

112. Otto Ruff † und Werner Willenberg: Das Hexafluorazomethan.

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

(Eingegangen am 15. Mai 1940.)

Hexafluorazomethan $F_3C-N=N-CF_3$ entsteht, wie O. Ruff und M. Giese¹⁾ gefunden haben, bei der Fluorierung von Silbercyanid mit elementarem Fluor. Bei dieser Reaktion bilden sich mehrere Stoffe nebeneinander, von denen das Hexafluorazomethan nur einen geringen Bruchteil ausmacht. Seine Abtrennung bereitete erhebliche Schwierigkeiten, und es konnte nicht als sicher gelten, daß das erhaltene Hexafluorazomethan ganz rein gewesen ist.

Deshalb wurde nach einem besseren Darstellungsverfahren gesucht; ein solches wurde in der Reaktion zwischen Jodcyan und Jodpentafluorid gefunden. Die Ausbeute ist zwar auch hierbei nicht gut, doch ist die Abtrennung des Hexafluorazomethans nicht so schwierig wie bei den früheren Verfahren, so daß es auf diesem Wege reiner als bisher erhalten werden konnte. Als am vorteilhaftesten für die Gewinnung des Hexafluorazomethans wurde die Umsetzung in einer Eisenbombe bei 125–145° erkannt.

Von den Verbindungen, die hierbei neben dem Hexafluorazomethan entstehen, wurde das Hexafluordimethylamin $(CF_3)_2NH$ isoliert und charakterisiert. Seine Bildung ist wahrscheinlich auf einen Gehalt des Jodpentafluorids an Flußsäure zurückzuführen; sicher ist, daß das verwendete Jodpentafluorid etwas Jod und Jodoxyfluorid JOF_3 enthalten hat. Das Jodcyan enthielt keine wasserstoffhaltigen Verunreinigungen.

Das Hexafluorazomethan ist ein schwach grünliches Gas. Sein Schmelzpunkt liegt bei -133° , sein Sdp.₇₆₀ bei -31.6° . Seine molare Verdampfungswärme beträgt 5470 cal, die Troutonsche Konstante ist mit 22.6 ein wenig höher als für die meisten Stoffe. Die Dichte des flüssigen Stoffes ist bei -113.4° 1.744, bei -78.4° 1.641, bei -32.7° 1.487; sie läßt sich als Funktion der Temperatur durch die Gleichung $d_t = 1.380 - 0.00332 t$ darstellen. Im festen Zustand wurde $d_{-189} = 2.19$ gefunden.

Die Lichtabsorption des Hexafluorazomethans wurde im Bereich von 500 bis 250 $m\mu$ an einer Lösung in Methylchlorid bei etwa -40° gemessen. Sie ist, wie die Abbildung erkennen läßt, der Lichtabsorption des Azomethans sehr ähnlich. Die Absorption einer starken Absorptionsbande mit dem Maximum bei 365 $m\mu$ (Azomethan 350 $m\mu$) beginnt schon recht deutlich im sichtbaren Gebiet des Spektrums. Die Intensität der Absorption ist im ganzen ein wenig geringer als beim Azomethan.

Die Reaktionsfähigkeit des Hexafluorazomethans ist ziemlich gering. Es ist geruchlos. Durch Wasser, in dem es sehr wenig löslich ist, wird es nicht verändert. Auch Erhitzen mit 50-proz. Lauge greift es nicht an, ebensowenig 15–20-proz. Salzsäure bei 100° . Durch eine Flamme oder einen elektrischen Funken wird es zur Explosion gebracht, wobei in der Hauptsache Stickstoff und Hexafluoräthan entstehen; daneben scheint sich wenig (insgesamt etwa 8%) CF_4 und C_2F_4 zu bilden. Mit flüssigem Ammoniak reagiert das Hexafluorazomethan auffälligerweise; die dabei entstehenden Reaktionsprodukte konnten jedoch nicht entwirrt werden. Ebensowenig konnte eine außerordentlich langsam verlaufende Reaktion mit Brom aufgeklärt werden. Mit gasförmigem Jodwasserstoff tritt eine sehr langsame Reaktion ein. Queck-

