

Umsetzungen mit Kryolith. I

Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Kryolith ¹⁾

Von G. SCHIEMANN, O. IMMEL, F. STEINBACH und B. CORNILS

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Aliphatische Fluorverbindungen lassen sich durch Ersatz von Chlor in Chloralkanen durch Fluor aus einfachen anorganischen Fluoriden nur schwer gewinnen. Dies gilt sowohl für Alkalifluoride als auch für Flußspat. Der Ersatz dieser Fluoride durch Kryolith, in dem das Fluor komplex gebunden ist, versprach Vorteile.

Dampfförmiger Tetrachlorkohlenstoff reagierte ab 375 °C mit Kryolith in Form von Pellets oder Mischungen aus Kryolith und Quarzsand unter Bildung von CFCl_3 (F 11) und wenig CF_2Cl_2 (F 12) und CF_3Cl (F 13). Durch Verringerung der Größe der Pellets konnte die Ausbeute gesteigert werden, höhere Brenntemperaturen setzten sie herab. Aus den Werten der Fluor- und Chloranalysen der abreagierten Festschicht konnten Hinweise auf die Zusammensetzung des festen Reaktionsproduktes gewonnen werden, gleichzeitig bestätigten sie die Befunde über die genannten gasförmigen Reaktionsprodukte.

Die systematische Erforschung der aliphatischen Fluorverbindungen begann vor etwa 70 Jahren durch F. SWARTS²⁾. 1930 schlugen A. L. HENNE und T. MIDGLEY³⁾ vor, aliphatische Fluorchlorverbindungen, insbesondere der Methanreihe, als Kältemittel zu verwenden. O. RUFF und R. KEIM⁴⁾ stellten etwa zur gleichen Zeit einige aliphatische Fluorverbindungen durch Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit elementarem Fluor oder JF_3 dar und H. S. NUTTING⁵⁾ mit BrF_3 . Die modernen Verfahren zur Darstellung

¹⁾ Diplomarbeit F. STEINBACH, Techn. Hochschule Hannover 1964; vgl. DAS-Anmeldung Nr. K 48130 IV b/120 vom 2. 11. 1962. Erf.: Kalichemie AG; G. SCHIEMANN, O. IMMEL.

²⁾ F. SWARTS, Bull. Acad. roy. Belg. **24**, 209 (1893); **33** 731 (1902); **38**, 339 (1907).

³⁾ T. MIDGLEY u. A. L. HENNE, Ind. Engng. Chem. **22**, 542 (1930).

⁴⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. Chem. **192**, 249 (1930); **201**, 245 (1931).

⁵⁾ H. S. NUTTING u. P. PETRIE, Amer. P. 1961622 (1934); Chem. Zbl. **1934**, II, 2284.

dieser Verbindungen⁶⁾ gehen im wesentlichen von Tetrachlorkohlenstoff und Fluorwasserstoffsäure aus, wobei häufig Zusätze von Metallfluoriden beschrieben wurden, so z. B. Fluoriden des Antimons⁸⁾ oder Aluminiums¹³⁾, Chroms⁹⁾, Vanadins¹⁰⁾, Titans¹¹⁾ oder Zirkoniums¹²⁾. Auch Flußspat wird zur Darstellung von Frigenen benutzt, und zwar sowohl im Festbett als auch in Fließbetten¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾. G. OLÀH und A. PAVLATH verwendeten dabei zusätzlich UV-Bestrahlung¹⁷⁾.

In neuerer Zeit wurden Fluorierungen mit komplexen Fluoriden des Siliciums (Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , BaSiF_6 u. a.) erreicht¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾. In der vorliegenden Arbeit wird Kryolith zur Fluorierung von Tetrachlorkohlenstoff verwendet, da Na_3AlF_6 gewisse Vorteile gegenüber den anderen Fluorierungsmitteln zeigt.

Zu den gewählten Reaktionsbedingungen

Tetrachlorkohlenstoff reagiert etwa ab 350° mit Kryolith unter Austausch von Chlor durch Fluor. Über 400° beginnt jedoch als Konkurrenzreaktion der thermische Zerfall des CCl_4 , über den schon früher berichtet wurde²¹⁾²²⁾²³⁾. Außerdem wirken AlF_3 sowie AlCl_3 nach W. M. MURRAY und anderen²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾ auf die primär entstehenden Bestandteile des Frigengemisches unter Disproportionierung ein. Fluorchloraliphaten unterliegen wie

⁶⁾ Freon, Frigen, Kaltron ® mit arabischen Ziffern, vgl. G. SCHIEMANN⁷⁾, im folgenden in üblicher Weise mit „F“ bezeichnet.

