2 C-Ebenen auszuschließen, denn dies verlangt ein intensives Auftreten von (002) und (004). Nimmt man jedoch eine Anordnung der Fluoratome in zwei Schichten, jeweils eine unter und eine über jeder C-Schicht in einem Abstand von $\sim 1.4 \text{ \AA}$ an, was dem Abstand der C-F-Bindung entspricht, so bekommen die höheren Ordnungen von (00*l*) sehr niedrige Intensitätswerte, die ihr Fehlen im Röntgenbild verständlich machen (vergl. Tafel 3).

Tafel 3. Intensitätsberechnung der (00*l*)-Interferenzen von $(\text{C}_4\text{F})_x$.
F-Schicht 1.4 \AA oberhalb und unterhalb der ebenen C-Schicht.

Indiz.	$\sin \theta$ ber.	Intensität ber.	beob.
001	0.141	100	st.
002	0.282	2.5	s. s.
003	0.423	1.9	—
004	0.564	1.0	—
005	0.705	0.1	—

Eine derartige Anordnung der Fluor-Atome in 2 Schichten sollte bei einem Verhältnis von 4 C : 1 F und regelmäßiger Verteilung zu einem Dreiecknetz der Fluor-Atome in jeder Schicht mit einem F-F-Abstand von 4.9 \AA (= 2 mal b-Achse Graphit) führen (s. Abbild.).

Abbildung. Strukturvorschlag für $(\text{C}_4\text{F})_x$



○ F-Atome der Schicht über der C-Ebene, ● F-Atome der Schicht unter der C-Ebene. Bei der Zusammensetzung C_4F können die F-Atome Dreiecknetze bilden, die sich dem C-Sechsecknetz anpassen. Die Abbild. zeigt eine Möglichkeit der Orientierung der Dreiecknetze zu dem C-Sechsecknetz.

Überstrukturinterferenzen wurden allerdings nicht gefunden. Doch ist dies nicht verwunderlich, da die Abweichungen von der Idealformel keine ungestörte und streng periodische Anordnung der Fluoratome erwarten lassen.

In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch bei anderen Graphit-Verbindungen, den Alkaligraphit-Verbindungen⁶⁾, dem Graphitbisulfat⁷⁾ und dem Bromographit⁸⁾, die in das Graphitgitter eingelagerten Atome, Moleküle oder Ionen trotz sehr verschiedener Größe anscheinend das Bestreben haben, stets das gleiche, sich dem Sechsecknetz der C-Atome anpassende Dreiecknetz zu bilden. Dies führt bei Verbindungen, die ihrem Charakter nach weit auseinander liegen, zu einem gleichen oder multiplen stöchiometrischen Verhältnis, das durch die Zahl der aufeinander folgenden Dreieck- und C-Sechsecknetze gegeben ist: C_4F , C_8K , C_8Rb , C_8Cs , $[\text{C}_{24}]^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, $[\text{C}_{24}]^+ \text{ClO}_4^- \cdot 2 \text{HClO}_4$, $[\text{C}_{24}]^+ \text{HF}_2^- \cdot 2 \text{H}_2\text{F}_2$, C_{16}Br_2 , C_{16}K usw.

Vergleich mit Kohlenstoffmonofluorid und Graphitbifluorid.

Von den beiden anderen, bisher bekannten Graphit-Fluor-Verbindungen, dem Kohlenstoffmonofluorid und dem Graphitbifluorid ist nur bei ersterem eine nahe Verwandtschaft

⁶⁾ A. Schleede u. M. Wellmann, Ztschr. Physik B 18, 1 [1932].

⁷⁾ W. Rüdorff, Ztschr. physik. Chem. B 45, 42 [1939].

⁸⁾ W. Rüdorff, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 245, 383 [1941].

mit dem Tetrakohlenstoffmonofluorid zu erkennen. Sie äußert sich besonders in dem indifferenten Verhalten gegen Laugen, Säuren und Reduktionsmittel, sowie in dem explosionsartigen Zerfall beim schnellen Erhitzen. Doch ist das Tetrakohlenstoffmonofluorid thermisch weniger stabil. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb es nicht gelingt, $(C_4F)_x$ bei erhöhter Temperatur durch weitere Fluorierung, sei es in Gegenwart von Flüssäure oder durch Einwirkung von Fluor allein in das Kohlenstoffmonofluorid überzuführen.

