

56. Otto Ruff: Vom Jodoform zum Fluoroform. (Gemeinsam mit O. Bretschneider, W. Luchsinger und G. Miltschitzky).

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule und Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

In der Erwartung, durch Substitution des Wasserstoffs im Fluoroform auf einfache Weise zu anderen Trifluor-methan-Derivaten kommen zu können, haben wir die verschiedenen Möglichkeiten der Gewinnung von Fluoroform aus Jodoform und Chloroform geprüft, mit dem Ziel, Höchstausbeuten festzustellen. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die Literatur-Angaben über die Eigenschaften des Fluoroforms ergänzt und den als Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen: CHJ_2F , CHJF_2 , CHCl_2F und CHClF_2 eineige Aufmerksamkeit zugewandt.

Jodoform und Metallfluoride.

Die Reaktion zwischen CHJ_3 und AgF muß durch eine geeignete Verdünnung der Mischung beider Stoffe gemäßigt werden. Meslans¹⁾ benutzte als Verdünnungsmittel Chloroform, Valentiner und Schwarz²⁾ fügten der Reaktions-Mischung Sand zu. Die letztgenannten Forscher wollen 100% Ausbeute erhalten haben. Eine Nachprüfung ihrer Angaben führte zu einem anderen Ergebnis: Das CHF_3 enthielt u. a. CO und wesentliche Mengen SiF_4 ; die Ausbeute blieb, in welcher Form sie auch berechnet wurde, stets unter 50%. Wir ersetzten den Sand durch Flußspat-Pulver und stellten mit verschiedenen Mischungs-Verhältnissen Reihen-Versuche an, bei denen wir nicht nur mit $\text{AgF} + \text{CHJ}_3$, sondern auch mit $\text{HgF} + \text{CHJ}_3$ arbeiteten³⁾. So fanden wir das die günstigsten Ausbeuten an CHF_3 (bezog. auf CHJ_3) liefernde Mischungs-Verhältnis von $\text{AgF} : \text{CaF}_2 = 1 : 4$ und $\text{HgF} : \text{CaF}_2 = 1 : 1.2$. Die $\text{AgF}-\text{CaF}_2$ -Mischung gewannen wir in der besten Form durch Eintrocknen der AgF -Lösung zusammen mit gefällttem CaF_2 . Der einfacheren Darstellung wegen ziehen wir das HgF dem AgF vor und arbeiten wie folgt:

Darstellung von Fluoroform⁴⁾:

HgF , CHJ_3 und CaF_2 werden im Gewichts-Verhältnis 33.4 : 20 : 40 zusammengerieben und in einen Glaskolben von 100 ccm Inhalt gefüllt, an den sich eine durch flüssige Luft gekühlte Gasfalle und ein Trockenrohr anschließen. Man erwärmt den Kolben z. B. im Schwefelsäure-Bade. Bei etwa 80° setzt die Reaktion ein, und die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt von selbst allmählich auf ~150°. Der Inhalt der Gasfalle, durch etwas Jod gefärbt, wird aus einem Bad von -30° bis -40° fraktioniert. Das bei dieser Temperatur die Falle verlassende Gas ist praktisch reines Fluoroform und kann z. B. in einem Gasometer aufgefangen werden. Ausbeute etwa 520 cm³ = etwa 45% d. Th. In der Falle verbleiben etwas CHF_2J und CHFJ_2 . Von dem zweiten Stoff ist auch noch etwas in der Reaktionsmischung verblieben und kann aus dieser, nachdem die Reaktion beendet ist, unter vermindertem Druck gleichfalls in die Gasfalle herübergezogen werden.

¹⁾ M. Meslans, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 717 [1890], Ann. Chim. [7] 1, 396.

²⁾ Valentiner u. Schwarz, Dtsch. Reichs-Pat. 105916, 106513; C. 1900 I, 525, 886.

³⁾ Diplom-Arbeit W. Luchsinger 1932.

⁴⁾ Darstellung von HgF : O. Ruff, Chem. d. Fluors 1920, S. 34.