⁷⁾ G. SCHIEMANN, Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik, Darmstadt 1951.

⁸⁾ IG Farbenindustrie AG, Engl. P. 370356 (1930); Chem. Zbl. **1932**, II, 612.

⁹⁾ F. D. LEICESTER, Engl. P. 468447 (1937); Chem. Zbl. **1937**, II, 2900.

¹⁰⁾ H. C. CLARK u. H. J. EMELÉUS, J. chem. Soc. (London) **1957**, 2119.

¹¹⁾ C. WOOLF, Amer. P. 2860172 (11. 11. 1958); Chem. Zbl. **1960**, 5314.

¹²⁾ H. J. EMELÉUS u. G. S. PAO, J. chem. Soc. (London) **1958**, 4245.

¹³⁾ J. D. CALFEE u. C. B. MILLER, Amer. P. 2681267 (15. 6. 1954); Chem. Zbl. **1955**, 7778.

¹⁴⁾ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: DRP 662627 (1931).

¹⁵⁾ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: USP 2739989 (1956); Chem. Zbl. **1957**, 1044.

¹⁶⁾ G. OLÀH u. A. PAVLATH, Acta Chim. Acad. Sci. hung. **4**, 119 (1954).

¹⁷⁾ G. OLÀH u. A. PAVLATH, Acta Chim. Acad. Sci. hung. **3**, 191 (1953).

¹⁸⁾ J. DAHMLOS, Angew. Chem. **71**, 274 (1959).

¹⁹⁾ Dow Chemical Co. (F. OLSTOWSKI, J. D. WATSON, J. J. NEWPORT) USP 3131226 (1960); Chem. Zbl. **1965**, 49–2448.

²⁰⁾ WASAG-Chemie AG: Engl. P. 876510 (1959); Chem. Zbl. **1964**, 17–2445.

²¹⁾ G. SCHIEMANN u. O. IMMEL, Z. physik. Chem. (NF) **32**, 137 (1962).

²²⁾ W. WEITH u. V. MERZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2235 (1878).

²³⁾ R. SCHWARZ u. D. PFLUGMACHER, J. prakt. Chem. [2] **158**, 2 (1941).

²⁴⁾ W. S. MURRAY, Amer. P. 2426637 (1947); Chem. Abstr. **1948**, 199.

²⁵⁾ J. R. PAULTHORP, Amer. P. 2694739 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 10621.

²⁶⁾ D. E. PETERSEN u. K. S. PITZER, J. physik. Chem. **61**, 1252 (1957).

CCl_4 etwa ab 400°C der thermischen Zersetzung²⁷⁾. Auf Grund der in Tab. 1 zusammengestellten Bildungsenthalpien²⁸⁾ ist aber erst ab etwa 700° mit einer wesentlichen Pyrolyse der Frigene zu rechnen, nur CFCl_3 (F 11) zerfällt sich bereits bei tieferer Temperatur.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde die Umsetzung von CCl_4 in einem Festbett aus handelsüblichem Kryolith in einem Strömungsrohr durchgeführt; der untersuchte Temperaturbereich umfaßte 375 bis 500°C . Die Reaktion wurde halbkontinuier-

Tabelle 1
Bildungsenthalpien²⁸⁾

Verbindung	Bildungsenthalpie bei 400°C
CCl_4	24,6 kcal/Mol
CFCl_3	70,0 kcal/Mol
CF_2Cl_2	112,0 kcal/Mol
CF_3Cl	171,0 kcal/Mol
CF_4	218,0 kcal/Mol

lich geführt, indem der mit Stickstoff verdünnte dampfförmige Tetrachlorkohlenstoff kontinuierlich durchgesetzt, der Feststoff Kryolith dagegen chargenweise eingegeben wurde. Um eine Änderung des Zwischenkornvolumens durch abreagierten Kryolith und seine Reaktionsprodukte in Grenzen zu halten, wurden sowohl Festbetten aus Kryolithpulver allein als auch Mischungen aus gepulvertem Kryolith und Quarz verwendet, insbesondere auch solche aus pelletisiertem Kryolith.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt.