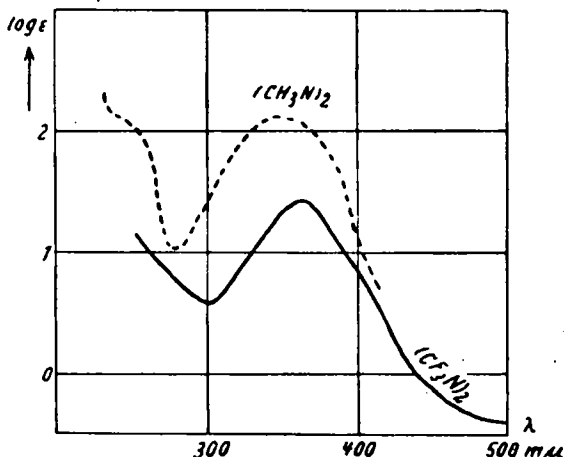
¹⁾ B. 69, 598 [1936].

silber reagiert nicht, doch trat beim Schütteln mit Hg Zersetzung zu im wesentlichen C_2F_6 und N_2 ein.

Die physikalischen wie chemischen Eigenschaften des Hexafluorazomethans stimmen nicht vollkommen mit den früher angegebenen überein. Die Unterschiede erklären sich zwangslos daraus, daß, wie seinerzeit²⁾ auch betont worden ist, das aus $AgCN$ und F_2 erhaltene $C_2N_2F_6$ nicht ganz rein gewesen ist.

Das Hexafluordimethylamin hat folgende Eigenschaften: Schmp. -130° (glasiges Erstarren). $Sdp_{760} -6.2^\circ$. Molare Verdampfungswärme 5710 cal, Troutonsche Konstante 21.4. $d_4^{-130^\circ} 1.875$, $d_4^{-90.4} 1.769$, $d_4^{-14.4} 1.561$. $d=1.527 - 0.00267 t$. d_4^{104} fest 2.21.

Geruch stechend, dumpf, unangenehm, lang nachwirkend. Die Hydrolyse gibt Fluorwasserstoff, Cyansäure und Kohlendioxyd. Mit flüssigem Ammoniak tritt Reaktion unter Bildung von NH_4F und anderen, nicht näher untersuchten Reaktionsprodukten ein. Quecksilber reagiert nicht, was auf die Abwesenheit von $N-F$ -Bindungen hinweist. Glas und Quarz werden nicht angegriffen.



Abbild. Das Absorptionsspektrum des Hexafluorazomethans und des Azomethans.

Beschreibung der Versuche³⁾.

Die Reaktionen von JCN mit JF_5 wurden in starkwandigen Eisenbomben von etwa 200 ccm Inhalt vorgenommen. Nach dem Beschicken wurde auf den zylindrischen Bombenkörper ein Deckel mit Bleidichtung aufgeschraubt, der ein Ventil zum Abblasen der Gase besaß. — Im allgemeinen kamen jeweils 30.6 g = $\frac{1}{5}$ Mol JCN mit 30 g JF_5 zur Reaktion. Die Gasausbeute bei den einzelnen Versuchen schwankte zwischen 3 g und 10 g. Die Gründe dafür sind nicht völlig klar, doch empfiehlt es sich, vor dem Versuch das JF_5 durch Destillation in einer Platinretorte von JO_3 zu befreien und sorgsam getrocknete und entrostete Bomben zu verwenden. Die Reaktion wurde zwischen 125° und 145° vorgenommen. Nach 2 Stdn. ist sie als praktisch beendet anzusehen. Wie eine erheblichen Sachschaden anrichtende Explosion zeigte, ist die Umsetzung nicht gefahrlos. Es ist ratsam, die Bombe langsam und in einem abgesonderten Raum anzuhetzen und den Ansatz nicht zu groß zu wählen.

²⁾ A. a. O. S. 601.

³⁾ Eine ausführlichere Schilderung der Versuche befindet sich in der Dissertat. Willenberg, T. H. Breslau 1940 (D. 85).

Die entstandenen Gase wurden in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle kondensiert und in einer Apparatur untersucht, in der durch eine Wasserstrahlpumpe und in flüssiger Luft gekühlte Aktivkohle Hochvakuum hergestellt werden konnte. Der Teil, der mit den Gasen in Berührung kam, bestand aus Quarzglas und konnte von dem übrigen Apparaturteil, in dem sich auch das Quecksilbermanometer befand, durch einen Hahn abgetrennt werden. Der Druck im Quarzteil gegen den im Glasteil wurde durch ein Quarzspiralanometer ermittelt.

