

86. Otto Ruff und Curt Thiel:

Ueber die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Schwefelstickstoff und eine neue Bildungsweise des Thionylfluorids.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin und dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Das von Moissan als Product der Reaction zwischen Fluor und Schwefel beobachtete, indifferente Schwefelhexafluorid¹⁾ ist zur Zeit die einzige bekannte, reine Schwefel-Fluor-Verbindung. Bei der sonstigen Mannigfaltigkeit der Valenzverhältnisse des Schwefels ist anzunehmen, dass noch andere Fluor-Schwefel-Verbindungen existiren, deren Darstellung bisher nur noch nicht gelungen ist. Auf die Existenz einer solchen könnte auch eine Notiz Moissan's hinweisen, der zu Folge bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefel neben Schwefelhexafluorid noch geringe Mengen eines zweiten, von Kalilauge absorbirbaren Gases auftreten; die Untersuchung dieses Gases hat Moissan 1900 in Aussicht gestellt, ohne bisher darauf zurückgekommen zu sein²⁾.

Die Bemühungen des Einen von uns, die noch allseitig recht lückenhaften Kenntnisse über die einfachsten Fluorverbindungen zu erweitern³⁾, gaben den Anstoss, nach neuen Wegen zur Darstellung von Fluor-Schwefel-Verbindungen zu suchen. Als solche konnten zunächst die Umsetzung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und diejenige von Fluoriden mit Schwefelchlorür und Schwefeltetrachlorid versucht werden; aber obwohl eine grössere Zahl von Versuchen in dieser Richtung unternommen wurde, so liess sich eine Umsetzung zwischen diesen Stoffen bisher doch nicht erzielen. Das einzige positive Ergebniss war die Beobachtung einer Doppelverbindung der Zusammensetzung $2\text{AsF}_5 \cdot \text{SCl}_4$ ⁴⁾.

Als es nun dem Einen von uns, gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Geisel, gelungen war, den Nachweis zu führen, dass Schwefelstickstoff mit wasserfreier Salzsäure glatt Ammoniumchlorid und Chlorschwefel (Zus. $\text{S}:\text{Cl}_2$) bildet⁵⁾, schien auch für die Darstellung der gesuchten Schwefel-fluoride ein gangbarer Weg gewiesen, und alle Vorversuche lieferten unserer Annahme entsprechende Resultate.

Beim Erhitzen von Schwefelstickstoff mit Fluorwasserstoff traten geringe Mengen eines in Kalilauge löslichen Gases auf, welches mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und schweflige Säure zerfiel, während sich

¹⁾ Compt. rend. 130, 865.

²⁾ l. c.

³⁾ Diese Berichte 36, 1777, 2677 [1903]; 37, 673 [1904]; 38, 53 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 4520 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte 37, 1573 [1904].

gleichzeitig im Rückstand Ammoniumfluorid nachweisen liess. Leider erwiesen sich unsere Hoffnungen als trügerisch; denn in dem Maasse, als sich unsere Arbeitsmethoden vervollkommen, ging die an und für sich stets nur geringe Ausbeute an dem neuen Gas zurück, bis schliesslich bei Verwendung einer Platinbombe das Auftreten desselben überhaupt nicht mehr zu beobachten war.

Das ersterhaltene Gas erwies sich als reines Thionylfluorid¹⁾; sein Sauerstoffgehalt entstammte den Spuren Wasser, welche sich aus der zur Reaction nöthigen wasserfreien Flusssäure beim Arbeiten mit complicirtem Gefässmaterial äusserst schwer vollständig fernhalten lassen, theils den geringen Mengen Kupferoxyd, welche dem Inneren unserer Apparate anhafteten und sich offenbar beim Trocknen dieser bei 100° im Luftstrom gebildet hatten.

Die Darstellung des Thionylfluorids aus Schwefelstickstoff und Flusssäure liess sich zu einer quantitativen gestalten, indem dem Reactionsgemisch die zu seiner Bildung erforderliche Menge Sauerstoff in Form von Kupferoxyd zugesetzt wurde.

Die Eigenschaften des so gewonnenen Gases entsprachen in jeder Hinsicht denjenigen des von Moissan aus Arsen-trifluorid und Thionylchlorid erhaltenen Thionylfluorids. In Ergänzung der von Moissan gegebenen Daten über dieses Gas untersuchten wir noch dessen Verhalten gegen Brom, Chlor und Stickoxyde, sowohl mit als auch ohne Verwendung von sonst bei solchen Reactionen katalytisch wirksamen Stoffen. Merkwürdiger Weise verhielt sich aber das Thionylfluorid den genannten Substanzen gegenüber völlig indifferent.

Wir geben im Nachstehenden nur die wichtigsten unserer experimentellen Daten wieder, da sich die Einzelheiten vorstehender Arbeit in der »Inauguraldissertation« des Einen von uns²⁾ ausführlich dargestellt finden werden.

Umsetzung von Schwefelstickstoff mit Fluorwasserstoff.

