

**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, Höchst-ausbeuten festzustellen. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die Literatur-Angaben über die Eigenschaften des Fluoroforms ergänzt und den als Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen:  $\text{CHJ}_2\text{F}$ ,  $\text{CHJF}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$  und  $\text{CHClF}_2$  einige Aufmerksamkeit zugewandt.

### Jodoform und Metallfluoride.

Die Reaktion zwischen  $\text{CHJ}_3$  und  $\text{AgF}$  muß durch eine geeignete Verdünnung der Mischung beider Stoffe gemäßigt werden. Meslans<sup>1)</sup> benutzte als Verdünnungsmittel Chloroform, Valentiner und Schwarz<sup>2)</sup> fügten der Reaktions-Mischung Sand zu. Die letztgenannten Forscher wollen 100% Ausbeute erhalten haben. Eine Nachprüfung ihrer Angaben führte zu einem anderen Ergebnis: Das  $\text{CHF}_3$  enthielt u. a. CO und wesentliche Mengen  $\text{SiF}_4$ ; 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  $\text{HgF} + \text{CHJ}_3$  arbeiteten<sup>3)</sup>. So fanden wir das die günstigsten Ausbeuten an  $\text{CHF}_3$  (bezog. auf  $\text{CHJ}_3$ ) liefernde Mischungs-Verhältnis von  $\text{AgF} : \text{CaF}_2 = 1 : 4$  und  $\text{HgF} : \text{CaF}_2 = 1 : 1.2$ . Die  $\text{AgF-CaF}_2$ -Mischung gewannen wir in der besten Form durch Eintrocknen der  $\text{AgF}$ -Lösung zusammen mit gefälltem  $\text{CaF}_2$ . Der einfacheren Darstellung wegen ziehen wir das  $\text{HgF}$  dem  $\text{AgF}$  vor und arbeiten wie folgt:

### Darstellung von Fluoroform<sup>4)</sup>:

$\text{HgF}$ ,  $\text{CHJ}_3$  und  $\text{CaF}_2$  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° fraktionierte. Das bei dieser Temperatur die Falle verlassende Gas ist praktisch reines Fluoroform und kann z. B. in einem Gasometer aufgefangen werden. Ausbeute etwa 520 cm<sup>3</sup> = etwa 45% d. Th. In der Falle verbleiben etwas  $\text{CHF}_2\text{J}$  und  $\text{CHFJ}_2$ . Von dem zweiten Stoff ist auch noch etwas in der Reaktionsmischung verblieben und kann aus dieser, nachdem die Reaktion beendet ist, unter verminderter Druck gleichfalls in die Gasfalle herübergezogen werden.

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

<sup>2)</sup> Valentiner u. Schwarz, Dtsch. Reichs-Pat. 105916, 106513; C. 1900 I, 525, 886. <sup>3)</sup> Diplom-Arbeit W. Luchsinger 1932.

<sup>4)</sup> Darstellung von  $\text{HgF}$ : 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 <sub>3</sub>		
	HgF	CHJ <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	HgF:CHJ <sub>3</sub>	HgF:CaF <sub>2</sub>		CHF <sub>3</sub>	CHJF <sub>2</sub>	CHJ <sub>2</sub> F
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<sub>2</sub>F zurück. Die zweite, mit flüssiger Luft gekühlte, ist für das CHJF<sub>2</sub> und CHF<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>F wird in Äther gelöst, durch Schütteln mit sehr verdünnter Natriumbisulfit-Lösung rasch von Jod befreit, über geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bei 15—20° 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<sub>3</sub> wurde durch die Reaktionswärme ausgeschmolzen und in die kühleren Teile der Apparatur destilliert. Die Umsetzung findet mit der Bildung eines Komplexes, wahrscheinlich der Zusammensetzung HgJ·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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub>, CoF<sub>3</sub> und SbF<sub>3</sub> lieferten bis etwa 100° keine merkbaren Mengen CHF<sub>3</sub>.