In der ausgegasten Bombe lag auf dem Boden ein harter Kuchen von zusammengeschmolzenem Jod. Auf diesem befand sich das unumgesetzte JF_5 , das eine bei der Reaktion gebildete feste Substanz gelöst hatte. Diese ließ sich durch Verflüchtigen des JF_5 im Hochvakuum isolieren. Sie enthielt C, N und F in einem ungefähren Verhältnis von 1:1:1, ferner etwas Wasserstoff und Sauerstoff. Es handelte sich hierbei um einen hochmolekularen Stoff, der mit JF_5 nur ganz langsam weiterreagierte, und dessen Bildung die Ausbeute an Gas verminderte. Cyanurfluorid war in ihm nicht nachzuweisen.

Die aus den einzelnen Umsetzungen erhaltenen Gase wurden in einer Quarzdestillierkolonne mit elektrischer Beheizung bei Atmosphärendruck fraktioniert. Hierbei gingen zwischen -64° und -34° nur geringe Mengen über. Sie enthielten neben $(\text{CF}_3\text{N})_2$ und etwas $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$ vor allem CO_2 und CF_4 . Zwischen -34° und -27° ging der größte Teil der Substanz über. Er bestand aus Hexafluorazomethan, das 5% und in den höher übergegangenen Anteilen etwas mehr Hexafluordimethylamin enthielt. Nachdem die Temperatur auf -6.3° gestiegen war, destillierte reines $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$ über, doch handelte es sich nur um Mengen, die etwa 7–8% der $(\text{CF}_3\text{N})_2$ enthaltenden Hauptfraktion ausmachten.

Zur Reinigung des Hexafluorazomethans wurden die zwischen -34° und -27° übergegangenen Anteile mit Natronlauge gewaschen und somit das $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$ entfernt. Zwei abgewogene Proben des getrockneten Gases wurden dann in einem Quarzkolben vorsichtig mit Natrium erhitzt, die Reaktionsprodukte mit Alkohol und darauf mit Wasser aufgenommen und analysiert.

Analyse 1.

Einwaage 0.9971 g

Aufgefüllt auf 500 ccm

Davon ergaben je 50 ccm

1) 0.1384 g CaF_2	0.0674 g F
332 ccm Filtrat	0.0026 g F
Summe	0.0700 g F
Gef. 70.2% F.	

2) 0.1374 g CaF_2	0.0669 g F
349 ccm Filtrat	0.0027 g F
Summe	0.0696 g F
Gef. 69.8% F.	

Mittelwert aus 1) und 2) 70.0% F.

Ber. 68.7% F.

Analyse 2.

Einwaage 1.4035 g

Aufgefüllt auf 500 ccm

Davon ergaben je 50 ccm

1) 0.1964 g CaF_2	0.0957 g F
270 ccm Filtrat	0.0021 g F
Summe	0.0978 g F
Gef. 69.7% F.	

2) 0.1970 g CaF_2	0.0959 g F
254 ccm Filtrat	0.0020 g F
Summe	0.0979 g F
Gef. 69.8 %F.	

Mittelwert aus 1) und 2) 69.7% F.

Zu einer näherungsweisen Bestimmung wurde der bei dem Natriumaufschluß gebildete Kohlenstoff in einem Gooch-Tiegel gesammelt, bei etwa

110° getrocknet und dann verglüht. Dazu ist der als Cyanid gebundene Kohlenstoff hinzuzurechnen, dessen Menge durch Titration des in der Lösung befindlichen Cyanids bestimmt wurde.

Analyse 1.		Analyse 2.	
Einwaage 0.9971 g		Einwaage 1.4035 g	
Aufgefüllt auf 500 ccm		Aufgefüllt auf 500 ccm	
Davon wurden 50 ccm mit 17.45 ccm		Davon wurden 50 ccm mit 4.67 ccm	
$n_{/100}$ -AgNO ₃ -Lösung titriert		$n_{/100}$ -AgNO ₃ -Lösung titriert	
C im CN	0.0419 g	C im CN	0.0112 g
elementarer C	0.0957 g	elementarer C	0.1733 g
Summe	0.1376 g	Summe	0.1845 g
Gef. 13.80 % C.		Gef. 13.15 % C.	
		Ber. 14.40 % C.	