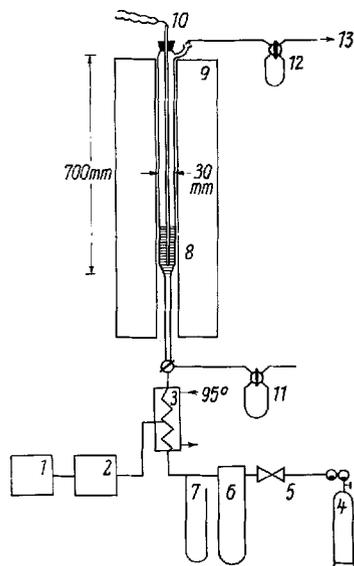


Abb. 1. Versuchsanordnung. 1 CCl_4 -Vorratsgefäß, 2 CCl_4 -Dosierapparat, 3 Verdampfer, 4 N_2 -Flasche, 5 Feinreguliertventil, 6 Strömungsmesser, 7 Manometer, 8 Reaktionsrohr mit Kryolithschicht, 9 Reaktionsgefäß, 10 Thermoelement, 11, 12 Probenahme, 13 Abzug

V Versuchsergebnisse

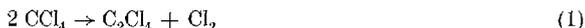
a) Analyse der Reaktionsprodukte

Das Gasgemisch aus dem Reaktionsgefäß wurde gaschromatographisch untersucht. Es enthielt außer eingesetztem Tetrachlorkohlenstoff und Stickstoff die drei Frigene F 11 (CFCl_3), F 12 (CF_2Cl_2), F 13 (CF_3Cl) und Perchlor-

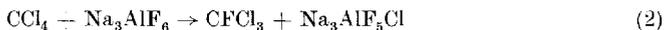
²⁷⁾ G. SÆGER, Die Chemie 55, 58 (1942).

²⁸⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Kalorische Zustandsgrößen, Band II, Teil 4, 6. Aufl., Berlin 1961.

äthylen. Letzteres war aber nur bei Reaktionstemperaturen von 424° an nachzuweisen; die Pyrolyse nach



ist unterhalb dieser Temperatur unbedeutend. Die Bestimmung von Fluor und Chlor im abreagierten Feststoff ergab, daß von den 6 Fluoratomen des Kryolith nur 1 oder 2 ausgetauscht wurden:



Setzt man Pellets ein, die vor der Reaktion bei 700° gebrannt wurden, so scheint dagegen nur ein Fluoratom aus je zwei Molekülen Kryolith substituiert zu werden.

Über die Konstitution der Verbindungen $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_5\text{Cl}$ oder $\text{Na}_3\text{AlF}_4\text{Cl}_2$ (etwa $\text{NaAlF}_4 \cdot 2 \text{NaCl}$) kann zunächst keine Aussage gemacht werden. Aus den partiellen molaren Daten²⁹⁾³⁰⁾ der Verbindungen NaCl und NaAlF_4 läßt sich die ungefähre Dichte von

Tabelle 2
Untersuchung des Festbettes

Pellets Brenntemp. [$^\circ\text{C}$] Größe [mm]	F-Gehalt		Cl-Gehalt	
	ber. Mol-%	gef. Mol-%	ber. Mol-%	gef. Mol-%
400 2,5—1,6	31,3	29,5	29,2	30,3
400 1,6—0,5	31,3	30,4	29,2	29,9
400 0,5—0,3	31,3	30,5	29,2	30,0
550 2,5—1,6	31,3	27,7	29,2	30,4
550 1,6—0,5	31,3	24,0	29,2	29,3
550 0,5—0,3	31,3	28,6	29,2	31,4
700 2,5—1,6	—	—	—	—
700 1,6—0,5	47,9	44,8	8,12	8,10
700 0,5—0,3	47,9	43,8	8,12	8,12

²⁹⁾ W. B. FRANK u. L. M. FOSTER, Met. Soc. Conf. 8, 839 (1961).

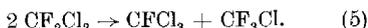
³⁰⁾ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943.

„ $\text{Na}_3\text{AlF}_4\text{Cl}_2$ “ zu $2,32 \text{ g/cm}^3$ errechnen; die experimentell ermittelten Daten schwanken nur gering um diesen Wert. Für die Dichte der abreagierten Schicht der bei 700° gebrannten Pellets ergab sich für „ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_5\text{Cl}$ “ eine Dichte von $2,66 \text{ g/cm}^3$; die experimentellen Werte lagen bei 2,71 und 2,66. Auf die Verbindungen „ $\text{Na}_3\text{AlF}_4\text{Cl}_2$ “ und „ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_5\text{Cl}$ “ deuten auch die Fluor- und Chloranalysen der abreagierten Schicht hin, deren Daten in Tab. 2 zusammengestellt sind.

b) Änderung der Reaktionsbedingungen

In der Versuchsreihe I wurden Pellets des Durchmessers 1,6 bis 2,5 mm (Brenntemperatur 400°) bei 375 , 400 und 425°C mit CCl_4 umgesetzt.