Die ersten Versuche wurden in einem beiderseitig offenen Platinrohr vorgenommen, in welchem der Schwefelstickstoff im Fluorwasserstoffstrom auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde. Der Fluorwasserstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff hergestellt³⁾. Die aus dem Platinrohr unverändert abgehende Flusssäure wurde in Kupferröhren absorbiert, welche mit frisch geglühtem Natriumfluorid gefüllt waren; das aus diesen Röhren austretende Gas wurde in einer durch flüssige Luft gekühlten Glasvorlage aufgefangen.

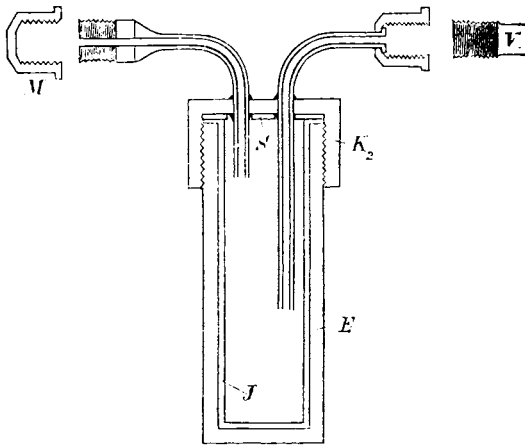
¹⁾ Moissan, Compt. rend. 130, 1436.

²⁾ Inauguraldissertation Curt Thiel, Berlin.

³⁾ Diese Berichte 37, 673 [1904].

Bei 100° liess sich die Bildung einer sehr geringen Menge eines in Natronlauge löslichen, Fluor und Schwefel enthaltenden Gases beobachten. Der grössere Theil des Schwefelstickstoffs blieb jedoch unverändert. Höhere Temperatur brachte den Schwefelstickstoff zur Explosion.

Um den Fluorwasserstoff mit dem Schwefelstickstoff längere Zeit im Contact lassen zu können, haben wir weitere Versuche in beistehend abgebildeter Bombe ausgeführt. Dieselbe besteht aus einem eisernen Cylinder mit aufgeschraubtem Deckel, welcher in seinem Innern allseitig mit Kupfer ausgekleidet ist. In dem Deckel sind kupferne Abzugsröhren mit Hartloth eingelöthet (siehe Abb.).



Diese Bombe wurde vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt und an der Luft bei 90° getrocknet, in derselben wurden in einem Versuche z. B. 2 g Schwefelstickstoff mit 70 g wasserfreier Flusssäure während zweier Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Bombe in flüssiger Luft gekühlt und geöffnet. Das gebildete Gas wurde mit Hilfe von Wasserstoff durch natriumfluoridhaltige Kupferrohren in eine Glasvorlage gedrückt, welche durch flüssige Luft gekühlt war. Als so alles Gas und alle Flusssäure entfernt waren, fanden sich in der Retorte nur noch Kupfersulfid, Schwefel, Kupferfluorid und Ammoniumfluorid. Die Mengen all' dieser Stoffe wurden zur Controlle über den Verbleib des Schwefels quantitativ bestimmt.

Die Ausbeute an dem Gas blieb stets weit hinter unseren Erwartungen zurück. Zur Gewinnung solcher Mengen, dass dessen Untersuchung in Angriff genommen werden konnte, war eine mehrfache Wiederholung obiger Versuche nöthig. Als schliesslich etwa 300 ccm von demselben gewonnen waren, wurden dessen physikalische und chemische Eigenschaften ebenso, wie dies bei Darstellung von Thionyl-

fluorid« weiter unten angegeben ist, bestimmt. Hierbei erwies sich aber dasselbe als Thionylfluorid.

Wir fanden den Schmelzpunkt zu -110° , den Siedepunkt bei 760 mm Druck zu -30° ; die Dampfdichte zu 3.0204 resp. 2.9418 (Luft = 1), die Molekulargrösse also zu 87.5 und die analytischen Daten wie folgt:

0.1333 g Gas: 0.3553 g BaSO_4 , 0.1173 g CaF_2 . — 0.2705 g Gas: 0.7262 g BaSO_4 , 0.2434 g CaF_2 .

SOF_2 . Ber. F 44.22, S 37.2.

Gef. » 42.87, 43.8, » 36.4, 36.86.

Bei weiteren Versuchen, bei denen die Bombe anstatt in der Luft im Wasserstoffstrom getrocknet wurde, wurden die Ausbeuten an Thionylfluorid fast gleich Null. Sein Auftreten war also vor allem auf das Vorhandensein von etwas Kupferoxyd im Bombeninnern zurück zu führen.