Ta -
HgF

Nr.	Angewandte Menge von			Mol.- verhältn.	Gew.- Verhältn.	mm Hg	Ausbeute in Mol.-%, bezogen auf CHJ_3		
	HgF	CHJ_3	CaF_2	$\text{HgF}:\text{CHJ}_3$	$\text{HgF}:\text{CaF}_2$		CHF_3	CHJF_2	CHJ_2F
1	100	90	150	2 : 1	1:1.5	20	5.86	17.22	47.75
2	44	39.4	66	2 : 1	1:1.5	500	8.09	29.79	14.33
3	54.7	39.4	82	2.5:1	1:1.5	500	9.57	26.97	9.79
4	54.7	39.4	82	2.5:1	1:1.5	300	8.65	10.28	25.35
5	87.6	39.4	131	4 : 1	1:1.5	400	24.83	28.93	9.79
6	87.6	39.4	105.1	4 : 1	1:1.2	200	15.52	30.34	13.29

Es wurden 55.7 % des

Die Gewinnung von Jod-difluor- und Dijod-fluor-methan wird am besten mit derjenigen des Fluoroforms verbunden: An den Glaskolben mit dem Reaktionsgemisch werden, anstatt einer, drei Gasfallen angeschlossen. Die erste wird durch Eis gekühlt; sie hält den größten Teil des CHJ_2F zurück. Die zweite, mit flüssiger Luft gekühlte, ist für das CHJF_2 und CHF_3 bestimmt. Die dritte ebenso gekühlte hält die Luft-Feuchtigkeit fern. Nachdem alles aus dem Reaktionskolben herausgezogen worden ist, werden durch Erwärmen der Fallen die einzelnen Fraktionen durch Destillieren im Hochvakuum bei -110° und bei 0° noch sauberer getrennt. Das gewonnene CHJ_2F wird in Äther gelöst, durch Schütteln mit sehr verdünnter Natriumbisulfite-Lösung rasch von Jod befreit, über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum bei $15-20^\circ$ endgültig fraktioniert. Nach 2-maligem Destillieren zeigen Vorlauf, Hauptlauf und Nachlauf die gleiche Schmelztemperatur von -34.5° .

Über die Ausbeuten in Abhängigkeit von verschiedenen Mischungsverhältnissen und Gasdrucken im Reaktionsgefäß unterrichtet Tabelle I.

In keinem Fall haben wir einen vollständigen Umsatz erreicht. Ein Teil des CHJ_3 wurde durch die Reaktionswärme ausgeschmolzen und in die kühleren Teile der Apparatur destilliert. Die Umsetzung findet mit der Bildung eines Komplexes, wahrscheinlich der Zusammensetzung $\text{HgJ} \cdot \text{HgF}$, dessen Untersuchung der Zukunft überlassen bleiben muß, ihr Ende. Allerlei Versuche, die Ausbeute weiter zu verbessern, schlugen fehl. Wir bauten z. B. eine Kugelmühle, in der die Reaktion durchgeführt wurde; sie konnte geheizt und evakuiert werden. Ein erheblicher Teil des CHJ_3 entzog sich trotzdem der Reaktion.

Das Ergebnis aller Versuche war die Feststellung, daß die Menge an weiter fluoriertem Produkt durch eine Erhöhung des Gasdrucks im Reaktionsraum und die Verwendung HgF-reicherer Mischungen vermehrt wird. Durch diese Maßnahmen werden die Verweilzeit der Gase in der Reaktionsmischung und die wirksame Oberfläche vergrößert.

Andere Metallfluoride: PbF_2 , ZnF_2 , CuF_2 , CoF_3 und SbF_3 lieferten bis etwa 100° keine merkbaren Mengen CHF_3 .

belle I.
+ CHJ₃

Gesamt- ausbeute	Ausbeute in Mol.-%, bezogen auf HgF				Bemerkungen
	CHF ₃	CHJF ₂	CHJ ₂ F	Gesamt- ausbeute	
70.83	8.79	17.22	23.87	49.88	Im Versuch Nr. 4 wurde im Reaktions-Rückstand das verbliebene Jodoform mit Chloroform extrahiert und nach Abdunsten auf dem Wasserbade und nach- träglichem Trocknen ge- wogen.
52.21	12.13	29.79	7.16	49.08	
46.33	11.48	21.56	3.92	36.96	
43.68	9.66	8.22	10.14	28.02	
63.55	18.62	14.46	2.45	35.53	
59.15	11.64	15.17	3.32	30.13	

angewandten Jodoforms zurückgewonnen.

Chloroform und Metallfluoride: Bereits Chabrié⁵⁾ hat CHF₃ aus CHCl₃ mit AgF bei 100—200° im evakuierten Bombenrohr dargestellt. Wir haben gefunden: Schickt man CHCl₃-Dampf langsam über unsere AgF-CaF₂-Mischung, die auf Hürden in einem elektrisch heizbaren Kupfer-Turm ausgebreitet ist, und fängt die Reaktionsprodukte in Gasfallen, gekühlt durch Kältebäder, auf, so findet man bei 100° die Bildung von CHCl₂F mit einer Ausbeute von etwa 57% des angewandten CHCl₃, bei 250° die von CHClF₂ mit einer Ausbeute von etwa 48%, und bei 340° tritt neben dem CHClF₂ auch das CHF₃ mit einer Ausbeute von vielleicht 10% auf. Bei 340° sintert aber bereits die AgF-CaF₂-Mischung und wird entsprechend reaktions-träge. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen schreitet die Fluorierung mit der Temperatur vorwärts.