Bei der zweiten Analyse (Einwaage 1.4035 g) wurde noch der bei der Umsetzung mit Na entwickelte Stickstoff durch Aufbrechen des Aufschlußkolbens an der Apparatur und Druck- und Volumenmessung bestimmt. Es stellte sich in einem Raum von 439.6 ccm bei 22.5° ein Druck von 326 mm ein, dem eine Menge von 0.2179 g N₂ entspricht. Hierzu kommt der Stickstoff im gebildeten NaCN, der nach der oben erwähnten Titration 0.0131 g ausmachte. Man erhielt somit insgesamt 0.2310 g = 16.46 % N, ber. 16.88 % N.

Das Hexafluorazomethan enthielt noch eine Spur einer jodhaltigen Verunreinigung. Das in der Analysenlösung (der Einwaage 1.4035 g) als Jodid vorliegende Jod wurde durch Destillation über Eisenalaun in eine mit KJ-Lösung beschickte Vorlage getrieben und titriert. 200 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 2.4 ccm $n_{/100}$ -Thiosulfat, entsprechend einem Jodgehalt des Gases von 0.54 %. — Der Siedepunkt dieser jodhaltigen Verbindung kann nicht weit von dem des (CF₃N)₂ entfernt liegen, da eine Reinigung durch Destillation nicht möglich war. Da die Verunreinigung gegen Natronlauge beständig ist, ist am ehesten anzunehmen, daß es sich um das noch unbekannte CF₃J handelt haben könnte.

Die Dampfdruckmessungen, die am Hexafluorazomethan vorgenommen wurden, sind mit Einschluß des durch Destillation gefundenen Wertes in folgender Tafel 1 wiedergegeben:

Tafel 1.

°C	T abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm	log p	Mol.-Gew. bei p mm
—67.3	205.9	48.57	104.3	2.0184	165.1
—56.5	216.7	46.14	204.6	2.3110	166.2
—47.0	226.2	44.20	356.0	2.5514	167.2
—38.6	234.6	42.62	539.0	2.7316	168.5
—31.6	241.6	41.40	756.7	2.8790	170.3

Aus den Messungen ergibt sich die Gleichung:

$$\log p = - \frac{1196}{T} + 7.832.$$

Die letzte Spalte der obigen Tafel gibt die gleichzeitig bei den einzelnen Dampfdrucken gemessenen Mol.-Gewichte, die mit dem Druck etwas ver-

änderlich sind. Bei Atmosphärendruck wurde das Mol.-Gew. 170.3 gefunden. Es liegt also ein Abweichen von den idealen Gasgesetzen vor.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung wurde in Gemeinschaft mit H. Kienitz gemessen. Es wurde mit der Versuchsanordnung nach Scheibe gearbeitet. Die Messungen wurden an der auf -40° bis -50° in Quarzglasuvetten gekühlten Substanz ausgeführt. Als Kältebad diente Methanol. Um die Bereiche starker Absorption erfassen zu können, wurde z. Tl. mit einer 9.44-proz. Lösung des Gases in Methylchlorid im gleichen Temperaturbereich gearbeitet. Bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten wurde in der Lambert-Beerschen Formel die Konzentration für die reine flüssige Verbindung = 1 gesetzt.

Zum Absorptionsspektrum des Azomethans, das von A. Hantzsch und J. Lifschitz⁴⁾ gemessen wurde, sei noch bemerkt, daß es in Form der sogenannten Molekularvibrationskurve (Logarithmus der Schichtdicke als Ordinate) in der erwähnten Veröffentlichung gezeichnet worden war. Um einen Vergleich mit der Kurve des Hexafluorazomethans durchführen zu können, wurden die Hantzschen Werte mit der von W. Kuhn⁵⁾ angegebenen Formel umgeformt. Außerdem wurden analog zu der Berechnungsweise bei der untersuchten Substanz die Extinktionskoeffizienten so berechnet, daß die Konzentration des reinen flüssigen Azomethans bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt wurde, d. h. zu den mittels der Kuhnschen Formel berechneten Logarithmen der Extinktionskoeffizienten wurde

$$\log \frac{1000 \times \text{Dichte}}{\text{Mol.-Gew.}} = \log \frac{743}{58.05} = 1.109$$

addiert.

Von dem durch Destillation vom Hexafluorazomethan abgetrennten Hexafluordimethylamin wurden 1.5073 g in einem Quarzkolben mit Hahn abgewogen und in diesen Natronlauge bekannten Carbonatgehaltes gesaugt, durch die das Gas absorbiert wurde. Die Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt.