Die Bildung von Kupfersulfid und Kupferfluorid liess es möglich erscheinen, dass eine primär gebildete Fluorschwefelverbindung sich mit dem Kupfer der Bombe unter Bildung dieser Stoffe umgesetzt hatte. Um dieser Frage näher zu kommen, führten wir obige Reaction auch in einer mit Platin ausgekleideten Bombe von ähnlicher Form wie die früher benutzte aus; allein es zeigte sich, dass der Schwefelstickstoff selbst bei 120° von dem Fluorwasserstoff nicht gespalten, sondern wahrscheinlich nur gelöst wurde. Es blieb, ohne dass sich beim Oeffnen und Abtreiben der Flusssäure die Bildung von Thionylfluorid oder einem anderen Gase hätte beobachten lassen, in der Bombe eine rotgefärbte Flüssigkeit, welche beim Erhitzen zum grössten Theil wieder in Schwefelstickstoff und Fluorwasserstoff zerfiel.

Auf höhere Temperatur konnte die Platinbombe nicht beansprucht werden.

Darstellung von Thionylfluorid.

Unter Berücksichtigung der bei vorstehender Untersuchung gewonnenen Erfahrungen verfahren wir wie folgt:

In der oben gezeichneten, im Wasserstoffstrom getrockneten Kupferbombe wurden in einer guten Kältemischung über 2 g Schwefelstickstoff und 1.85 g Kupferoxyd ca. 70 g Fluorwasserstoff condensirt. Letzterer wurde in einer Platinretorte aus 105 g Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff entwickelt und durch ein mit Schwefel angedichtetes Verbindungsstück aus Kupfer direct in die Bombe eingeleitet. Die Bombe wurde 2 Stunden im Oelbade auf 100° erhitzt, dann in flüssiger Luft oder Kohlensäure-Alkohol-Gemisch gekühlt und geöffnet. Das gebildete Thionylfluorid wurde mit Hilfe eines völlig trocknen Wasserstoffstromes durch ein 30 cm langes Natriumfluoridrohr aus Kupfer hindurch in eine in flüssiger Luft befindliche Gasvorlage gedrückt und hier condensirt. Zur Bestimmung des Siedepunktes und der Dampfdichte wurde eine grössere

Gasmenge in der früher schon beschriebenen Weise¹⁾ fractionirt; hierbei wurde diejenige Temperatur als Siedetemperatur genommen, bei der die Flüssigkeit Atmosphärendruck zeigte — wir fanden so — 30° als Siedepunkt bei 700 mm Druck —, darauf ermittelten wir die Dichte jeder einzelnen Gasfraction und fanden als Mittel aus acht Bestimmungen den Werth 3.0076 (Theorie: 2.97). Einige obiger Gasproben wurden zur Analyse verwendet. Diese wurde entsprechend den Angaben Moissan's²⁾ ausgeführt und ergab:

0.2707 g Gas: 0.7350 g BaSO₄, 0.2461 g CaF₂.

SO₂F₂. Ber. S 37.20, F 44.20.

Gef. » 37.28, » 44.29.

Die Ausbeute an Thionylfluorid war nahezu quantitativ. Zur Untersuchung des Verhaltens des Thionylfluorids gegen Chlor, Brom, Stickstoffoxyd und Stickstofftrioxyd wurde das Gas über diesen Stoffen in Schiessröhren condensirt, welche durch flüssige Luft gekühlt waren — eventuell wurde noch Holzkohle, Platinschwamm und Kupfer hinzugegeben —, dann wurden die Röhren zugeschmolzen. Bei reinem Chlor, Brom und Stickoxyd war keine Reaction zu erzielen; in Gegenwart von Kohle oder Sonnenlicht setzte sich Chlor unter Mitwirkung des Glases der Schiessröhre mit dem Thionylfluorid in der Weise um, dass sich nach der Gleichung: $2\text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2$ Siliciumtetrafluorid und Sulfurylchlorid bildeten. Bei Stickstofftrioxyd entstand, da sich Spuren von Wasser auch durch intensives Trocknen mit entwässertem Calciumnitrat nicht völlig ausschliessen liessen, Nitrosulfonsäure neben Siliciumtetrafluorid. Die Nitrosulfonsäure wurde durch ihre Reactionen, ihren Schmelzpunkt (37° unter Zers.) und die Analyse als solche erkannt.

0.1051 g Sbst.: 0.1923 g BaSO₄. — 0.1929 g Sbst.: 19.8 ccm N (25°, 761.5 mm).

SO₅N. Ber. S 25.20, N 11.03.

Gef. » 25.13, » 11.54.

Besonderes Interesse verdient die grosse Beständigkeit des Thionylfluorids bei höherer Temperatur; es blieb bei wiederholtem Durchleiten durch ein mit Platinschwamm gefülltes, weissglühendes Platinrohr unverändert; eine Oxydation zu Sulfurylfluorid, die wir eventuell hätten erwarten können, trat nicht ein; ebensowenig liess sich aber auch die Bildung eines als »neues Oxyfluorid« bezeichneten Gases beobachten, welches Moissan beim Behandeln von Thionylfluorid mit Sauerstoff bei nicht zu hoher Temperatur erhalten zu haben angiebt³⁾.

Danzig, den 15. Januar 1905.

¹⁾ Diese Berichte 38. 53 [1905].

²⁾ Compt. rend. 130. 1436.

³⁾ Compt. rend. 130, 1436.