Auch PbF₂ liefert bei etwa 500° unter anderen Zersetzungsprodukten ein wenig CHCl₂F. CHCl₂F und CHClF₂ sind aber bereits von M. Swarts⁶⁾ und H. S. Booth⁷⁾ dargestellt worden, und zwar aus CHCl₃ + SbF₃(+Br₂); wir sind deren Bildung darum nicht weiter nachgegangen.

Das Fluoroform, CHF₃.

Reinigung: Das Rohgas wurde mehrmals in einem Glaskolben mit 2-n. NaOH geschüttelt, dann getrocknet und fraktioniert; dabei sank das Mol-Gew. z. B. von 77.8 auf 69.9 (theoret. 70.0).

Analyse: Eine abgemessene Menge CHF₃ wurde zwischen Quecksilber-Büretten über metallisches Natrium in einem Quarzrohr hin- und hergeleitet; das Natrium war zuvor durch Erhitzen im Vakuum entgast worden.

100 ccm CHF₃ gaben, entspr. der Theorie, 50 ccm H₂.

Dampfdruck und Sdp.₇₆₀: Die Messung geschah wie hier üblich⁸⁾ unter Verwendung eines Quarzspiral-Manometers als Nullinstrument und eines gegen den Dampfdruck von CO₂, C₂H₄ und O₂ geeichten, dreifachen Kupfer-Konstantan-Thermoelements.

⁵⁾ C. Chabrié, Bull. Soc. chim. France, [3] 7, 24.

⁶⁾ M. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [3] 24, 174.

⁷⁾ H. S. Booth u. E. May Bixby, Ind. eng. Chem. 24, 637.

⁸⁾ O. Ruff u. F. Laass, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 214.

Tabelle II.

Dampfdruck des CHF_3 .

t°	T° absol.	p gemess.	p ber.
— 89.0	184.0	551.2	539.6
— 96.0	177.0	328.1	328.1
— 110.6	162.4	102.0	101.5
— 116.3	156.7	60.8	60.5
— 123.0	150.0	31.7	31.7

Den gemessenen Drucken entspricht die Gleichung:

$$\log p = 8.193 - 1004.85/T.$$

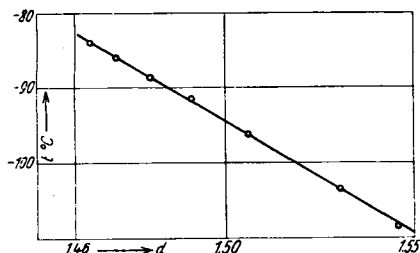
Daraus ergibt sich als Siedetemperatur:

$$\text{Sdp.}_{760} = 188.8^\circ \text{ absol.} = -84.4^\circ,$$

und als Verdampfungswärme nach de Forcrand $\lambda_s = 3740 \text{ cal/Mol}$ und nach Clausius-Clapeyron $\lambda_s = 4564 \text{ cal/Mol}$. Die Troutonsche Konstante λ_s/T_s ist im ersten Fall 19.8, im zweiten 24.2.

Schmelztemperatur: Es wurden Schmelzkurven und Erstarrungskurven aufgenommen: Schmp. = $113^\circ \text{ absol.} = -160^\circ$.

Spezifisches Gewicht des flüssigen CHF_3 : Eine bestimmte Gasmenge wurde in einem Quarz-Pyknometer verdichtet, das durch Auswägen mit Quecksilber geeicht war. Das Pyknometer wurde nach der Füllung oberhalb der Teilung abgeschmolzen. In Bädern verschiedener Temperatur wurde abgelesen. Die Dampfmenge über der Flüssigkeit wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die gefundenen Werte (s. Fig. 1) lassen sich wiedergeben durch die Gleichung $d = 2.1004 - 0.00337 \cdot T$. Daraus folgt das Molvolumen beim Siedepunkt $M : V_{kp} = 47.81$.

Fig. 1. Dichte d. flüss. CHF_3 .

Spezifisches Gewicht des festen CHF_3 : Das Pyknometer wurde langsam in flüssige Luft eingeführt, sodaß das CHF_3 von unten her erstarrte. Als Minimalwert wurde $\text{gr/ccm.} 1.935$ gefunden.

