

0.8016 g Messing: 0.5171 g Cu, 0.0048 g PbO<sub>2</sub>, 0.0032 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6471 g Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. —  
 0.8003 g Messing: 0.5169 g Cu, 0.0049 g PbO<sub>2</sub>, 0.0034 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6474 g Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
 Gef. Cu 64.51, 64.59, Pb 0.52, 0.53, Fe 0.28, 0.28, Zn 34.62, 34.70.

Bei Bestimmung des Bleis als Sulfat und des Kupfers als Sulfid wurden erhalten:  
 Cu 64.7, Pb 0.4, Fe 0.2, Zn 34.8.

Schlacken, wie sie bei der Blei- und Kupfer-Gewinnung abfallen, lassen sich für die elektrolytische Blei- und Kupfer-Bestimmung meist durch starke, kochende Salpetersäure auflösen. Die entsprechenden Steine, zu deren Aufschluß Salpetersäure meist nicht ausreicht, werden in einer Porzellan-Kasserolle durch heiße konz. Schwefelsäure aufgeschlossen; nach Abrauchen des Schwefelsäure-Überschusses wird der noch feuchte Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen. Die Elektrolyse wird unter den oben angegebenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

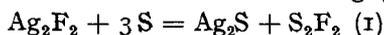
### 175. M. Centnerszwer und C. Strenk: Darstellung und Eigenschaften des Schwefelfluorürs (II. Mitteilung).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Universität Lettlands.]  
 (Eingegangen am 16. März 1925.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> veröffentlichten wir eine Notiz über ein von uns dargestelltes Schwefelfluorür, dem wir die Formel S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> zuschrieben. Im Folgenden soll nun einiges über die weitere Untersuchung des aus Silberfluorid und Schwefel entwickelten Gases mitgeteilt werden.

#### Darstellung:

Als Ausgangsstoffe wählten wir Silberfluorid (Kahlbaum) und Stangenschwefel. Das Silbersalz wurde in einer geräumigen Platinschale mäßig erhitzt, bis der Geruch nach Fluorwasserstoff, der sich beim Erwärmen bemerkbar machte, verschwand, und sodann in einem Exsiccator bis zum weiteren Gebrauch aufgehoben. Der Schwefel wurde fein gepulvert und entweder sofort oder nach einigem Stehen im Exsiccator angewandt: ein bemerkbarer Unterschied in der Wirkung ergab sich hierbei nicht. Das Mischungsverhältnis der beiden Substanzen wurde in der Annahme festgestellt, daß sich bei der Reaktion S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bilde, diese also nach der Gleichung (I)



verlaufe, wobei jedoch gewöhnlich das Anderthalbfache bis Doppelte der nach der Reaktion erforderlichen Schwefel-Menge genommen wurde.

Das Entwickeln des Gases geschah im Vakuum. Dazu diente die folgende Apparatur (Fig. 1), die je nach dem jeweils zu erreichenden Zweck ein wenig verändert wurde.

Ein einseitig geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 20 bis 25 cm Länge und 1.5—2 cm Durchmesser enthält das zu erhitzende Substanz-Gemisch. Eine Schicht von Phosphorpentoxyd zwischen Glaswolle dient zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren. Das Rohr wird durch einen Gummistopfen verschlossen und mit einem Fraktionier-Kolben von etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise verbunden. Das horizontale Rohr des Kolbens trägt einen seitlichen Ansatz, der mit einem offenen Manometer verbunden ist. Weiterhin sehen wir einen Chancel-

<sup>1)</sup> B. 56, 2249—2253 [1923].

Kolben, der durch einen Schliff an die Apparatur angesetzt werden kann. Das Ganze wird durch eine Gaedesche Quecksilberpumpe, der eine Ölpumpe vorgeschaltet ist, evakuiert.

Beim vorsichtigen Erhitzen des Gemisches ergibt sich nun immer das folgende Bild: Die Reaktion beginnt schon bei der Schmelztemperatur des Schwefels. Ist die Umsetzung an einer Stelle eingeleitet, so geht sie ohne weitere Wärmezufuhr einige Zeit lang weiter, muß aber bald wieder durch erneutes Erhitzen unterstützt werden. Die geschmolzene Masse fängt an zu schäumen und zu steigen, so daß man dem Entwicklungs-Rohr eine verhältnismäßig große Länge geben muß, wenn man nicht Gefahr laufen will, daß die Masse bis zum Stopfen steigt.