Das ähnliche Verhalten von Tetrakohlenstoffmonofluorid und Kohlenstoffmonofluorid läßt auf eine ähnliche Art der Fluorbindung in beiden Verbindungen schließen. Das von uns in Vorschlag gebrachte Strukturmodell¹⁾ für $(CF)_x$ gründet sich auf die Annahme, daß die C-F-Bindung den Charakter einer Atombindung wie in organischen Fluor-Verbindungen hat. Durch die Beanspruchung der vierten Valenzelektronen der C-Atome des Graphits für die Bindung des Fluors wird aus der „aromatischen“ C-C-Bindung des Graphits eine einfache C-C-Bindung, die wegen der Tetraederverknüpfung der C-Atome zu einer Wellung der Schichten führen muß. Gestützt wird dieser Vorschlag durch die sehr gute Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der zu erwartenden Verschiebung der Prismeninterferenzen des Graphits nach kleineren Winkeln, wenn man für den C-C-Abstand den üblichen Wert der einfachen C-C-Bindung = 1.54 Å einsetzt.

Im Tetrakohlenstoffmonofluorid ist aus der unveränderten Lage und der Schärfe der Prismeninterferenzen zu folgern, daß der Abstand für alle C-Atome der gleiche wie im Graphit ist, womit hier die Annahme gewellter Schichten entfällt. Allerdings könnte man einwenden, daß sich aus den Prismeninterferenzen ja nur die Projektion des C-C-Abstandes auf die Ebenen errechnen läßt. Wenn einzelne C-Atome durch die Bindung des Fluors aus der Ebene herausgerückt wären und der C-C-Abstand für diese Atome gerade 1.49 Å betrügen würde, so ergäbe sich dadurch für die Prismeninterferenzen des Graphits keine Verschiebung. Dieser Sonderfall besitzt aber wenig Wahrscheinlichkeit, abgesehen davon, daß die Struktur einer solchen „buckeligen“ C-Ebene sehr ungewöhnlich erscheint.

Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß bei den Graphit-Verbindungen alle C-C-Abstände in einer Schicht — abgesehen von Gitterstörungen — durchweg gleich groß sind und die Schichten entweder eben sind wie z.B. hier im $(C_4F)_x$ und in den Graphitsalzen oder gewellt wie im Kohlenstoffmonofluorid, auch wenn Unterschiede im Bindungszustand der C-Atome vorhanden sind. Solange nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der C-Atome durch die Bindung von Fluor beansprucht ist, wie es im Tetrakohlenstoffmonofluorid der Fall ist, bleibt die ebene Graphitstruktur erhalten; wenn dagegen die Zahl der gebundenen Atome überwiegt, ist die ganze Ebene gewellt. Diese Vorstellung ließe verständlich werden, daß beim Kohlenstoffmonofluorid innerhalb der Grenzen $CF_{0.99}$ bis $CF_{0.77}$ die a- und b-Achsen praktisch gleich bleiben und sich dann bis herab zu $CF_{0.67}$ nur unbedeutend verkleinern.

Die beiden Verbindungen $(CF)_x$ und $(C_4F)_x$ stellen also zwei verschiedene strukturelle Möglichkeiten einer Graphit-Fluor-Verbindung dar, wobei beim Tetrakohlenstoffmonofluorid die „aromatische“ Struktur des Graphits erhalten geblieben ist, die sich auch noch in der Leitfähigkeit äußert, während das Kohlenstoffmonofluorid einer hydroaromatischen Verbindung mit Riesenmolekülen entspricht. Im Tetrakohlenstoffmonofluorid muß durch die Bindung des Fluors an die ebenen C-Schichten eine gewisse Spannung entstehen, die die Ursache der thermischen Instabilität sein könnte.

Ganz grundlegend unterscheidet sich das Tetrakohlenstoffmonofluorid von dem Graphitbifluorid⁵⁾. Diese Verbindung mit ausgesprochen salzartigem Charakter, die bei der Oxydation von Graphit mit Fluor in Gegenwart von flüssiger, wasserfreier Flüssäure entsteht, und nur unter der konz. Säure beständig ist, bildet bei Hinzutritt von Wasser oder bei Zugabe von Reduktionsmitteln den Graphit schnell wieder zurück. Es ist auffallend, daß aus Graphit, Fluor und Flüssäure bei fast gleicher Temperatur zwei so verschiedene Verbindungen wie Tetrakohlenstoffmonofluorid und Graphitbifluorid entstehen können, wobei es nur vom Aggregatzustand der Flüssäure abhängen scheint, welche Verbindung sich bildet.