Das chemische Verhalten des CHF_3 ⁹⁾: Hier ist zunächst die hervorragende thermische Beständigkeit bemerkenswert: das CHF_3 kann für sich und in Gegenwart von KF auf 1150° erhitzt werden, ohne HF abzuspalten; dann aber auch die relativ große Beständigkeit gegenüber allen, dem H gegenüber negativen und oxydierenden Reagenzien¹⁰⁾. Mit HNO_3 für sich allein, oder in Mischung mit konz. H_2SO_4 , N_2O_3 , AgNO_3 bleibt es noch bei 150° 14 Stdn. unverändert. Oberhalb 175° wird es durch N_2O_3 total zerstört. Selbst das außerordentlich reaktionsfähige NOF zerstört es bei 100° im Verlauf von 3 Stdn. noch nicht völlig, und Mn_2O_7 ist bei 25° ohne Wirkung. Wenn das CHF_3 durch Oxydationsmittel angegriffen wird, so findet man in

⁹⁾ Die das chemische Verhalten kennzeichnenden Versuche sind für alle unsere Stoffe soweit irgend möglich, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ durchgeführt worden.

¹⁰⁾ Nach Versuchen von G. Scholz, Dipl.-Ing., Breslau.

den Reaktionsprodukten COF_2 und HF bzw. in Glas SiF_4 . Die Umsetzung mit elementarem Fluor bedarf der Zündung. Sie liefert neben HF : CF_4 und C_2F_6 . Gemische von CHF_3 und F_2 bringt der elektrische Funken zur Explosion.

Die Beständigkeit des CHF_3 beweist, daß das H-Atom in engstem Verband mit dem C-Atom durch eine sehr beständige gemeinsame Elektronen-Hülle geschützt ist. Nur stark polare Reagenzien vermögen diese Hülle positiv so weit zu deformieren, daß eine Reaktion möglich wird. Bei $15-20^\circ$ erreicht man dies noch nicht mit flüssigem Ammoniak, und nur außerordentlich langsam mit Wasser. Flüssiges Ammoniak reagiert mit CHF_3 auch nicht in Gegenwart von Schwefel, Jod und AgJ ; dagegen bilden sich nach Zusatz von KNH_2 langsam KF und $(\text{NH}_4)\text{CN}$, welches letzteres sich zu braunen, in flüssigem NH_3 zum Teil wenig löslichen Stoffen umsetzt. Ähnlich wie die KNH_2 -Lösung wirken auch wäßrige Alkalihydroxyd-Lösungen. Sie bilden langsam Formiat und KF^{11}).

Beim Überleiten des CHF_3 über CaO bleibt es bei 365° unverändert, bei 530° ist es nach 5-maligem Überleiten noch nicht völlig zerstört, der Kalk enthält aber CaF_2 und C, das Restgas riecht nach H.COOH , $\text{CH}_3.\text{COOH}$ und CH_2O . Bei 1000° hat man nur noch H_2 , C, CaF_2 und CaCO_3 . Beim Erhitzen mit metallischem Natrium gibt CHF_3 unter lebhaftem Erglühen NaF , C und H_2 .

Das Difluor-monojod-methan, CHJF_2 .

Das CHJF_2 ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 700 mm bei $15-20^\circ$. Es ist sehr empfindlich gegen Licht und Sauerstoff, scheidet Jod aus und färbt sich dabei erst gelb, dann intensiv rot. Vor Licht und Luft geschützt, hält es sich unbegrenzt.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab ein Mol.-Gew. von 177.7 (theoret. 178).

Analyse: Eine gewogene Menge der Verbindung wurde in ein evakuiertes Quarzröhrchen destilliert, in dem sich ein Stück metallisches, zuvor sorgsam entgastetes Natrium befand. Nach dem Einkondensieren wurde das Röhrchen zugeschmolzen und auf seiner ganzen Länge zur schwachen Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde es geöffnet, das überschüssige Natrium mit Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und vom Kohlenstoff abfiltriert. Das Fluor wurde als CaF_2 gefällt und gewogen:

0.1660 g Subst.: 0.0737 g CaF_2 (= 0.0359 g Fluor). Ber. F 21.36. Gef. F 21.62.

Zur Bestimmung des Jods wurde ein Teil der Lösung mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung titriert, bis kein AgJ mehr fiel.

0.1627 g Subst. verbraucht. 10.40 ccm $n_{10} \text{-AgNO}_3$ ($f = 0.8810$) = 0.11627 g Jod.
Ber. J 71.33. Gef. J 71.76.

Die Dampfdrucke wurden in der hier üblichen Weise gemessen. Zur Messung oberhalb 0° wurde ein geeichtes Quecksilber-Thermometer und unterhalb 0° ein 3-faches Kupfer-Konstantan-Thermoelement verwendet. Einige der gemessenen Zahlen zeigt Tabelle III.

¹¹⁾ s. a. M. Meslans, Ann. Chim. [7] 1, 396.