Das sich entwickelnde farblose Gas bildet im Rohr bald mehr, bald minder sichtbare Wolken, die zum Teil aus mitgerissenem Schwefel, zum Teil aus dem bei der thermischen Zersetzung des Schwefelfluorürs entstehenden Schwefel bestehen. Der obere, kältere Teil des Rohres beschlägt sich mit kleinen, farblosen Tröpfchen einer Flüssigkeit, die bei mäßigem Erwärmen verdampfen. Je länger man das Gas entwickelt, desto fester wird die Masse und desto schwerer geht die Reaktion vor sich, so daß sich die letzten Gasreste nur durch kräftiges Erhitzen austreiben lassen.

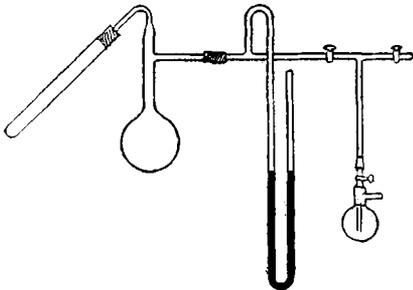


Fig. 1.

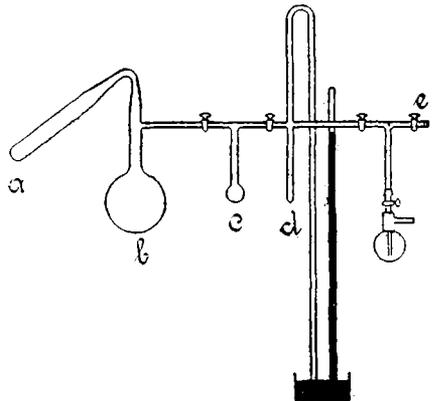


Fig. 2.

### Eigenschaften des Gases.

Das schwere, farblose, an der Luft dichte Nebel bildende Schwefelfluorür, das einen an Schwefelchlorür erinnernden Geruch hat, wird, wie schon berichtet wurde, durch Wasser unter Schwefel-Abscheidung zersetzt, wobei schweflige Säure und Flußsäure gebildet werden. Kalilauge scheidet im ersten Augenblick Schwefel aus, der sich aber meist sofort wieder löst, so daß eine völlig klare Lösung entsteht. Leitet man das Gas in einen trockenen, evakuierten Kolben, so scheidet sich entweder sofort oder nach wenigen Minuten ein reichlicher Niederschlag an den Wandungen des Gefäßes ab. Dieser Niederschlag ist in den meisten Fällen gelb, doch kam es manchmal vor, daß der Belag des Kolbens weiß war. Es ist nun eigenartig, daß nach 12–24-stdg. Verweilen des Schwefelfluorürs im Sammelgefäß weiter keine Zersetzung eintritt, so daß das so „gereinigte“ Gas, wenn es in einen anderen Kolben übergeführt wird, auch nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag mehr abscheidet. Auch zeigt das „gereinigte“ Gas

keine sichtbare Einwirkung auf Quecksilber und kann daher über diesem Metall aufbewahrt werden. Das Fett wird dagegen angegriffen, weswegen die mit Fett gedichteten Hähne mit der Zeit undicht werden.

Durch Erhitzen auf höhere Temperaturen erleidet das Schwefelfluorür eine thermische Zersetzung. Schon in der vorigen Mitteilung wurden Versuche erwähnt, um das Gas durch Umsetzung von Quecksilberfluorür,  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , mit Schwefel zu erhalten. Dabei stellte es sich heraus, daß die Reaktion erst bei recht hoher Temperatur einsetzte. Glasgefäße konnten dazu nicht benutzt werden, und man mußte eine Kupfer-Retorte nehmen, die durch zwei Teclu-Brenner kräftig erhitzt wurde. Dabei ergab es sich nun, daß das Molekulargewicht des aus  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  erhaltenen Fluorürs, das sonst alle äußeren Eigenschaften des aus Silberfluorid und Schwefel gewonnenen Gases aufwies, kleiner war, als das bei den früheren Bestimmungen gefundene. Während gewöhnlich das Molekulargewicht einen Wert zwischen 92 und 98 hatte, fanden wir in diesem Falle nur 86. Da die Vermutung nahe lag, daß sich das Gas bei der hohen Temperatur teilweise zersetzt, wurde das aus Silberfluorid und Schwefel entwickelte Fluorür im Entwicklungs-Rohr kräftig erhitzt: es schied sich ein reichlicher Niederschlag aus, und das Molekulargewicht erwies sich gleich 88.2. Es scheint also erwiesen zu sein, daß eine thermische Zersetzung vor sich geht.

