

Fluoreliminierung aus Graphitfluorid mit Magnesium

Defluorination of Graphite Fluoride Applying Magnesium

Ernst-Christian Koch

COMET GmbH Pyrotechnik Apparatebau, Ruhweg 21, D-67307 Göllheim

Sonderdruckanforderungen an Dr. E.-Ch. Koch.

Fax: +49(0)631-3710537

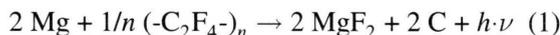
Z. Naturforsch. **56 b**, 512–516 (2001); eingegangen am 5. März 2001

Graphite Fluoride, Defluorination, Magnesium

Consolidated stoichiometric mixtures of graphite fluoride (1) and magnesium (2) upon ignition under argon atmosphere (0,1 MPa) yield very high flame temperature of ~ 5600 K as determined by infrared emission spectroscopy. The combustion product was analysed by X-ray powder diffraction and revealed the presence of magnesium fluoride and graphite as well as structurally low ordered carbon. A possible reaction mechanism is discussed.

1. Einleitung

Im Zuge der Entwicklung neuer pyrotechnischer Wirkmassen zur Emission von Infrarotstrahlung für den Einsatz in Luftfahrzeugscheinzielen [1] wurde kürzlich Graphitfluorid (1) als neues Oxidationsmittel beschrieben [2]. Herkömmliche Wirkmassen bedienen sich des binären Systems Magnesium (2)–Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) (3), welches gemäß Gl. (1) abreagiert [3].



Die das Leistungsvermögen einer Infrarotstrahlung emittierenden Wirkmasse charakterisierenden Parameter sind die spezifische Intensität E_λ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{sr}^{-1}$) und der Massendurchsatz \dot{m} ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$). So wird E_λ durch die Flammentemperatur des Systems T_f (K), sowie die Emissivität $\varepsilon(1)$ der in der Flammezone anwesenden Spezies bestimmt. Gl. (2) und (3) beschreiben den Einfluß der Temperatur und der Emissivität auf die spezifische Intensität eines Strahlers,

$$E_\lambda = \frac{1}{4\pi} H_c F_{\lambda,T} \quad (2)$$

mit

$$F_{\lambda,T} = \frac{1}{\varepsilon\sigma T^4} \int \frac{\varepsilon_\lambda C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e(C_2/\lambda T) - 1} d\lambda, \quad (3)$$

wobei ε die durchschnittliche Emissivität, und ε_λ die Emissivität bei der Wellenlänge λ , σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, C_1 und C_2 die Planckschen

Konstanten und H_c die Reaktionsenthalpie in $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ bezeichnen.

Weitere physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten zur Chemie von Infrarot-Scheinzielen wurden kürzlich an anderer Stelle diskutiert [1]. Die theoretische Flammentemperatur eines Systems ist in guter Näherung dann erreicht, wenn die integrierten Wärmekapazitäten aller in der Flammezone anwesenden Spezies bei einer Temperatur T_f der Reaktionsenthalpie ΔH_R^{298} entsprechen:

$$\int_T^{298} \sum \Delta C_{p,i}(T) dT - \Delta H_R^{298} = 0. \quad (4)$$

Der Massendurchsatz ist nach McLain [4] im wesentlichen mit der thermischen Leitfähigkeit der Wirkmasse k ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), der Zündtemperatur T_i (K) und der Reaktionsenthalpie der Wirkmasse ΔH_R^{298} ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) verknüpft. Die Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte ΔH_F^{298} beeinflussen nun sowohl E_λ als auch \dot{m} .

Insofern ist bei der Entwicklung neuer Wirkmassen anzustreben, daß die Bildungsenthalpie der Edukte möglichst niedrig und die Emissivität der Produkte möglichst groß ist.

Das eingangs beschriebene System Mg/PTFE ist dadurch gekennzeichnet, daß PTFE eine Bildungsenthalpie von $809.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist [5] und der entstehende Ruß eine Emissivität von $\varepsilon = 0.95$ besitzt [6].