Tabelle III. .
Dampfdrucke des CHJF_2 .

T° absol.	t°	p gemess.	p ber.
286.9	13.7	556.5	556.5
283.8	10.6	500.5	506.6
278.1	4.9	394.0	394.5
273.2	0.0	327.0	327.0
262.0	—11.2	200.0	198.3
246.0	—27.3	91.3	93.6
227.0	—46.2	31.3	31.3

Die logarithmische Dampfdrucklinie folgt der Formel: $\log p = 7.4859 - 1358.31/T$. Die Siedetemperatur bei 760 mm Hg berechnet sich daraus zu $21.6^\circ \text{C} = 294.8^\circ$ absol.; die Verdampfungswärme nach Clausius-Clapeyron = 6211.5 cal/M, nach de Forcrand = 6198.8 cal/M, und daraus die Troutonsche Konstante λ_0/T_s nach Clausius-Clapeyron = 21.06, nach de Forcrand = 21.02. Die Schmelztemperatur wurde wiederholt zu $122.0^\circ \text{C} = 151.2^\circ$ absol. gefunden.

Das spezifische Gewicht: Eine im Dichte-Kolben gewogene Menge Substanz wurde in ein geeichtes Pyknometer aus Quarz einkondensiert. Dichte des festen CHJF_2 : Während das Pyknometer in flüssige Luft eingekühlt war, wurde reiner, trockener Sauerstoff darüber kondensiert und das Gesamtvolumen gemessen, dann der Sauerstoff vergast und sein Flüssigkeitsvolumen berechnet. Wir fanden bei der Temperatur der flüssigen Luft 3.238 g/ccm. Die Dichte des flüssigen CHJF_2 wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und folgt der Gleichung: $D = 3.401 - 0.00368 \cdot T$. D_F berechnet sich zu 2.844 g/ccm und das Molvolumen bei der Schmelztemperatur zu 62.5.

Die chemischen Eigenschaften: CHJF_2 mit der Dichte 178 wurde bei 450° durch ein Porzellan-Rohr mit Platin-Asbest geleitet; dabei schied sich Jod aus. Die Zersetzung war aber auch nach 3-maligem Überleiten noch unvollständig. Bei 700° war die Jod-Abscheidung stärker. Die entweichenden Gase enthielten aber immer noch CHJF_2 ; daneben war, nach der Gasdichte zu urteilen, C_2HF_3 oder ein Gemisch von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ entstanden.

Mit AgNO_2 reagierte das Jod-fluor-methan nach kurzer Zeit. Unter den gasförmigen Produkten befanden sich, neben etwas unverändertem CHJF_2 , hauptsächlich NO und COF_2 . Daneben erschien bei 170° , zusammen mit unverändertem CHJF_2 im Hochvakuum destillierend, noch eine sehr kleine Menge eines in normaler Natronlauge unlöslichen Gases von der ungefähren Molekulargröße 97, entsprechend CHF_2NO . Die Reaktion wurde quantitativ bestmöglich verfolgt. Die Gesamtstickstoffmenge im NO und evtl. CHF_2NO entsprach 1 N auf 1 CHJF_2 . Die Menge an CHF_2NO war zu klein, als daß wir an eine Gewinnung merkbarer Mengen auf diesem Weg hätten denken können.

Das Monofluor-dijod-methan, CHJ_2F .

Das CHJ_2F ist, nachdem es durch Schütteln mit Bisulfit-Lösung oder $n\text{-NaOH}$ von Jod befreit worden ist, eine leicht bewegliche, schwach gelbe Flüssigkeit von süßlichem Geruch und brennend süßem, an Glykol erinnernden

Geschmack. Die Dämpfe reizen schon in geringer Konzentration die Augen- und Nasen-Schleimhäute. An der Luft und im Sonnenlicht scheidet sich in der Flüssigkeit rasch Jod aus, ebenso beim Erwärmen. Vor Licht und Luft geschützt, hält sie sich unverändert. Die Verbindung ist u. a. in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser löslich.

Analyse: Etwa 1 g CHJ_2F wurde in eine Glaskugel eingeschmolzen und in einem etwa 20 cm langen, schwer schmelzbaren Glasrohr unter reiner Soda derart erhitzt, daß die Flüssigkeit langsam in die heiße Soda destillierte. Dabei wurde die Substanz zersetzt, es schied sich Kohlenstoff ab und färbte die Soda grau. Auf die wasserfreie Soda waren noch einige Krystalle wasser-haltiger Soda gebracht worden, um Spuren etwa frei werdenden Jods zurückzuhalten. Nach dem Erkalten wurde der Rohr-Inhalt in Wasser gelöst, filtriert und das Jod als AgJ , das Fluor als CaF_2 bestimmt.