Eine weitere Eigenschaft des Untersuchungsobjektes ließ sich nach einem Analogieschluß mutmaßen und leicht feststellen. Da Schwefelchlorür zur Vulkanisation des Kautschuks benutzt wird, könnte ja das ihm in so vielen Beziehungen ähnliche Schwefelfluorür dieselbe Eigenschaft besitzen. Der Versuch bestätigte die Annahme: ein 12 Stdn. dem Gase ausgesetztes Stück Patentgummi erwies sich bei der späteren Untersuchung als vulkanisiert.

#### Physiologisches Verhalten des Schwefelfluorürs.

Das längere Einatmen des Gases erzeugt Atembeschwerden: tiefes Atmen ist nach kurzer Zeit unmöglich, die Brust arbeitet nur in kurzen, heftigen Stößen. Erst nach etwa einer Viertelstunde in reiner Luft legen sich die Beschwerden, und das Atmen wird wieder normal.

Um weitere Beobachtungen in dieser Beziehung zu machen, wurden zwei Mäuse der Einwirkung von 1 Vol.-Proz. Gas ausgesetzt. Die Tiere wurden in eine weithalsige 5-l-Flasche gebracht, 50 ccm Gas eingeleitet und die Flasche verschlossen. In den ersten Minuten bemerkte man im Verhalten der Mäuse keine Veränderung. Nach einiger Zeit jedoch wurden sie unruhig, legten sich bald darauf auf die Seite, und man sah sie mit Mühe Luft schöpfen. Nach 10 Min. trat bei der einen, nach 15 Min. bei der anderen der Erstickungstod ein.

#### Ausbeute und Molekulargewicht des Rohgases.

Zur Bestimmung der Ausbeute wogen wir das Entwicklungs-Rohr des in Fig. 1 dargestellten Apparates vor der Reaktion, und nachdem sie vollständig zu Ende geführt worden war, und erfuhren dadurch die Menge des entwickelten Gases. Wieviel Gramm Gas sich aus dem zum Versuch benutzten Quantum Silberfluorid entwickeln müßten, ergibt die auf Grund der angenommenen Reaktions-Gleichung (1) durchgeführte Rechnung.

Die Menge des entwickelten Gases betrug 1.69 g. Aus den zum Versuch genommenen 9.46 g Silberfluorid hätten sich 3.8 g Schwefelfluorür entwickeln müssen. Die Ausbeute beträgt daher  $1.69/3.8 \times 100 = 44.3\%$ .

Um das Molekulargewicht zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge des Reaktions-Gemisches in das Entwicklungs-Rohr gebracht, evakuiert und die Reaktion zu Ende geführt. Falls nun das vom Gase eingenommene Gesamtvolumen und der zuletzt sich einstellende Gasdruck bekannt sind, lassen sich nach einem einfachen Ansatz das Litergewicht und also auch das Molekulargewicht des Gases berechnen.

Das Gesamtvolumen des dem Gase zur Verfügung stehenden Teiles der Apparatur wurde ermittelt, indem man eine bestimmte Luftmenge, und zwar das Volumen des genau ausgewogenen Chancel-Kolbens von 237.8 ccm, in den evakuierten Teil der Apparatur einströmen ließ und den sich einstellenden Druck ablas. Ist das unbekannte Volumen  $v$ , der Druck im Chancel-Kolben  $p_1$ , der Restdruck in der gesamten Apparatur  $p_2$ , so ist nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz  $vp_1 = (v + 237.8) \cdot p_2$ , woraus sich ergibt, daß  $v = 237.8 \times p_2 / [p_1 - p_2]$ . Die gut übereinstimmenden Werte ergaben im Mittel  $v = 715$  ccm. Da nun der Gewichtsverlust des Entwicklungs-Rohres 1.69 g betrug, der Druck des entwickelten Gases 456 mm bei  $17^\circ$ , wobei es einen Raum von 715 ccm einnahm, so läßt sich hieraus ein Litergewicht von 4.19 g und ein Molekulargewicht von 93.2 berechnen.

Dieses Molekulargewicht des Rohgases wurde noch dadurch kontrolliert, daß der evakuierte Chancel-Kolben durch Öffnen des Hahnes mit dem im Apparat befindlichen Gase gefüllt wurde, wodurch der Druck auf 341 mm sank. Das Gewicht des Gases im Chancel-Kolben war 0.4204 g, woraus sich das Litergewicht zu 4.16 g und das Molekulargewicht zu 93.0 berechnen, in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

#### Kondensation des Gases.

Die Darstellung des zu kondensierenden Schwefelfluorürs wurde in der aus Fig. 2 ersichtlichen Apparatur nach Stock<sup>2)</sup> vorgenommen: Entwicklungs-Rohr  $a$  und Kolben  $b$  werden evakuiert und durch Erhitzen von  $a$  das Gas gewonnen. Es strömte in den Kolben  $b$ , wo es 24 Stdn. verblieb. Dann wurde es im Kondensations-Rohr  $C$  der Vakuum-Apparatur nach Stock durch flüssige Luft kondensiert. Die gebildete schneeweiße Krystallmasse schmolz nach dem Entfernen der flüssigen Luft zu einer völlig klaren, farblosen Flüssigkeit, die sich auch nach langem Verweilen in der Apparatur nicht trübte. Das „milchig-trübe“ Aussehen der Flüssigkeit in unserer ersten Mitteilung erklärt sich durch mitgerissenen Schwefel.