Zur Steigerung von E_λ und \dot{m} gegenüber dem System Mg/PTFE ist es nun erforderlich, ein solches

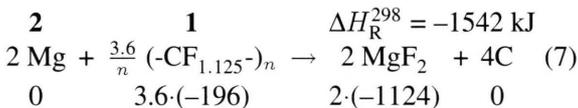
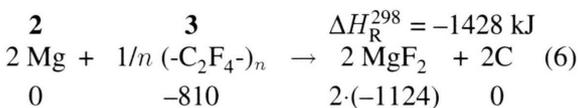
Oxidationsmittel zu wählen, welches einen geringeren ΔH_F^{298} -Wert als PTFE besitzt und bei dem bei der Reaktion ein Stoff gebildet wird, welcher eine möglichst hohe Emissivität aufweist.

Die Bildungsenthalpie gesättigter Fluorkohlenstoffverbindungen als Funktion des Quotienten $n(F)/n(C) = x$ kann über die lineare Beziehung

$$\Delta H_F^{298}(CF_x) = -257.99x + 93.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5)$$

angenähert beschrieben werden [7].

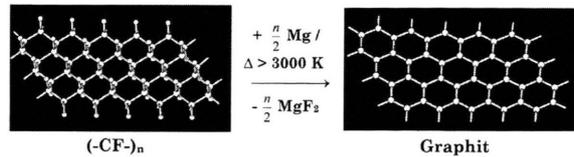
Die Bildungsenthalpie monofluorierter Fluorkohlenstoffe ist also niedriger, als die difluorierter Verbindungen wie beispielsweise PTFE (**3**). Aus diesem Grund wurde als neues Oxidationsmittel die Titelverbindung **1** ausgewählt [8]. Bei der Stöchiometrie, $(-CF_x)_n$ mit $x = 1.125$, beträgt $\Delta H_R^{298} = -195.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9], ist also um den Faktor vier kleiner als bei Verbindung **3**. Daher liefert die theoretische Berechnung für ein stöchiometrisches Gemisch aus **1** und **2**, 28/72 (Gew%), eine um 114 kJ höhere Reaktionswärme als das System **3** und **2** (32/68):



Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von **1** gegenüber **3** offenbart sich anhand der Struktur von **1** (Schema 1).

1 besitzt eine formal unendliche zweidimensionale Schichtstruktur aus kondensierten Kohlenstoff-Sechsringen in Sesselkonformation [10]. Die Stapelung der einzelnen Schichten übereinander ist mit hoher Wahrscheinlichkeit statistisch, was auch durch die Schwierigkeiten bestätigt wird, an **1** eine kristallographische Strukturbestimmung durchzuführen.

Durch formale reduktive Eliminierung des Fluors in **1** sollte Graphit zurückgebildet werden können. Im Gegensatz dazu erscheint die Bildung von Graphit-Schichten („Graphene“) aus der linearen Kohlenstoffkette von Verbindung **2** schwierig, da eine Verringerung der Entropie eintreten müßte. Dies wird dadurch bestätigt, daß der gemäß Gl. (1) gebildete Kohlenstoff röntgenamorph ist [11].



Schema 1.

Graphit selbst besitzt eine etwas bessere Emissivität als Ruß und zwar $\varepsilon = 0.98$ [6] und führt daher auf Grundlage von Gl. (2) und (3) zu einer gegenüber Gl. (1) bzw. (4) höheren spezifischen Strahlstärke [2].

2. Experimentelles

Warnhinweis: Alle Arbeiten sind unter strenger Einhaltung von Sicherheitsvorschriften in Anlehnung an die Richtlinie VBG 55 k des Verbands der chemischen Industrie durchzuführen. Insbesondere ist auf flammhemmende Schutzkleidung sowie Potentialausgleich beim Manipulieren zu achten um Ladungstrennungen als Ursache von akzidentellen Auslösungen zu verhindern.