1.0493 g Sbst.: 1.723, 1.724 g AgJ , 0.1423, 0.1399 g CaF_2 .

Ber. J 88.80, F 6.65.

Gef. „ 88.80, 88.65, „ 6.62, 6.48.

Schmelztemperatur: Gemessen durch Aufnahme von Schmelzkurven: $T = -34.5^\circ \pm 0.5^\circ$. Dampfdruck: Statisch gemessen in dem durch Fig. 2 dargestellten Apparat.

Die Substanz befindet sich in A; C ist mit Quecksilber gefüllt und dient zur Kompensation des Druckes an unserem Manometer. B wird, nachdem die Substanz eindestilliert ist, abgeschmolzen. D führt zum Hg-Manometer. Einige der gemessenen Drucke zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.

t°	T° absol.	mm Hg gemess.	mm Hg ber.
26.0	299.2	30.2	30.2
40.2	313.4	54.0	55.4
49.7	322.9	80.0	80.9
50.4	323.6	81.5	80.1
59.5	332.7	113.3	114.4
58.5	331.7	110.3	110.3

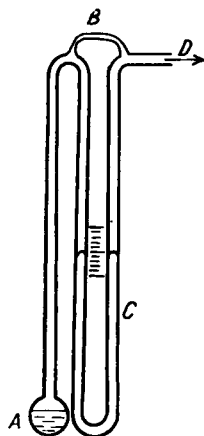


Fig. 2.

Die der logarithmischen Dampfdruck-Linie zugehörige Formel ist $\log p = 7.230 - 1720.1/T$. Aus dieser Formel folgt die Siedetemperatur 373.5° absol. bzw. $100.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$; Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur nach Clausius-Clapeyron 7840 cal/Mol , die Troutonsche Konstante λ_0/T_s 21.

Spezifisches Gewicht: Das spezifische Gewicht der festen Substanz wurde so bestimmt, daß das CHJ_2F in einem Quarz-Pyknometer eingefroren und über ihm Sauerstoff verflüssigt wurde. Das Gesamt-volumen (Substanz + O_2) wurde gemessen, der Sauerstoff vergast und sein Volumen ermittelt. So fanden wir bei -193° $3,604 \text{ g/ccm}$.

Für 2.5127 g flüssiges CHJ_2F fanden wir:

-19.4° $0.7542 \text{ ccm} = 3.3315 \text{ g/ccm}$, d. h. rd. 3.27 bei 0°

$+14.4^\circ$ 0.7802 „ $= 3.2206$ „ und rd. 3.20 bei 20°

$+21.5^\circ$ 0.7860 „ $= 3.1969$ „

Das Gasvolumen über der Flüssigkeit konnte vernachlässigt werden wegen des sehr kleinen Dampfdruckes und geringen Gasvolumens im Pyknometer. Das spezifische Gewicht des flüssigen CHJ_2F entspricht also der Formel $D_{g/\text{ccm}} = 4,165 - 0,003285 \cdot T$. Daraus berechnet sich die Dichte beim Schmelzpunkt $D_F = 3.381 \text{ g/ccm}$ und als Molvolumen bei der Schmelztemperatur 84.6.

Die chemischen Eigenschaften: Das CHJ_2F scheidet beim Erwärmen langsam Jod aus; der Zerfall wird oberhalb etwa 250° unter Bildung von Fluorwasserstoff praktisch vollständig. Beim Erwärmen bei Gegenwart von Zinkpulver werden bei 250° im Schießrohr nicht bloß ZnF_2 und H_2 , sondern auch ZnJ_2 und C gebildet. C_2H_2 entsteht nicht. Quecksilber fördert die Zersetzung kaum.

Magnesium in Äther reagiert mit dem Jodid nicht, auch wenn die Mischung 5 Stdn. im Wasserbade erhitzt wird. Bei Belichtung tritt eine Reaktion zwischen Magnesium und dem Jodid ein. Es bilden sich 2 Schichten,— eine dunkle, zäh-flüssige und eine schwach gelbe Äther-Schicht. Im Äther fanden wir eine kleine Menge Jodoform, aber keine fluor-haltige Verbindung. Aus der dunkelbraunen Masse ließ sich kein einheitlicher Stoff gewinnen.

Mit flüssigem NH_3 reagiert CHJ_2F schon in der Kälte. $(\text{NH}_4)\text{F}$ und $(\text{NH}_4)\text{J}$ scheiden sich aus. Das flüssige Ammoniak färbt sich dunkelbraun, wahrscheinlich wieder infolge der Bildung von Polymerisationsprodukten aus dem zunächst gebildeten $(\text{NH}_4)\text{CN}$. Mit Na_2SO_3 in 50-proz. Alkohol zersetzte sich das CHJ_2F nach 5-stdg. Erwärmen im Wasserbade auf 80° . Das gesamte Fluor wurde vom Kohlenstoff abgespalten und fand sich im Salzlückstand.

