

DIE UMSETZUNG VON BROMOFORM MIT KRYOLITH

ODER LITHIUMFLUORID IM FESTBETT <sup>1)</sup>

G. Schiemann, B. Cornils, E. Schleusener

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Received 29 November 1966)

Im Anschluß an Untersuchungen über die Umsetzung von Halogenmethanen mit Kryolith <sup>1)2)</sup> wurde die Reaktion zwischen Bromoform und Kryolith oder Lithiumfluorid untersucht. Das Ziel war, zu befriedigenden Darstellungsmethoden der als Feuerlöschmittel und Tieftemperaturkältemittel dienenden Fluorbrommethane zu gelangen.

Mit Stickstoff als Trägergas verdünnte Bromoformdämpfe wurden in einem bereits früher beschriebenen Strömungsrohr <sup>1)2)</sup> durch ein Festbett aus Kryolith- oder Lithiumfluoridpellets <sup>3)</sup> bei Temperaturen zwischen 250°C und 500 °C geleitet. Die bei 400 °C gebrannten Pellets hatten einen Durchmesser von 0,5 - 1,5 mm.

Die Reaktionsprodukte wurden kondensiert und sowohl in flüssigem als auch in gasförmigem Zustand gaschromatographisch analysiert ( Perkin-Elmer Fraktometer 116, stationäre Phase 28,5 % Silikonöl Bayer M 1000 auf Chromosorb, Trägergas 76 Nml/min Wasserstoff bei 100 °C). Zur Feststellung der thermischen Zersetzung wurde ein gleichartiger Versuch durchgeführt, bei dem statt der Fluoridpellets Glaskugeln gleicher Größe eingesetzt wurden. Die Verweilzeit der Reaktionsgase im Festbett betrug etwa 16 sec bei einer Temperatur von 410 °C.

In der TAB. sind die erhaltenen Verbindungen und als Analysenbeispiel die Ausbeuten für Reaktionstemperaturen von 413 °C bzw. 417 °C zusammengestellt. Die schon von Löb und Joist <sup>4)</sup>, Schoorl und van den Berg <sup>5)</sup> und Bolas und Graves <sup>6)</sup> angegebenen Zersetzungsprodukte von  $\text{CHBr}_3$ , neben  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$  und Hexabrombenzol, wurden bei allen drei Versuchsreihen

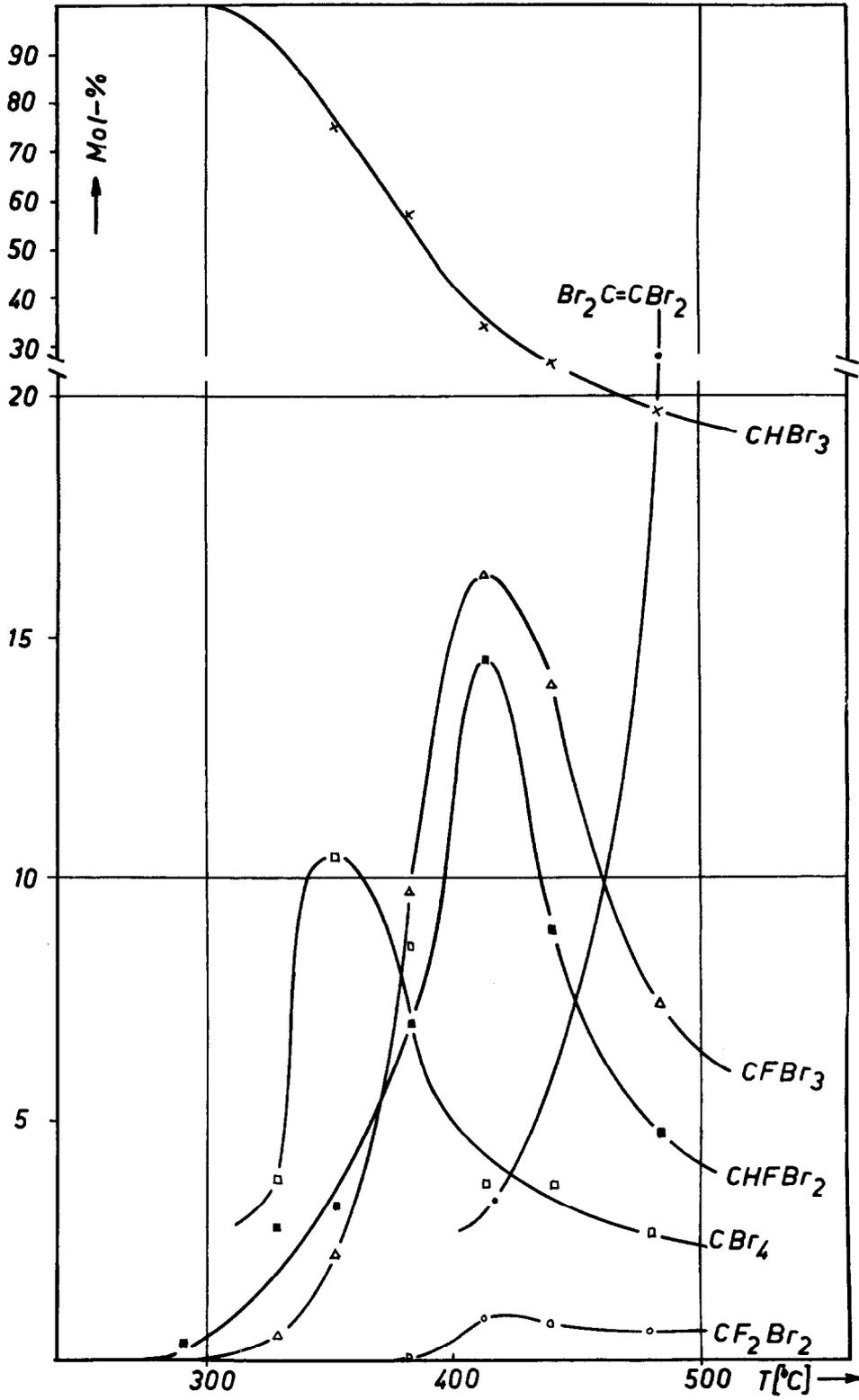
nachgewiesen. Der sich abscheidende Kohlenstoff enthielt in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen <sup>2)7)</sup> HBr und ist als  $[C(HBr)_x]_n$  beschrieben. Das in Analogie zu früheren Umsetzungen von Chlormethanen mit Kryolith zu erwartende Bromphosgen konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