Die Reaktionsmischung wurde aus Graphitfluorid (**1**), polymer (Partikelgröße: 400 mesh, Fluorgehalt > 61%) Art.-Nr. 37,245-5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-82039 Deisenhofen, Magnesium (**2**) LNR 61 Non Ferum Metallpulver, (Partikelgrößenverteilung: 11% > 63 μm , 53% 63 - 40 μm , 36% < 40 μm) A-5111 St. Georgen Eckhardt GmbH, und Aceton, purum, Merck KG, D-64239 Darmstadt hergestellt.

In ein 250 ml Becherglas werden 25 ml Aceton vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 3.250 g (0.11 mol) Graphitfluorid (**1**) und 1.750 g (0.07 mol) Magnesium (**2**) eingetragen. Die schwarze Suspension wird so lange im Luftstrom des Abzugs bei RT gerührt, bis eine noch gerade fließfähige graue Masse entstanden ist.

Diese Mischung setzt sich im unverdichteten Zustand nach Zündung explosionsartig um und entwickelt dabei eine sehr starke Hitze. Eine Auslösung kann durch offene Flammen oder elektrische Entladungen durch z. B. einrieselndes Mg-Pulver, sowie statische Entladungen durch nicht elektrisch leitfähige Schutzkleidung ausgelöst werden.

Dieses Material wird durch ein Sieb der Maschenweite 1.5 mm passiert und das entstandene Granulat 60 min bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Granulat wird dann in einem KBr-Presswerkzeug mit 12 Tonnen Pressdruck und 20 s Haltezeit zu einem zylindrischen Pellet verdichtet. Die Dichte des Pellets beträgt $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dies sind 72% bei einer theoretischen möglichen Dichte von $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei angenommener dichtester Packung sphärischer Partikel von **1** und **2**. Das Pellet wird am

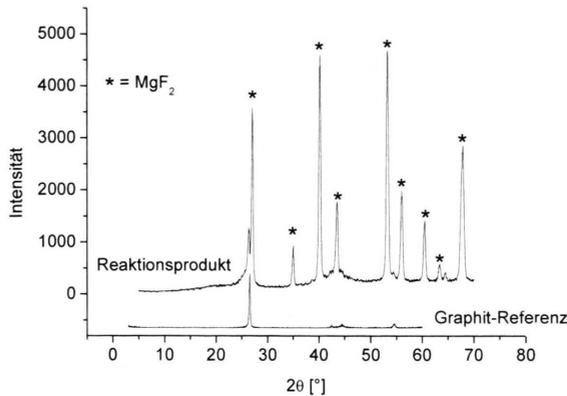


Abb. 1. Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Graphit.

Boden eines Edelstahl-Zylinders ($l = 40$ cm, $d = 10$ cm), welcher bis zu 90% der Mantelfläche in einem Eisbad gehalten wird, mittels einer Schwarzpulverzündschnur gezündet. Zur Vermeidung störender Begleitreaktionen des Luftsauerstoffs und Luftstickstoffs mit den Reaktanden wird der Zylinder vor (120 s), während und kurze Zeit nach der Reaktion (20 s) mit Argon gespült ($500 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$). Bei der Zündung erscheint eine grellweiße Flamme.

Nach der Reaktion hat sich am Boden des Zylinders, in einem ca. 5 cm im Durchmesser messenden Kreis um das Pellet herum eine bis zu 1 mm starke Schicht aus einem schwarzen pulverförmigen Material gebildet. Dieses Material wird mit einem Spatel entfernt und direkt für die pulverdiffraktometrische Messung eingesetzt. Aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts von MgF_2 ($\text{p}K_L = 8.2$) [12] konnte eine Abtrennung dieser Verbindung durch Auswaschen bislang nicht durchgeführt werden.

2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Siemens D 5005 Diffraktometer / $\text{Cu K}\alpha$) des Verbrennungsrückstands (0.05° Schritte, $20 \text{ s} \cdot \text{Schritt}^{-1}$, Bereich $5 - 70^\circ$ in 2θ) zeigt zwölf Reflexe (Abb. 1). Davon können zehn dem bei der Reaktion entstandenen Magnesiumfluorid zugewiesen werden. Zwei Reflexe bei $2\theta = 26.5^\circ$ und 54.4° werden Graphit zugewiesen. Als Referenz wurde eine Probe natürlicher Graphit (Edelgraphit GmbH, D-53175 Bonn) aufgenommen.