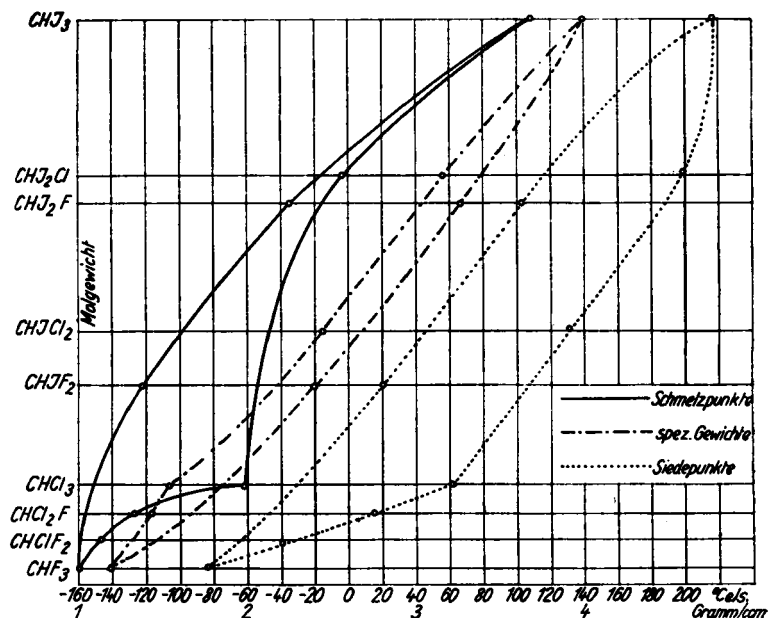


Fig. 3.

Schluß.

Mit der Darstellung des CHJ_2F und CHJF_2 ist ein Vergleich der Eigenschaften der einzelnen Glieder der Reihe vom CHJ_3 zum CHF_3 möglich geworden; wir verbinden ihn mit einem eben solchen der Reihe $\text{CHCl}_3 : \text{CHF}_3$ ¹²⁾. Die Eigenschaften selbst haben wir in der graphischen Darstellung der Figur 3 zusammengestellt.

Die die Siede- und Schmelztemperaturen verbindenden Linien der Chlor- und Fluor-Verbindungen verlaufen ähnlich. Die Änderung der spez. Gewichte bei 0° ist davon etwas verschieden.

Für den Vergleich brauchten wir die Kenntnis der Siedetemperatur des Jodoforms. Wir haben sie zu $\sim 218^\circ$ wie folgt gefunden: Der Dampfdruck des Jodoforms wurde einige Grade über der Schmelztemperatur in der durch Fig. 4 dargestellten Versuchs-Anordnung gemessen. Das Jodoform wurde in das Kölbchen A eingefüllt und 2 Stdn. im Hochvakuum getrocknet, dann wurde das Gefäß bei B abgeschmolzen. Wir fanden bei 121° einen Gasdruck von 58.2 mm. Da sich Jodoform beim Schmelzen etwas zersetzt unter Bildung von Wasserstoff, haben wir nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur den verbleibenden Druck wieder gemessen; er war 11.6 mm bei 20° ; somit 15.6 mm bei 121° . Nach Abzug dieses Betrages von 58.2 mm erhält man als Dampfdruck des Jodoforms bei $121^\circ = 42.6$ mm Hg.

Die Beobachtung ermöglicht auch eine Beurteilung des Umfangs der Zersetzung des Jodoforms beim Schmelzen. Das Kölbchen enthielt 1 g Substanz. Sein Leervolumen betrug ~ 5 ccm. Der Gasinhalt war also 0.071 ccm Wasserstoff (norm.). Diese Menge entspricht 0.0025 g Jodoform; von diesem sind also 0.25% beim Schmelzen zersetzt worden. Die entsprechende geringe Menge Zersetzungsprodukt im flüssigen Jodoform konnte dessen Dampfdruck kaum beeinflussen. Die Siedetemperatur des Jodoforms wurde aus dem gemessenen Dampfdruck nun in der Weise hergeleitet, daß wir dessen logarithmischen Wert graphisch mit dem gemeinsamen Schnittpunkt aller Dampfdruck-Linien bei $\log p = 7.5$ und $1/T = 1.10 \cdot 10^{-4}$ graphisch verbanden¹³⁾. Wir fanden so $\text{Sdp.}_{760} 219\text{--}217.5^\circ$.