belle I.  
+ CHJ<sub>3</sub>

Gesamt-ausbeute	Ausbeute in Mol-%, bezogen auf HgF				Bemerkungen
	CHF <sub>3</sub>	CHJF <sub>3</sub>	CHJ <sub>2</sub> 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 nachträglichem Trocknen gewogen.
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 Chabrié<sup>5)</sup> hat CHF<sub>3</sub> aus CHCl<sub>3</sub> mit AgF bei 100—200° im evakuierten Bombenrohr dargestellt. Wir haben gefunden: Schickt man CHCl<sub>3</sub>-Dampf langsam über unsere AgF-CaF<sub>2</sub>-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 CHCl<sub>2</sub>F mit einer Ausbeute von etwa 57% des angewandten CHCl<sub>3</sub>, bei 250° die von CHClF<sub>2</sub> mit einer Ausbeute von etwa 48%, und bei 340° tritt neben dem CHClF<sub>2</sub> auch das CHF<sub>3</sub> mit einer Ausbeute von vielleicht 10% auf. Bei 340° sintert aber bereits die AgF-CaF<sub>2</sub>-Mischung und wird entsprechend reaktions-träge. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen schreitet die Fluorierung mit der Temperatur vorwärts.

Auch PbF<sub>2</sub> liefert bei etwa 500° unter anderen Zersetzungprodukten ein wenig CHCl<sub>2</sub>F. CHCl<sub>2</sub>F und CHClF<sub>2</sub> sind aber bereits von M. Swarts<sup>6)</sup> und H. S. Booth<sup>7)</sup> dargestellt worden, und zwar aus CHCl<sub>3</sub> + SbF<sub>3</sub>(+Br<sub>2</sub>); wir sind deren Bildung darum nicht weiter nachgegangen.

#### Das Fluoroform, CHF<sub>3</sub>.

**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 CHF<sub>3</sub> wurde zwischen Quecksilber-Büretten über metallisches Natrium in einem Quarzrohr hin- und hergeleitet; das Natrium war zuvor durch Erhitzen im Vakuum ent gast worden.

100 ccm CHF<sub>3</sub> gaben, entspr. der Theorie, 50 ccm H<sub>2</sub>.

**Dampfdruck und Sdp.<sub>760</sub>:** Die Messung geschah wie hier üblich<sup>8)</sup> unter Verwendung eines Quarzspiral-Manometers als Nullinstrument und eines gegen den Dampfdruck von CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> geeichten, dreifachen Kupfer-Konstantan-Thermoelements.

<sup>5)</sup> C. Chabrié, Bull. Soc. chim. France, [3] 7, 24.

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

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

<sup>8)</sup> O. Ruff u. F. Laass, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 214.

Tabelle II.

Dampfdruck des CHF<sub>3</sub>.

t°	T° absolut.	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:

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

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  $\lambda_s/T_s$  ist im ersten Fall 19.8, im zweiten 24.2.

Schmelztemperatur: Es wurden Schmelzkurven und Erstarrungskurven aufgenommen: Schmp. =  $113^\circ$  absolut. =  $-160^\circ$ .

Spezifisches Gewicht des flüssigen CHF<sub>3</sub>: 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 :  $V_{kp} = 47.81$ .

Spezifisches Gewicht des festen CHF<sub>3</sub>: Das Pyknometer wurde langsam in flüssige Luft eingeführt, sodaß das CHF<sub>3</sub> von unten her erstarrte. Als Minimalwert wurde gr/ccm: 1.935 gefunden.