2.2. Infrarot-Emissionsspektrometrie

Ein wie oben beschrieben gefertigter Pressling wird auf einem Messing-Zylinder ($h = 100$ mm, $d = 220$ mm) zwischen senkrecht stehenden Stahlsplinten, welche quadratisch um den Mittelpunkt der Stirnseite angeordnet sind, mit einem Klebeband fixiert und mit einem elektrischen

Anzünder versehen. Dieser Aufbau befindet sich höhengleich zum Sichtfeld (6 mrad) in 10 m Entfernung zu einem IR-Spektorradiometer. Dabei wird das Sichtfeld des Spektorradiometers ($d = 2$ cm) etwa 1 cm über dem Pellet ausgerichtet. Vor und während der Messung wird mit einem Abzug ($3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) die Luft vertikal aus der Verbrennungszone weggeführt, um Eigendämpfung der Strahlung durch die Abbrandprodukte zu verhindern.

2.2.1. Infrarotspektorradiometer

Es wurde ein Infrarotspektorradiometer der Firma Polytex/Waldbronn Typ: SR 7000, mit Flüssig-Stickstoff gekühltem MCT-Detektor eingesetzt. Die Scanrate betrug 100 Hz, das Sichtfeld 6 mrad, die CVF-Zeit 0.1 s, die Chopperfrequenz 1800 Hz und die Meßentfernung 10 m. Das Spektorradiometer wurde zuvor am gleichen Standort mittels eines auf 1000 K geheizten Schwarzkörperstrahlers SR-32-SR der Firma CI Electro-Optic Systems, Haifa/Israel kalibriert.

3. Diskussion

Abb. 2 zeigt mit Kurve A das Wellenlängen-aufgelöste Spektrum bei $t = 1.5$ s im Bereich zwischen 8 und $13 \mu\text{m}$. Auf der Abszisse ist die Strahlstärke in $\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ angegeben. Der gezeigte Verlauf korrespondiert, bei angenommener Emissivität $\varepsilon = 1.00$ der Strahlungsquelle, mit der eines Schwarzkörperstrahlers der Temperatur 5600 K. Da aber in der Flammenzone nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Magnesiumfluorid zugegen ist, dessen Emissivität einen Bruchteil der von Graphit oder Ruß beträgt, $\varepsilon(\text{MgF}_2) = 0.35$, ist die Gesamtemissivität der Flamme kleiner, so daß angenommen werden muß, daß die tatsächliche Flammentemperatur erheblich höher liegt. Kurve B zeigt den Verlauf eines Schwarzkörperstrahlers der Temperatur 5600 K.

Der emissionspektroskopisch ermittelte Meßwert deckt sich dennoch gut mit einer nach Gl. (2) berechneten Flammentemperatur bei einer angenommenen Zusammensetzung der Flammengase ($57.7\% C_{(\text{Graphit})}$, und $28\% \text{MgF}_2$, Rest Fluorkohlenstoffverbindungen [13]) zu 5260 K. Das eingangs beschriebene System ($-\text{C}_2\text{F}_4-$)_n/Mg liefert selbst bei der optimalen Stöchiometrie lediglich eine Flammentemperatur von 3800 K [3]. Somit stellt das hier beschriebene System nach Kenntnis des Autors das einzige bekannte Festkörpersystem dar, welches eine Flammentemperatur jenseits von 5000 K liefert. Ähnlich hohe Werte wurden zwar seit langem

