

456. Otto Ruff und Emil Geisel: Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Juli 1903.)

Moissan hat versucht, elementaren Stickstoff mit elementarem Fluor mittelst des elektrischen Funkens zu vereinigen. Das Experiment war erfolglos. Ebenso wenig führte die Reaction zwischen Fluor und Ammoniak zum Ziele¹⁾. Vor ihm hatte sich bereits Warren mit der Darstellung von Fluorstickstoff beschäftigt. Nach einer Angabe dieses Forschers²⁾ soll sich derselbe bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung vom Ammoniumfluorid in Form von explosiven gelben Oeltropfen abscheiden, ähnlich wie Chlorstickstoff bei der elektrolytischen Zersetzung von Ammoniumchlorid. Warren verwandte eine Batterie von sieben Eisenchlorid-Elementen für seinen Versuch. Weitere Angaben über Spannung, Stromdichte, Apparatur u. s. w. fehlen vollständig. Wegen der Explosivität des abgeschiedenen Oeles gab Warren seine Versuche bald auf.

Da die Fluorverbindungen meist erheblich beständiger sind als die entsprechenden Chlorverbindungen, so waren uns solche explosiven Eigenschaften des Fluorstickstoffs durchaus unwahrscheinlich. Wir haben deshalb die Versuche zur Darstellung des Fluorstickstoffs wieder aufgenommen.

Zur Controlle der Warren'schen Angaben wurde eine bei 0° gesättigte wässrige Lösung von Ammoniumfluorid (ungefähr 1:1) der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle diente eine Batterie von fünf hinter einander geschalteten Accumulatorenzellen. Die Lösung befand sich in einem U-förmigen Glasrohr von 15 cm Höhe und 1.8 cm innerem Durchmesser. Die Elektroden bestanden aus Platinblech, und zwar betrug die Kathodenoberfläche 50 qcm, die Anodenoberfläche 4 qcm, der Abstand der Elektroden 9 cm. Unter solchen Verhältnissen und bei Kühlung mit Eiswasser betrug die Intensität des die Lösung passierenden Stromes 0.2 Amp.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde bei einer zweiten Reihe von Versuchen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gekühlt. Dabei stieg die Stromintensität auf 0.4 Amp.

In beiden Fällen war beim Durchgehen des Stromes durch die Lösungen von einer Abscheidung öliger Tropfen nichts zu bemerken. Dafür trat an beiden Elektroden eine constante Gasentwicklung ein;

¹⁾ Moissan: Le Fluor et ses comp. S. 124 und S. 134.

²⁾ Chem. News 55, 280.

es bildete sich an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode Stickstoff und Sauerstoff. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs entsprach zu jeder Zeit derjenigen, welche sich aus dem Stromaufwand berechnen liess; aber das Verhältniss der in gleichen Zeiten an der Kathode entwickelten Gasmengen zu den an der Anode entwickelten, wie es sich aus den nachstehend aufgeführten Gasmengen ergibt, nahm mit der Dauer der Elektrolyse continuirlich ab, bis es den constanten Werth 2.1:1 erreicht hatte. Gleichzeitig nahm auch die Menge des an der Anode entwickelten Stickstoffs von rund 10 pCt. auf ca. 1 pCt. ab. Hatte das Verhältniss der an den Elektroden auftretenden Gasmengen den Werth 2:1 erreicht, so enthielt der stark angeätzte Anodenschenkel reichliche Mengen Kieselflussäure und Flussäure, der Kathodenschenkel eine stark ammoniakalische Lösung der Salze dieser beiden Säuren. Der Verlauf der elektrolytischen Zersetzung entsprach alsdann ziemlich demjenigen von Kieselflussäure.

Es ergaben sich bei einer fortlaufenden Reihe von Ablesungen der entwickelten Gasmengen z. B.

	Kathodengas	Anodengas			
zu Beginn auf	70.0 ccm	17.0 ccm, d. h. das	Verhältniss	4.1	(:1)
10 Minuten später	40.4 »	11.2 »	»	»	3.5
»	»	70.0 »	21.7 »	»	3.2
»	»	51.9 »	18.3 »	»	2.8
»	»	54.9 »	22.6 »	»	2.4
»	»	54.6 »	23.6 »	»	2.3
»	»	46.2 »	21.0 »	»	2.2
»	»	46.8 »	22.3 »	»	2.1
»	»	43.2 »	20.5 »	»	2.1
»	»	47.3 »	22.2 »	»	2.1

Das an der Anode entwickelte Gas war zu jeder Zeit völlig frei von Fluor. Um das festzustellen, wurden von Zeit zu Zeit Proben des Anodengases theils über Wasser, theils über Quecksilber aufgefangen und der Einwirkung des Inductionsfunken ausgesetzt. Aber weder das Glas des Eudiometerrohres noch das Quecksilber wurden dabei angegriffen. Auch das Wasser, über dem das Gas sich befand, zeigte keine Reaction auf Fluor, welches sich als Fluorwasserstoff darin hätte nachweisen lassen müssen, sobald der Funke freies Fluor erzeugt hätte.