Das chemische Verhalten des CHF<sub>3</sub><sup>9)</sup>: Hier ist zunächst die hervorragende thermische Beständigkeit bemerkenswert: das CHF<sub>3</sub> kann für sich und in Gegenwart von KF auf  $1150^\circ$  erhitzt werden, ohne HF abzuspalten; dann aber auch die relativ große Beständigkeit gegenüber allen, dem H gegenüber negativen und oxydierenden Reagenzien<sup>10)</sup>. Mit HNO<sub>3</sub> für sich allein, oder in Mischung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> bleibt es noch bei  $150^\circ$  14 Stdn. unverändert. Oberhalb  $175^\circ$  wird es durch N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total zerstört. Selbst das außerordentlich reaktionsfähige NOF zerstört es bei  $100^\circ$  im Verlauf von 3 Stdn. noch nicht völlig, und Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist bei  $25^\circ$  ohne Wirkung. Wenn das CHF<sub>3</sub> durch Oxydationsmittel angegriffen wird, so findet man in

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

<sup>10)</sup> Nach Versuchen von G. Scholz, Dipl.-Ing., Breslau.

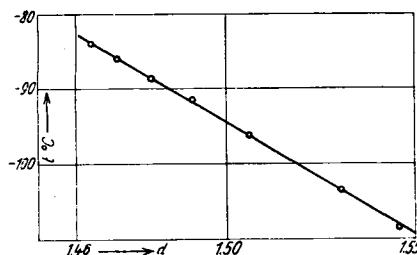


Fig. 1. Dichte d. flüss. CHF<sub>3</sub>.

den Reaktionsprodukten  $\text{COF}_2$  und  $\text{HF}$  bzw. in Glas  $\text{SiF}_4$ . Die Umsetzung mit elementarem Fluor bedarf der Zündung. Sie liefert neben  $\text{HF}$ :  $\text{CF}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Gemische von  $\text{CHF}_3$  und  $\text{F}_2$  bringt der elektrische Funken zur Explosion.

Die Beständigkeit des  $\text{CHF}_3$  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  $\text{CHF}_3$  auch nicht in Gegenwart von Schwefel, Jod und  $\text{AgJ}$ ; dagegen bilden sich nach Zusatz von  $\text{KNH}_2$  langsam  $\text{KF}$  und  $(\text{NH}_4)\text{CN}$ , welch letzteres sich zu braunen, in flüssigem  $\text{NH}_3$  zum Teil wenig löslichen Stoffen umsetzt. Ähnlich wie die  $\text{KNH}_2$ -Lösung wirken auch wäßrige Alkalihydroxyd-Lösungen. Sie bilden langsam Formiat und  $\text{KF}^{11})$ .

Beim Überleiten des  $\text{CHF}_3$  über  $\text{CaO}$  bleibt es bei  $365^\circ$  unverändert, bei  $530^\circ$  ist es nach 5-maligem Überleiten noch nicht völlig zerstört, der Kalk enthält aber  $\text{CaF}_2$  und C, das Restgas riecht nach  $\text{H.COOH}$ ,  $\text{CH}_3.\text{COOH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ . Bei  $1000^\circ$  hat man nur noch  $\text{H}_2$ , C,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaCO}_3$ . Beim Erhitzen mit metallischem Natrium gibt  $\text{CHF}_3$  unter lebhaftem Erglühen  $\text{NaF}$ , C und  $\text{H}_2$ .

### Das Difluor-monojod-methan, $\text{CHJF}_2$ .

Das  $\text{CHJF}_2$  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 entgastes 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  $\text{CaF}_2$  gefällt und gewogen:

0.1660 g Sbst.: 0.0737 g  $\text{CaF}_2$  (= 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  $\text{AgJ}$  mehr fiel.

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

Die Dampfdrücke wurden in der hier üblichen Weise gemessen. Zur Messung oberhalb  $0^\circ$  wurde ein geeichtetes Quecksilber-Thermometer und unterhalb  $0^\circ$  ein 3-faches Kupfer-Konstantan-Thermoelement verwendet. Einige der gemessenen Zahlen zeigt Tabelle III.

<sup>11)</sup> s. a. M. Meslans, Ann. Chim. [7] 1, 396.

Tabelle III. .  
Dampfdrucke des CHJF<sub>2</sub>.