Davon ergaben je 50 ccm:

1) 0.2223 g CaF_2	0.1083 g F	2) 0.2273 g CaF_2	0.1107 g F
394 ccm Filtrat	0.0031 g F	228 ccm Filtrat	0.0018 g F
Summe	0.1114 g F	Summe	0.1125 g F
Gef. 73.91 % F.		Gef. 74.65 % F.	

Mittelwert aus 1) und 2) 74.28 % F, ber. 74.51 % F.

Die Cyansäure der Lösung und damit der Stickstoffgehalt des Gases wurde nach Herting⁶⁾ als Ammoniak bestimmt: Zur Zersetzung der Cyansäure wurde die Absorptionslösung mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Dann wurde alkalisch gemacht und das Ammoniak in 25 ccm vorgelegter n_{10} -HCl hineindestilliert und zurücktitriert.

1) 50 ccm Lösung gaben 0.942 Milliäquivalente $\text{NH}_3 = 13.2$ mg, N = 8.76 % N im Gas.

2) 60 ccm Lösung gaben 1.099 Milliäquivalente $\text{NH}_3 = 15.4$ mg, N = 8.52 % N. Mittelwert aus 1) und 2) 8.64 % N. Ber. 9.16 % N. Daß der gefundene Wert zu niedrig ist, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Hydrolyse des Gases nicht quantitativ Cyanat ergeben hat.

⁴⁾ B. 45, 3016 [1912].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 216, 332 [1934].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 14, 585 [1901].

Die Bestimmung des Carbonatgehaltes der Absorptionslauge und der beim Ansäuern aus der Cyansäure entstehenden Kohlensäure geschah nach der Methode von Fresenius-Claassen durch Austreiben des CO_2 aus der siedenden angesäuerten Absorptionslösung mit kohlensäurefreier Luft und Auffangen in Natronkalk: Aus 50 ccm Lösung wurden so 0.0923 g CO_2 ausgetrieben. Hiervon sind 0.0036 g für den Kohlensäuregehalt der zur Absorption des Gases benutzten Natronlauge abzuziehen, so daß eine Menge von 0.0887 g CO_2 verbleibt. Dies entspricht einem Kohlenstoffgehalt des Gases von 16.05%. Ber. 15.68%.

Schließlich wurde versucht, den Wasserstoffgehalt des $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$ durch Zersetzung des Gases mit Magnesium zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 0.9349 g Hexafluordimethylamin in einem zugeschmolzenen Quarzkolben mit 3.7 g ausgegastem Magnesium gegläht und die Menge des entstandenen Wasserstoffs bestimmt. Es wurde bei 20.1° in einem Raum von 430.8 ccm ein Wasserstoffdruck von 89.0 mm gemessen. Dies entspricht einer Menge von 4.23 mg $\text{H}_2 = 0.45\%$ H im Gas. Der Wert unterscheidet sich erheblich von dem berechneten von 0.66%, doch dürfte der fehlende Wasserstoff in irgendeiner Form an das Reaktionsprodukt des $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$ mit dem Magnesium gebunden geblieben sein. Es ist jedenfalls durch diese Bestimmung das Vorhandensein von Wasserstoff in der untersuchten Verbindung erwiesen.

Die Dampfdruckmessungen, die am Hexafluordimethylamin vorgenommen wurden, sind mit Einschluß des durch Destillation gefundenen Wertes in der folgenden Tafel 2 verzeichnet:

Tafel 2.

$^\circ\text{C}$	T abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm	log p	Mol.-Gew. bei p mm
—45.0	228.2	43.81	119.8	2.078	
—34.2	239.0	41.83	218.8	2.340	
—26.4	246.8	40.51	319.3	2.504	155.9
—14.2	259.0	38.60	542.1	2.734	157.6
— 6.3	266.9	37.47	752.3	2.876	158.2

Es ergibt sich daraus die Dampfdruckgleichung:

$$\log p = -\frac{1248}{T} + 7.555.$$

Wie die in der letzten Spalte der Tafel 2 aufgeführten Mol-Gewichte zeigen, ist schon bei Atmosphärendruck die Abweichung von den idealen Gasgesetzen erheblich.

Berichtigung.

Jahrg. 78 [1940], Heft 5, S. 441, Überschrift, lies „Otto Westphal“ statt „Wilhelm Westphal“.