Die thermische Beständigkeit der untersuchten Verbindungen nimmt vom CHJ_3 zum CHF_3 zu, die Reaktionsfähigkeit ab. Die thermische Beständigkeit des CHF_3 ist so groß, daß sie die Hypothese, der HF in CHF_3 könnte in der Form $(\text{CF}_3)\text{H}'$ koordinativ gebunden sein¹⁴⁾, nicht recht-

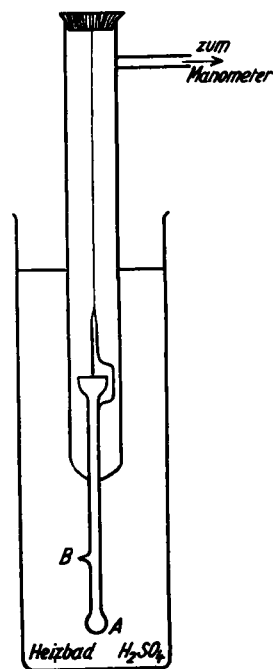


Fig. 4.

¹²⁾ CHJ_2Cl : V. Auger, Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1038; CHCl_2J : Auger, l. c.; Schlagdenhauffen, Jahresber. Fortschr. Chem. 1856, 576. R. Höland, A. 240, 233. ¹³⁾ O. Ruff u. M. Konschak, Ztschr. Elektrochem. 82, 517 [1926].

¹⁴⁾ G. Urbain, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 853 [1932]; 53, 647 [1933].

fertigt. Ein H-Atom, das selbst bei 1150° seinen Platz im Molekül noch nicht verläßt (also in unserem Fall z. B. die Bildung von $C_2F_4 + 2HF$ nicht ermöglicht), als koordinativ gebunden zu bezeichnen, hat keinen Sinn. Wenn E. V. Zappi und H. Degiorgi¹⁵⁾ mit Hilfe des Reagenses von Zerewitinoff (eine Lösung von $Mg.CH_3J$ in Amyläther) die Menge des sich entwickelnden Methans aus CHJ_3 , $CHBr_3$ und $CHCl_3$ ermitteln und aus dem Ergebnis auf einen Gehalt an aktivem Wasserstoff schließen ($CHCl_3$ 100%, $CHBr_3$ 50% und CHJ_3 30%), so bestimmen sie damit, wenn ihr Befund sicher ist, nur die Deformierbarkeit bzw. Induzierbarkeit dieser Moleküle durch das Kraftfeld eines stark polaren Fremdmoleküls¹⁶⁾, aber nicht die Bindungsform des Wasserstoffatoms in den nicht-deformierten Molekülen.

Maßgebend für das thermische und chemische Verhalten eines Gasmoleküls sind nebeneinander: Die Affinitäten, Deformierbarkeit und Elektronen-Hülle. Die Affinitäten halten die Atome im Molekül zusammen und bestimmen an erster Stelle die thermische Beständigkeit. Für die Deformierbarkeit oder Induzierbarkeit sind die polaren Unterschiede der im Molekül verbundenen Atome maßgebend; die Unterschiede können auch erst durch Kraftfelder fremder Moleküle induziert werden. Die Deformierbarkeit ist vor allem für die Reaktionsfähigkeit der Moleküle von Bedeutung. Die Elektronen-Hülle, welche das Gasmolekül umschließt, wird dies um so vollkommener tun, je gleichmäßiger und je dicker sie ist. Der Grad der Gleichmäßigkeit hängt ab von den Größen-Verhältnissen der im Molekül verbundenen Atome und damit den Symmetrie-Verhältnissen des Gesamtmoleküls und der Zahl der an ihm verfügbaren Außenelektronen. Die Zahl ist unter sonst gleichen Verhältnissen stets am größten bei den Fluorverbindungen; dementsprechend sind diese der abstoßenden Kraft ihrer Hüllen wegen besonders flüchtig.

¹⁵⁾ E. V. Zappi u. H. Degiorgi, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1453 [1935].

¹⁶⁾ K. L. Ramaswamy hat das elektrische Moment unseres Fluoroforms gemessen und dieses zu $\mu = 1.59 \cdot 10^{-18}$, also verhältnismäßig groß, und wesentlich größer als für Chloroform ($\mu = 0.95 \cdot 10^{-18}$) gefunden. Die gleichzeitig festgestellte Unabhängigkeit der Momente von der Temperatur erlaubt den Schluß, daß die Momente durch eine Deformation der Moleküle veranlaßt werden, und daß diese Deformation, unserer Erwartung entsprechend, beim CHF_3 größer ist als beim $CHCl_3$ (Memoirs of the Indian Inst. of Science 11, 364 [1935]).