Aus dem Verhalten des Tetrakohlenstoffmonofluorids läßt sich bisher kein Anhalt dafür gewinnen, daß auch nur ein Teil des Fluors in Form von HF-Molekülen oder HF_2^-

Anionen vorliegt. Trotzdem muß der Flußsäure bei der Bildung der Verbindung eine entscheidende Rolle zukommen, denn bei Abwesenheit von Flußsäure ist Graphit im Fluorstrom bis 400° praktisch indifferent. Ebenso geht aus dem Einfluß des Flußsäure-Partialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ihre Bedeutung für die Reaktion hervor. Es ist vielleicht kein Zufall, daß für die 1. Stufe des Graphitbifluorids, deren Zusammensetzung etwa der Formel $[C_{24}]^+HF_3 \cdot 2H_2F_2$ entspricht, das Verhältnis C : Gesamtfluor gleichfalls 4 : 1 ist. Der Gedanke liegt daher nahe, daß die aus dem Flußsäure/Fluor-Gasmisch auf den Graphitkristallen bei Raumtemperatur sich niederschlagende Flußsäure-Flüssigkeitshaut zu einer intermediären Bildung des Bifluorids führt. Dieses kann wegen des Fehlens einer hinreichenden Menge flüssiger Säure nicht stabil sein und geht unter weiterer Oxydation des Graphits in das Tetrakohlenstoffmonofluorid über. Für diese Vorstellung spricht, daß bei 100° die Bildung dieser Verbindung unterbleibt; denn bei erhöhter Temperatur ist die Ausbildung einer Flüssigkeitsschicht auf dem Graphit nicht mehr möglich.

Wir hoffen, den Zusammenhang zwischen diesen beiden Verbindungen noch besser aufklären zu können.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsanordnung für die Darstellung war die gleiche wie sie in der vorangehenden Abhandlung bei den Versuchen mit einem Fluor-Strom von hohem Flußsäure-Partialdruck (200—250 Torr) beschrieben worden ist. Der Graphit, etwa 0.5 g, blieb auf Raumtemperatur. Für die Versuche wurde hauptsächlich die Graphitsorte „Purity“ der Fa. Kropfmühl mit einer Teilchengröße von 0.02—0.05 mm und einem Aschegehalt von < 0.1% benutzt, in einigen Fällen auch der Flockengraphit S40, 100C Siebfaktion 900—4900M./qcm.

Die Fluorierung wurde solange fortgesetzt, bis der Graphit keine weitere Gewichtszunahme mehr zeigte, was meist nach 1½ Stdn. der Fall war. Nach Herausziehen des Kupferschiffchens mit dem Präparat aus dem Reaktionsrohr trat infolge der Verdampfung der adsorbierten Flußsäure starke Nebelbildung ein. Die Gewichtszunahme wurde erst bestimmt, wenn diese Nebelbildung aufgehört hatte. Vor der Analyse wurden die Präparate 1—2 Tage im Vakuumexsiccator über Natronkalk aufbewahrt. Hierbei verringerte sich das Gewicht noch geringfügig, nahm aber nach dieser Zeit einen annähernd konstanten Wert an.

Die Analyse erfolgte in der gleichen Weise wie beim Kohlenstoffmonofluorid⁴⁾ durch Zersetzen mit metallischem Natrium im zugeschweißten Eisenröhren bei 800° und Bestimmung des Fluors als Bleifluoridchlorid unter genauer Einhaltung der Füllungsbedingungen¹⁾.

65. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, X. Mitteil.*): Über Oxo-cyclo-tautomerie bei der monomeren Autoxydation der Eläostearinsäureester.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs, Miltitz.]

(Eingegangen am 15. Januar 1947.)

Aus dem Autoxydationsverhalten der Ricinensäure- und Eläostearinsäureester war auf das Vorhandensein zwischenmolekular wirksamer Kräfte an konjugierten Doppelbindungs-Systemen geschlossen worden. Die Viscositätskurven des Eläostearinsäuremethylesters in Cyclohexan bestätigten diese Schlußfolgerung.

Durch Behandlung mit molekularem Sauerstoff in verdünnter Methanolösung in Gegenwart von Mineralsäuren wurde der Ester in den Methyläther eines 1,4-Lactols (2-Oxy-dihydrofuran) übergeführt. Das Autoxydationsprodukt zeigt also Oxo-cyclo-tautomerie; die Lactolform wird durch Verätherung stabilisiert.

In der VIII. Mitteil.¹⁾ konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf Ricinensäure- und Eläostearinsäureester konzentrationsabhängig ist. Ohne

*): IX. Mitteil.: B. 77, 69 [1944].

¹⁾ B. 76, 670 [1943].