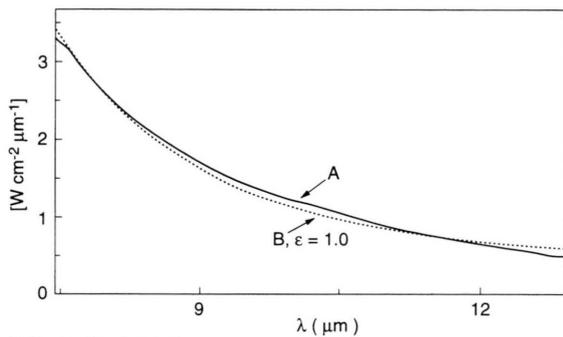


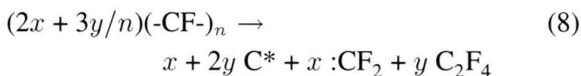
Abb. 2. Strahlstärke.

für das lithergole Paar $\text{Be}_{(s)}/\text{F}_{2(l)}$ hervorgesagt (T_f : 6030 K) [14], jedoch nie praktisch verifiziert.

Die Bildung von Graphit, durch Behandlung von **1** in einem Argon-Plasma bei 5000 - 8000 K, wurde kürzlich beschrieben [15]. Allerdings läßt die in Literatur 15 offenbarte Prozeßführung (Argon-Atmosphäre) keine Umsetzung von **1** mit einer anderen Verbindung zu, sondern vermittelt nur eine kombinierte Thermo- und Photolyse des Ausgangsmaterials, welche zur nachgewiesenen Bildung von Blähgraphit und darüber hinaus zu Tetrafluormethan (CF_4) führen dürfte.

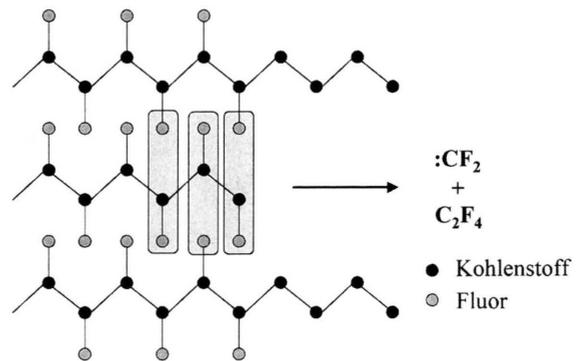
Obwohl die leichte Aktivierbarkeit tertiärer C-F-Bindungen aufgrund niedriger liegender σ^* -Orbitale schon lange bekannt ist [16], wurde bislang noch nicht versucht durch Einsatz halophiler Metalle, wie beispielsweise Magnesium, Aluminium oder Zirconium die Titelverbindung **1** einer reduktiven Fluoreliminierung zu unterwerfen.

Die thermische Zersetzung von **1** unter Stickstoff bei 600 °C erfolgt nach Gl. (8) [17].



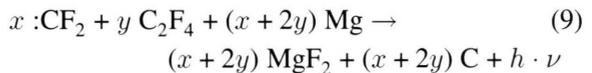
Schema 2 zeigt den angenommenen Zersetzungsmechanismus. Es wird hierbei diskutiert, daß die Fluoratome zum Rand jedes Schichtstapels wandern und dort als Difluorcarben und Tetrafluorethylen abgespalten werden, wobei die Kohlenstoffschichten durch den Abbau jeder zweiten Schicht zu 50% gestaucht werden [7]. Zurück verbleibt ein wenig geordneter Kohlenstoff, was durch pulverdiffraktometrische Aufnahmen gezeigt werden konnte [17].

Bei der hier besprochenen Reaktion kann ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden. Da aber im Gegensatz zur Thermolyse von **1** unter Schutzgas



Schema 2.

hier nun Magnesium zugegen ist, liefern die freigesetzten Fluorkohlenstoffverbindungen mit Magnesium in der Gasphase, in stark exothermer Reaktion, Magnesiumfluorid und Kohlenstoff (Gl. (9)).



Das heißt, im Gegensatz zu den in [15] gewählten Bedingungen wird hier die für die Zersetzung von **1** erforderliche Energie aus der Bildung des Magnesiumfluorids geliefert. Zugleich zeigt die pulverdiffraktometrische Untersuchung, daß zumindest ein Teil des erzeugten Kohlenstoffs geordnet vorliegt. Dies ist auf die hohe berechnete und auch gemessene Flammentemperatur von 5600 K zurückzuführen. Diese liegt nämlich erheblich höher als die bekannte Graphitierungstemperatur von $T > 2300 \text{ K}$, so daß ideale Bedingungen für die Graphitbildung angenommen werden können [18].