TABELLE

Umsetzung von  $CHBr_3$  mit  $Na_3AlF_6$  oder LiF sowie ein Zersetzungsversuch von  $CHBr_3$  an Glaskugeln; Durchsatz  $N_2$  zu Bromoform wie 3,2 zu 2,6 mMol/min, Verweilzeit etwa 16 sec.

	$Na_3AlF_6$ Mol-%	LiF Mol-%	Glaskugeln
Temperatur °C	413	417	417
Probe nach min	30	30	30
$CHBr_3$	34,4	66,0	+
$CHFBr_2$	14,5	1,7	-
$CHF_2Br$	0,5	+	-
$CBr_4$	3,7	13,2	+
$CFBr_3$	16,3	2,4	-
$CF_2Br_2$	0,9	wenig	-
$CBr_2=CBr_2$	3,3	5,3	+
$C_6Br_6$	+	wenig	+
$COBr_2$	+(?)	+(?)	+(?)
$[C(HBr)_x]_n$	+	+	+
HBr	+	+	+
$Br_2$	+	+	+

Neben den durch den Ersatz von einem bzw. zwei Bromatomen des Bromoforms durch Fluor entstandenen Verbindungen  $CHFBr_2$  und  $CHF_2Br$  traten die Verbindungen  $CFBr_3$  und  $CF_2Br_2$  auf, die als Fluorierungsprodukte des Zersetzungsprodukts  $CBr_4$  anzusehen sind. Den Ausbeutenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die Abb. für die Umsetzung von Bromoform an Kryolith. Alle Werte geben die Zusammensetzung der Reaktionsgemische nach einer Reak-



tionsdauer von 30 min wieder; mit steigender Reaktionsdauer fielen die Ausbeuten wieder ab, da sich auf den Pellets eine inaktive Schicht abreagierten Feststoffes der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{AlF}_{6-x}\text{Br}_x$  ( $x=1,2$ ) bzw.

$\text{LiF}$  .  $\text{LiBr}$  bildete. Mit zunehmender Reaktionstemperatur stiegen die Ausbeuten an den Fluorierungsprodukten, sanken dann jedoch wieder in dem Maße ab, wie die thermische Zersetzung des Bromoforms, insbesondere zu Tetrabromäthylen und Hexabrombenzol, zunahm.

Die Ausbeuten an den Fluorierungsprodukten bei der Fluorierung mit  $\text{LiF}$  lagen niedriger als bei Kryolith (TAB.). So erreichte die Ausbeute an  $\text{CHFBr}_2$  bei Kryolith 14,5 Mol-%, bei Lithiumfluorid nur 1,7 Mol-%, doch war der Ausbeutenverlauf in beiden Fällen sehr ähnlich. Auch bei der Umsetzung mit  $\text{LiF}$  ergab sich ein Ausbeuten-Maximum an Fluorierungsprodukten bei etwa 410 bis 420 °C.

Die Ausbeuten an den Zersetzungsprodukten lagen bei der Umsetzung mit  $\text{LiF}$  jedoch höher, da sie nur in geringerem Maße weiterfluoriert wurden. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen <sup>8)9)10)</sup> fluoriert Lithiumfluorid also auch in der Gasphase schlechter als andere Alkalifluoride.

- 1) Vergl. E. Schleusener, Diplomarbeit Hannover 1966. Mitt. IV über Umsetzungen mit Kryolith. III. Mitt: G. Schiemann, W. Laubner, B. Cornils und S. Warnecke, Z.allg.prakt.Chem. [Wien], 17, 778 (1966)
- 2) G. Schiemann, K. Bottenberg, B. Cornils, Chem.Ztg. 89, 659 (1966)
- 3) Das Lithiumfluorid wurde freundlicherweise von der Hans-Heinrich-Hütte der Metallges. in Langelsheim zur Verfügung gestellt. Über die Herstellung der Pellets vergl. 1) und 2).
- 4) M. Joist, W. Löb, Z.Elektrochem. 11, 942 (1905)
- 5) N. Schoorl, L.M. van den Berg, Pharmaceut.Weekbl. 43, 2 (1906), C.1906,441
- 6) Th. Bolas, Ch.E. Graves, Liebigs Ann.Chem. 156, 63 (1870)
- 7) M. Vacherot, N. Niclaude, M. Dzierszynski, Rev.Inst.Franc.Petrole Ann.Combust.Liquides 18(6), 886 (1963)
- 8) K. Wallenfels, W. Draber, Chem.Ber. 90, 2819 (1957)
- 9) N.N.Woroshzow, G.G. Jakobson, Khim.Nauka I.Prom. 3, 403 (1958)
- 10) H.Kitano, K.Fukui, J.Chem.Soc.Japan. 58, 352 (1955), C.A. 50, 3995 (1956)