Eine sehr geringfügige Oxydation war an der Anode trotzdem zu beobachten, indem die Anodenflüssigkeit in allen Phasen der Elektrolyse, mit Jodkaliumlösung geprüft, eine gleichmässige schwache Abscheidung von Jod erkennen liess. Die Menge oxydirter Substanz war aber zu gering, als dass uns deren Isolirung gelungen wäre. Oxyde des Stickstoffs waren dabei jedenfalls nicht gebildet worden.

Um den Störungen, welche die Kieselsäure des Glases verursachte, zu entgehen, wurde ein weiterer Versuch unter sonst gleichen Bedingungen in einem Bleirohr ausgeführt, dessen Dimensionen die gleichen waren wie die des Glasrohres. Die Elektroden waren ebenfalls dieselben. Der Widerstand der Lösung in dem Metallgefäss war viel geringer. Die Stromstärke wurde durch Einschaltung äusserer Widerstände auf 0.6 Amp. gehalten; der Strom ging 8 Stunden ununterbrochen durch die Fluorammoniumlösung. Die Mengenverhältnisse der in gleichen Zeiten entwickelten Gase waren dieses Mal andere als vorher, und zwar stellten sich die nachstehenden Volumverhältnisse, die nacheinander in verschiedenen Phasen der Elektrolyse gemessen wurden, heraus:

	Kathodengas	Anodengas	Verhältniss
Zu Beginn:	49.6 ccm	51.0 ccm	0.97
dann	49.5 »	50.5 »	0.98
»	31.7 »	33.8 »	0.94
»	33.0 »	34.0 »	0.97
»	32.4 »	29.1 »	1.11
»	31.4 »	28.3 »	1.11
»	36.2 »	34.2 »	1.06
»	32.0 »	27.0 »	1.19
»	33.5 »	26.1 »	1.28
»	32.4 »	25.1 »	1.29
»	28.3 »	24.0 »	1.18
»	30.4 »	23.0 »	1.32

Entgegen dem früheren Verhalten der Lösung stieg dieses Mal das Verhältniss beider Gasmengen mit der Dauer der Elektrolyse.

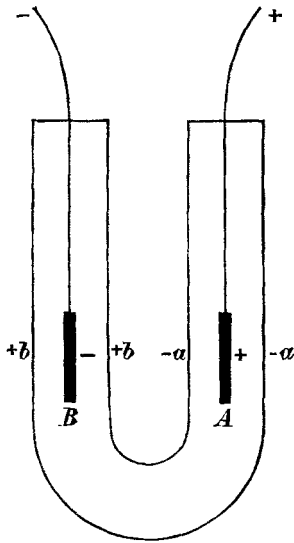
Das an der Kathode aufgefangene Gas bestand wiederum aus reinem Wasserstoff; das an der Anode aufgefangene bestand aus einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff und war frei von Stickstoff. Das Verhältniss von O:H in dem explosiven Gase schwankte stark bei den verschiedenen analysirten Proben. Bald wurde mehr, bald weniger Sauerstoff erhalten; der Wasserstoff überwog stets an Menge. Im Durchschnitt enthielt das Anodengas 28 Volumprocente Sauerstoff.

In dem Bleirohr befand sich ein dicker Schlamm von Bleifluorid.

Zur Erklärung für diese veränderten Verhältnisse und besonders für das Auftreten von Knallgas, ausschliesslich in dem Anodenschenkel des Bleirohres, mag die Ueberlegung dienen, dass das Bleirohr die Rolle eines Mittelleiters zwischen den beiden Elektroden spielt, wie dies in der Figur auf S. 2680 zum Ausdruck kommt.