Wie Abb. 2 zeigt, ist die Reaktion stark temperaturabhängig; der Anteil des Hauptproduktes CFCl_3 (F 11) steigt von 8 Mol-% (bezogen auf eingesetztes CCl_4) bei 375°C bis auf 14 Mol-% bei 425°C . CF_2Cl_2 (F 12) trat nur in Spuren auf, der Anteil an CF_3Cl (F 13) betrug weniger als 0,5 Mol-%. Daß der Anteil an F 13 größer ist als an F 12, kann durch eine Disproportionierung gedeutet werden:



Solche Disproportionierungen sind besonders in Gegenwart von AlF_3 beobachtet worden²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾.

In der Versuchsreihe II wurde der CCl_4 -Strom bei 425°C durch ein Kryolith-Festbett geleitet, dessen Pellets in bezug auf Korngröße und Brenntemperatur abgeändert wurden. Eingesetzt wurden Pellets der Korngrößen 0,3–0,5 mm, 0,5 bis 1,6 mm und 1,6–2,5 mm, mit Brenntemperaturen von 400 , 500 und 700°C .

Als Beispiel zeigt Abb. 3 die Abhängigkeit der Frigen-Ausbeute von der Korngröße bei einer Brenntemperatur von 400° und zum Vergleich die entsprechenden Werte für 1,6–2,5 mm und 700° Brenntemperatur. Danach ermöglichen die bei 400° gebrannten Pellets der

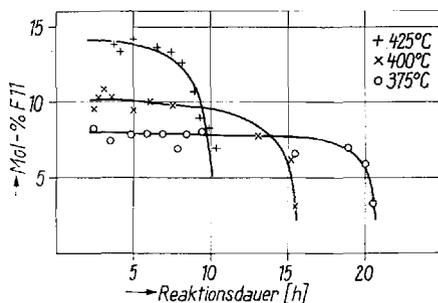


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Frigen-Ausbeute

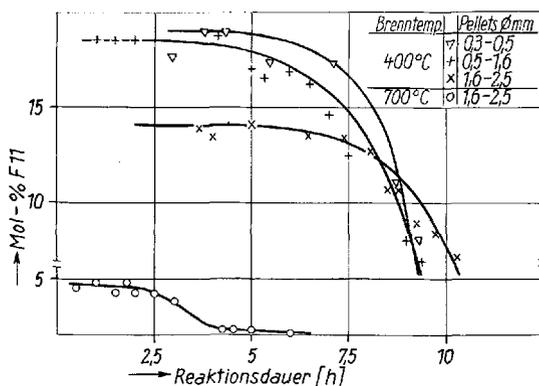


Abb. 3. Abhängigkeit der Frigen-Ausbeute von Korngröße und Brenntemperatur der Pellets

Korngröße 1,6—2,5 mm eine maximale Ausbeute an F 11 von rund 14 Mol-%, die bei 700° gebrannten Pellets der gleichen Korngröße nur eine solche von etwa 4,5%. Mit Pellets der Korngröße 0,3—0,5 mm (Brenntemp. 400°) ließen sich dagegen F 11-Ausbeuten von 19 Mol-% erreichen. Der Einsatz kleinerer Pellets mit einer größeren Oberfläche erhöht also die Frigenausbeute, während eine Erhöhung der Brenntemperatur der Pellets sie erniedrigt.

In der Versuchsreihe III wurden Festbetten aus nicht gebranntem Kryolithmehl sowie aus Gemischen von diesem mit Quarzmehl im Mischungsverhältnis $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{SiO}_2$ von 1:1 und 2:1 eingesetzt. Erwartungsgemäß machte sich in Festbetten aus pulverförmigem Kryolith das Sinken des CCl_4 -Umsatzes infolge des abnehmenden Zwischenkornvolumens besonders stark bemerkbar. Berücksichtigt man die verschiedenen Dichten für Kryolith und für die abreagierte Schicht, so errechnet sich für eine Schicht aus pelletisiertem Kryolith eine Abnahme des Zwischenkornvolumens von etwa 53%, für die einer Schicht aus pulverförmigem Kryolith eine solche von etwa 85%. Im Festbett aus Kryolithpulver muß es daher zu einem schnelleren Absinken der Frigenausbeute kommen als im Pelletfestbett, da durch das geringer werdende Zwischenkornvolumen die Strömungsgeschwindigkeit des CCl_4 -Dampfes steigt. Die Berührungszeit Kryolith/ CCl_4 -Dampf sinkt, und das pulverförmige Festbett reagiert nur an der Oberfläche; der nachströmende CCl_4 -Dampf passiert mit zunehmender Geschwindigkeit ein Festbett von ständig sinkender Aktivität.