T° absolut.	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:  $\log p = 7.4859 - 1358.3.1/T$ . Die Siedetemperatur bei 760 mm Hg berechnet sich daraus zu  $21.6^\circ\text{C} = 294.8^\circ$  absolut.; die Verdampfungswärme nach Clausius-Clapeyron = 6211.5 cal/M, nach de Forcrand = 6198.8 cal/M, und daraus die Troutonsche Konstante  $\lambda_e/T_s$  nach Clausius-Clapeyron = 21.06, nach de Forcrand = 21.02. Die Schmelztemperatur wurde wiederholt zu  $122.0^\circ\text{C} = 151.2^\circ$  absolut. gefunden.

Das spezifische Gewicht: Eine im Dichte-Kolben gewogene Menge Substanz wurde in ein geeichtetes Pyknometer aus Quarz einkondensiert. Dichte des festen CHJF<sub>2</sub>: Während das Pyknometer in flüssige Luft eingekühlt war, wurde reiner, trockner Sauerstoff darüber kondensiert und das Gesamt-volumen 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<sub>2</sub> wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und folgt der Gleichung:  $D = 3.401 - 0.00368 \cdot T$ . D<sub>F</sub> berechnet sich zu 2.844 g/ccm und das Molvolumen bei der Schmelztemperatur zu 62.5.

Die chemischen Eigenschaften: CHJF<sub>2</sub> mit der Dichte 178 wurde bei  $450^\circ$  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  $700^\circ$  war die Jod-Abscheidung stärker. Die entweichenden Gase enthielten aber immer noch CHJF<sub>2</sub>; daneben war, nach der Gasdichte zu urteilen, C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub> oder ein Gemisch von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> entstanden.

Mit AgNO<sub>2</sub> reagierte das Jod-fluor-methan nach kurzer Zeit. Unter den gasförmigen Produkten befanden sich, neben etwas unverändertem CHJF<sub>2</sub>, hauptsächlich NO und COF<sub>2</sub>. Daneben erschien bei  $170^\circ$ , zusammen mit unverändertem CHJF<sub>2</sub> im Hochvakuum destillierend, noch eine sehr kleine Menge eines in normaler Natroulauge nichtlöslichen Gases von der ungefähren Molekulargröße 97, entsprechend CHF<sub>2</sub>NO. Die Reaktion wurde quantitativ bestmöglich verfolgt. Die Gesamt-stickstoffmenge im NO und evtl. CHF<sub>2</sub>NO entsprach 1 N auf 1 CHJF<sub>2</sub>. Die Menge an CHF<sub>2</sub>NO war zu klein, als daß wir an eine Gewinnung merkbarer Mengen auf diesem Weg hätten denken können.

#### Das Monofluor-dijod-methan, CHJ<sub>2</sub>F.

Das CHJ<sub>2</sub>F ist, nachdem es durch Schütteln mit Bisulfit-Lösung oder n-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  $\text{CHJ}_2\text{F}$  wurde in eine Glaskugel eingeschmolzen und in einem etwa 20 cm langen, schwer schmelzbaren Glasrohr unter reiner Soda 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 wasser-freie 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  $\text{AgJ}$ , das Fluor als  $\text{CaF}_2$  bestimmt.

1.0493 g Sbst.: 1.723, 1.724 g  $\text{AgJ}$ , 0.1423, 0.1399 g  $\text{CaF}_2$ .  
 Ber. J 88.80, F 6.65.  
 Gef. „, 88.80, 88.65, „, 6.62, 6.48.

**Schmelztemperatur:** Gemessen durch Aufnahme von Schmelzkurven:  $F = -34.5^\circ \pm 0.5^\circ$ . **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.

$t^\circ$	$T^\circ$ absolut.	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

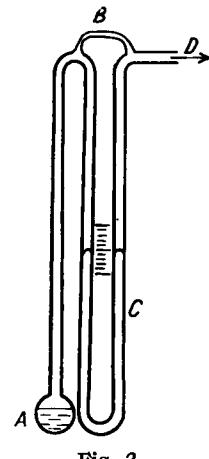


Fig. 2.