An der Platinelektrode A bildet sich Fluor, welches aber mit dem Lösungswasser sofort Fluorwasserstoff und Sauerstoff (bezw. Ozon)

giebt. Bei *a* tritt Ammoniak und Wasserstoff auf. Letzterer entweicht mit dem bei *A* gebildeten Sauerstoff. Bei *b* tritt wieder Fluor auf, welches sich aber mit dem Blei des Gefässes zu Bleifluorid verbindet



und zu Boden fällt, bei *B* wieder Ammoniak und Wasserstoff neben etwas Blei. So erklärt sich das Auftreten von Knallgas im Anoden-, von reinem Wasserstoff im Kathoden-Schenkel. Die gemessenen Volumina entsprechen dieser Erklärung ziemlich. Die Gegenwart von Fluorstickstoff liess sich auch bei dieser Versuchsanordnung in den Gasen niemals nachweisen, und auch hier war die Menge oxydirender Substanz in der Lösung zu jeder Zeit eine äusserst geringe. Warren hat möglicherweise ein mit Salmiak stark verunreinigtes Material verwandt, sodass er durch das Auftreten von Chlorstickstoff getäuscht wurde.

Die Versuche, Fluorstickstoff auf elektrolytischem Wege durch Einwirkung von nascirendem Fluor auf Fluorammonium

darzustellen, wurden von uns noch weiter fortgesetzt, nunmehr unter völligem Ausschluss von Wasser. Das für solche Fälle übliche Lösungsmittel, verflüssigtes Ammoniak, konnte nicht zur Verwendung gelangen, da Fluoride darin unlöslich sind¹⁾. Wir benutzten wasserfreie Fluorwasserstoffsäure. In 60 g Lösungsmittel wurden 15 g scharf getrocknetes $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ eingetragen und die Lösung durch einen Strom von 5 Amp. elektrolysiert. Zu diesem Versuche wurde der von Moissan zur Fluorbereitung beschriebene Kupferapparat benutzt²⁾ und auch im Uebrigen nach den Vorschriften Moissan's verfahren, die dieser zur Fluorbereitung angeht.

Aber merkwürdigerweise wurde unter diesen Bedingungen kein Fluorstickstoff, wohl aber reines Fluor erhalten. Auch der weitere Versuch dieser Art, bei welchem wir gasförmiges Fluor auf trocknes, festes $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ einwirken liessen, verlief ergebnisslos. Das Fluorammonium wird also weder durch freies noch durch nascirendes Fluor angegriffen. Hierin liegt ein principieller Unterschied zu dem Chlorammonium; er erklärt, weshalb Fluorstickstoff durch Einwirkung von

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 820—836; (Chem. Centralblatt 1899 I, 330).

²⁾ Moissan: Le Fluor et ses comp. S. 80.

Fluor auf Fluorammonium analog dem Chlorstickstoff aus Chlor und Salmiak nicht darstellbar ist.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir auch die Einwirkung von Fluorsilber auf Chlorstickstoff untersucht.

Trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen — es wurde in Glas-, Blei- und Platin-Gefäßen mit gasförmigem chlorhaltigem Chlorstickstoff und einer Benzollösung desselben, in der Hitze und in der Kälte gearbeitet — gelang es uns aber nicht, auch nur Andeutungen für die Bildung einer Verbindung von Fluor und Stickstoff zu gewinnen. Soweit eine Reaction mit dem Fluorsilber eintrat, zerfiel der Chlorstickstoff in seine Elemente oder aber — wie z. B. beim Arbeiten mit Benzollösungen — es reagierte das gebildete Fluor mit dem Wasserstoff des Benzols unter Bildung von Fluorwasserstoff.

Wir haben uns im Laufe dieser Untersuchung der Ansicht Moissan's anschließen müssen, dass die Affinität des Fluors zum Stickstoff eine so geringe ist, dass eine directe Vereinigung von Fluor und Stickstoff auf keine Weise gelingen dürfte; aber auch für eine Vereinigung beider Elemente auf indirectem Wege bleibt nur wenig Hoffnung mehr.

457. R. Escales und H. Ehrensperger: Ueber die Tetra-
rhodanato-diammin-diaquo-chromisäure.

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Die Einwirkung von Kalium-, bezw. Ammonium-Bichromat auf schmelzendes Rhodanammonium ist zuerst von Morland¹⁾ untersucht worden; auf Veranlassung Wöhler's hat dann Reinecke²⁾ den Gegenstand bearbeitet; es wurde von diesen Forschern ein in Wasser leicht lösliches Kalium-, bezw. Ammonium-Salz, das sog. Reinecke-Salz, und ein in Wasser schwer lösliches Salz, das sogen. Morland-Salz, erhalten. Nach mehreren Jahren wurden die Untersuchungen über diese Salze wieder aufgenommen und zwar von Odin T. Christensen³⁾, von Otto Nordenskjöld⁴⁾ und von Alfred Werner und Georg Richter⁵⁾. Letztere stellten fest, dass das sogen. Morland-

¹⁾ Chemical Society Quarterly Journal 13, 252.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 113.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [n. F.] 45, 213.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 126.

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243.