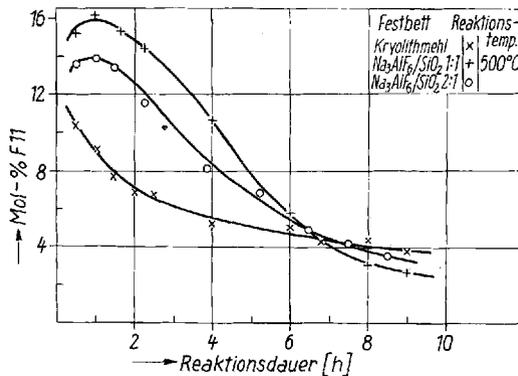


Abb. 4. Ausbeuten an F 11 bei Verwendung verschiedener Kryolith/Quarzsandgemische

Wie Abb. 4 zeigt, wird dies durch die Versuchsreihe III bestätigt. Es zeigt sich auch, daß ein Zusatz von inaktivem Quarzpulver das Zuwachsen

der Kryolithschicht zunächst verzögert; die entsprechenden Frigenausbeuten sinken erst später ab als beim Festbett aus Kryolithmehl.

Weitere Ergebnisse, insbesondere reaktionskinetischer Art, sollen in einer späteren Mitt. 4 folgen.

Experimenteller Teil

Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 1.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde dem Vorratsbehälter (1) entnommen und mit Hilfe der früher beschriebenen Dosiervorrichtung²¹⁾ (2) dem Verdampfer (3) zugeführt. Das Trägergas — nachgereinigter Stickstoff — wurde über Feinregulierventil (5) und Kapillarströmungsmesser (6) einer Stahlflasche entnommen. Das CCl_4/N_2 -Gemisch konnte entweder der Probenahme (11) entnommen werden oder das im elektrischen Ofen (9) befindliche Reaktionsrohr aus Jenaer Glas durchströmen. Das am oberen Ende des Reaktionsrohres austretende Reaktionsgemisch durchströmte auf seinem Weg zum Abzug oder einem Kondensationsgefäß die Probenahme (12), an die eine Gaspipette zur gaschromatographischen Analyse angeschlossen wurde.

Das Reaktionsrohr hatte die in Abb. 1 angegebene Form und Maße. Die Pellets wurden auf eine 3 cm hohe Schicht Glasperlen geschüttet. Das so erhaltene Festbett befand sich in einer durch Vorversuche festgestellten temperaturkonstanten Zone des Ofens (9). Die Temperatur des Festbetts wurde mit einem NiCr—Ni-Thermoelement (10) gemessen, das in einem gläsernen Schutzrohr auf- und abbewegt werden konnte.

Das gasförmige Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Analysenbedingungen waren: Trägergas Wasserstoff 2,0 NI/h; stationäre Phase 2 m-Säule mit Kieselgel I_c (der Perkin-Elmer Co.), Arbeitstemp. 95 °C. Die Dichtebestimmungen der abreagierten Reaktionsschicht erfolgten pyknometrisch mit CCl_4 als Pyknometerflüssigkeit. Die Fluor- und Chlorbestimmungen erfolgten nach MOHR bzw. S. ASCHRATOWA³¹⁾. Die Summe der Fluor- und Chlorgehalte wurde bestimmt, indem man mittels eines sauren Ionenaustauschers die Na- und Al-Ionen einer wäßrigen Kryolithlösung gegen H-Ionen austauschte. Die so gewonnene HCl/HF-Lösung wurde in vorgelegter NaOH aufgefangen und gegen Methylrot titriert. Der Ionenaustauscher I der Firma Merck hat sich hierbei bewährt. Im aliquoten Teil der wäßrigen Kryolithlösung wurde dann Chlor nach MOHR titriert.

³¹⁾ S. K. ASCHRATOWA, *Zawodskaja Laboratorja* **9**, 1064 (1957).

Wir danken der Kalichemie AG für Unterstützung der Arbeit, den Farbwerken Hoechst AG für Vergleichspräparate von Frigenen sowie Fräulein GERDA LOESCHER für tatkräftige Mithilfe.

Hannover, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1966.