Somit wird der im Stapel verbliebene Kohlenstoff einer thermisch bedingten Neuorganisation zu Graphit gemäß



unterworfen. Bislang ist unklar, inwieweit der in der postulierten Reaktion (6) gebildete Kohlenstoff ebenfalls an einzelne Graphitschichten angelagert wird und damit auch „geordnet“ wird.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Graphit durch stark exotherme Defluorierung der Titelverbindung **1** mit Magnesium gelingt. Zugleich konnte mit dem Sy-

stem Magnesium / Graphitfluorid (1) die höchste, bislang mit Festkörperreaktionen erzielbare Flammentemperatur von 5260 K gemessen werden.

Laufende thermoanalytische Untersuchungen sollen die Kinetik der Reaktion zwischen Magnesium und Graphitfluorid aufklären. Außerdem soll mit anderen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Ti, Fe oder Al untersucht werden, ob auf diese Weise direkt die Graphit-Einlagerungsverbindungen der

entsprechenden Metallfluoride [19] gebildet werden können.

Dank

Der Autor dankt Herrn Dr. M. Hartmann und Herrn Dipl.-Chem. C. Bischoff / Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern für die Durchführung der pulverdiffraktometrischen Aufnahmen.

-
- [1] E.-C. Koch, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **26**, 3 (2001).
- [2] E.-C. Koch, DE 19964172, Comet GmbH (1999).
- [3] E.-C. Koch, A. Dochnahl, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **25**, 37 (2000)
- [4] J. H. McLain, *Pyrotechnics from the Viewpoint of Solid State Chemistry*, The Franklin Institute Press, Philadelphia, S. 48 (1980).
- [5] F. Volk, *Thermochemische Datenbank, ICT* (1998).
- [6] A. J. LaRocca, *Artificial sources*, in J. S. Accetta, D. L. Shumaker, *The Infrared and Electro-Optical Systems Handbook*, Bd. 1, S. 112, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, (1996).
- [7] P. Kamarchik (Jr.), J. L. Margrave, *Acc. Chem. Res.* **11**, 296 (1978).
- [8] E.-C. Koch, 10. GDCh Vortragstagung – Anorganische Funktionsmaterialien – 26. - 29. September 2000, Münster, Posterbeitrag A62 (2000).
- [9] T. Nakajima, N. Watanabe, *Graphite Fluorides and Carbon-Fluorine Compounds*, S. 56, CRC Press, Boca Raton (1990).
- [10] P. Pelikán, A. Zajac, J. Minár, J. Noga, M. Straka, P. Baňacký, S. Biskupič, *Fakulta chemická VUT v Brne*, Report, 07.02.2000.
- [11] E.-C. Koch, unveröffentlichte Ergebnisse (2001).
- [12] U. R. Kunze, *Grundlagen der quantitativen Analyse*, 2. Aufl., S. 301, Thieme Verlag, Stuttgart (1986).
- [13] B. J. McBride, S. Gordon, *Computer Program for calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*, NASA RP 1311, Juni 2000.
- [14] A. Dadiou, R. Damm, E. W. Schmidt, *Raketentreibstoffe*, S. 189, Springer Verlag, Wien (1968).
- [15] T. J. Manning, M. Mitchel, J. Stach, T. Vickers, *Carbon* **37**, 1159 (1999).
- [16] P. Kebarle, S. Chowdhury, *Chem. Rev.* **87**, 513 (1987).
- [17] N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, *Graphite Fluorides*, S. 122., Elsevier Publisher, Amsterdam (1988).
- [18] P. Bernier, S. Lefrant, *Le Carbone Dans Tout Ses États*, S. 172, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1997).
- [19] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, 2nd ed., S. 491, Cambridge University Press (1997).