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

**Spezifisches Gewicht:** Das spezifische Gewicht der festen Substanz wurde so bestimmt, daß das  $\text{CHJ}_2\text{F}$  in einem Quarz-Pyknometer eingefroren und über ihm Sauerstoff verflüssigt wurde. Das Gesamt-volumen (Substanz +  $\text{O}_2$ ) wurde gemessen, der Sauerstoff vergast und sein Volumen ermittelt. So fanden wir bei  $-193^\circ$  3,604 g/ccm.

Für 2.5127 g flüssiges  $\text{CHJ}_2\text{F}$  fanden wir:

$$\begin{aligned} -19.4^\circ & 0.7542 \text{ ccm} = 3.3315 \text{ g/ccm}, \text{ d. h. rd. } 3.27 \text{ bei } 0^\circ \\ +14.4^\circ & 0.7802 \text{ „ } = 3.2206 \text{ „ } \text{ und rd. } 3.20 \text{ bei } 20^\circ \\ +21.5^\circ & 0.7860 \text{ „ } = 3.1969 \text{ „ } \end{aligned}$$

Das Gasvolumen über der Flüssigkeit konnte vernachlässigt werden wegen des sehr kleinen Dampfdruckes und geringen Gasvolumens im Pyknometer. Das spezifische Gewicht des flüssigen  $\text{CHJ}_2\text{F}$  entspricht also der Formel  $D_{\text{g/ccm}} = 4,165 - 0,003285 \cdot T$ . 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  $\text{CHJ}_2\text{F}$  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  $\text{ZnF}_2$  und  $\text{H}_2$ , sondern auch  $\text{ZnJ}_2$  und C gebildet.  $\text{C}_2\text{H}_2$  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  $\text{NH}_3$  reagiert  $\text{CHJ}_2\text{F}$  schon in der Kälte.  $(\text{NH}_4)_2\text{F}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{J}$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 50-proz. Alkohol zersetzte sich das  $\text{CHJ}_2\text{F}$  nach 5-stdg. Erwärmen im Wasserbade auf 80°. Das gesamte Fluor wurde vom Kohlenstoff abgespalten und fand sich im Salzrückstand.

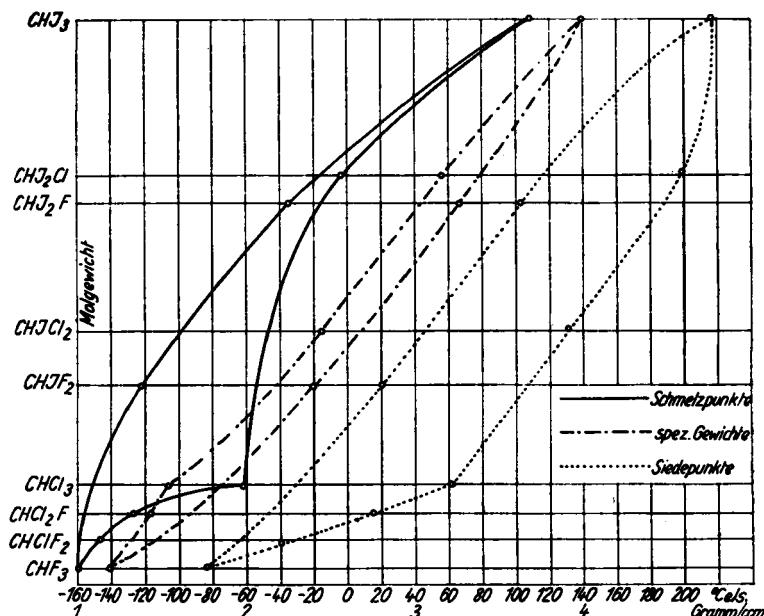


Fig. 3.

## Schluß.

Mit der Darstellung des  $\text{CHJ}_2\text{F}$  und  $\text{CHJF}_2$  ist ein Vergleich der Eigenschaften der einzelnen Glieder der Reihe vom  $\text{CHJ}_3$  zum  $\text{CHF}_3$  möglich geworden; wir verbinden ihn mit einem eben solchen der Reihe  $\text{CHCl}_3$ :  $\text{CHF}_3$ <sup>12)</sup>. 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  $0^\circ$  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 Kölбchen A eingefüllt und 2 Stdn. im Hochvakuum getrocknet, dann wurde das Gefäß bei B abgeschmolzen. Wir fanden bei  $121^\circ$  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  $20^\circ$ ; somit 15.6 mm bei  $121^\circ$ . 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 Kölбchen enthielt 1 g Substanz. Sein Leervolumen betrug  $\sim 5$  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 Zersetzungspraktum 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  $1/T = 1 \cdot 10^{-4}$  graphisch verbanden<sup>13)</sup>. Wir fanden so  $Sdp_{760} = 219-217.5^\circ$ .

Die thermische Beständigkeit der untersuchten Verbindungen nimmt vom  $\text{CHJ}_3$  zum  $\text{CHF}_3$  zu, die Reaktionsfähigkeit ab. Die thermische Beständigkeit des  $\text{CHF}_3$  ist so groß, daß sie die Hypothese, der HF in  $\text{CHF}_3$  könnte in der Form  $(\text{CF}_3)_2\text{H}^+$  koordinativ gebunden sein<sup>14)</sup>, nicht rech-

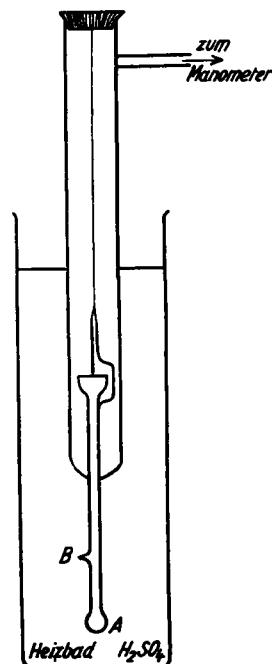


Fig. 4.

<sup>12)</sup>  $\text{CHJ}_2\text{Cl}$ : V. Auger, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1038;  $\text{CHCl}_2\text{J}$ : Auger, I. c.; Schlagdenhauffen, Jahresber. Fortschr. Chem. **1856**, 576. R. Höland, A. **240**, 233. <sup>13)</sup> O. Ruff u. M. Konschak, Ztschr. Elektrochem. **32**, 517 [1926].

<sup>14)</sup> G. Urbain, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 853 [1932]; **58**, 647 [1933].

fertigt. Ein H-Atom, das selbst bei  $1150^{\circ}$  seinen Platz im Molekül noch nicht verläßt (also in unserem Fall z. B. die Bildung von  $\text{C}_2\text{F}_4 + 2\text{HF}$  nicht ermöglicht), als koordinativ gebunden zu bezeichnen, hat keinen Sinn. Wenn E. V. Zappi und H. Degiorgi<sup>15)</sup> mit Hilfe des Reagens von Zerevitinoff (eine Lösung von  $\text{Mg} \cdot \text{CH}_3\text{J}$  in Amyläther) die Menge des sich entwickelnden Methans aus  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  ermitteln und aus dem Ergebnis auf einen Gehalt an aktivem Wasserstoff schließen ( $\text{CHCl}_3$  100%,  $\text{CHBr}_3$  50% und  $\text{CHJ}_3$  30%), so bestimmen sie damit, wenn ihr Befund sicher ist, nur die Deformierbarkeit bzw. Induzierbarkeit dieser Moleküle durch das Kraftfeld eines stark polaren Fremdmoleküls<sup>16)</sup>, 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 Gesamt-moleküls und der Zahl der an ihm verfügbaren Außen elektronen. Die Zahl ist unter sonst gleichen Verhältnissen stets am größten bei den Fluorverbindungen; dementsprechend sind diese der abstoßenden Kraft ihrer Hüllen wegen besonders flüchtig.

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

<sup>16)</sup> 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  $\text{CHF}_3$  größer ist als beim  $\text{CHCl}_3$  (Memoirs of the Indian Inst. of Science 11, 364 [1935]).