Nachdem sich etwa 1.5–2 ccm Flüssigkeit kondensiert hatten, destillierten wir einen Teil in das Meßrohr  $d$  hinein und versuchten, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt, sowie die Dichte im flüssigen und gasförmigen Zustand zu bestimmen.

Zeichnet man die erhaltenen Dampfdrucke in ein Koordinaten-Netz ein (Fig. 3), so erhält man zwei Dampfdruck-Kurven, die sich beim Schmelzpunkt der Substanz schneiden. Aus der Lage des Schnittpunktes ergibt sich die Schmelztemperatur zu etwa  $-105.5^\circ$ . Der Siedepunkt der gemessenen, jedenfalls nicht einheitlichen Fraktion ist nach der erhaltenen Kurve annähernd  $T = 174^\circ$ , oder  $t = -99^\circ$ .

Um einen ungefähren Wert der Flüssigkeitsdichte zu erhalten, ließen wir die im Meßrohr befindliche Substanz vollständig verdampfen, wobei

<sup>2)</sup> B. 54 (A), 142 [1921].

ein Teil des Gases in die Atmosphäre entwich, kondensierten es von neuem im graduierten Meßrohr und bestimmten das Volumen der Flüssigkeit: es waren 0.65 ccm. Im Gaszustande nahm diese Menge der Flüssigkeit ein Volumen von etwa 250 ccm ein. Das Litergewicht der Versuchs-Substanz betrug bei Zimmertemperatur 3.96 g: also wiegen 250 ccm Gas 0.99 g. Die Flüssigkeitsdichte ist daher  $0.99:0.65 = 1.5$  bei  $-100^{\circ}$ . Das flüssige

Schwefelfluorür ist also schwerer als Wasser und leichter als Schwefelchlorür.

Die Dichte des Gases wurde wiederum im schon oben erwähnten Chancel-Kolben bestimmt, indem man ihn bis zum Druck von 650 mm mit Gas füllte: aus der Gewichtszunahme des Kolbens von 0.8004 g. bei  $20^{\circ}$  und 650 mm Druck berechnet sich das Litergewicht zu 4.25 g, woraus sich ein Molekulargewicht von 94.6 ergibt, wiederum in guter Übereinstimmung mit den früher gefundenen Werten.

Während der eben beschriebenen Versuche war das Kondensations-Rohr *C* vom Meßrohr *d* abgeschlossen und mit dem Kolben *b* verbunden: das sich aus der verdampfenden Flüssigkeit in *C* entwickelnde Gas

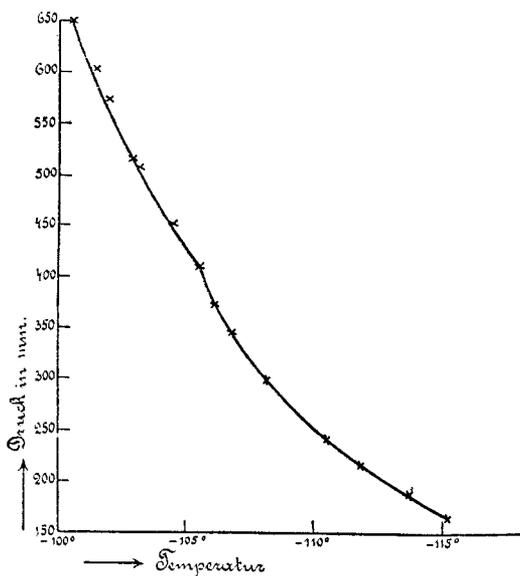


Fig. 3.

sammelte sich wieder in *b*. Doch blieb in *C* ein bei Zimmertemperatur nicht verdampfender Flüssigkeits-Rest zurück, der bei  $+18^{\circ}$  einen Dampfdruck von 603 mm zeigte, dessen Siedepunkt also über  $+20^{\circ}$  liegen muß. Aus der Existenz dieser hochsiedenden Fraktion erklären sich die bei der Entwicklung des Gases beobachteten Flüssigkeitströpfchen. Dieser und vielleicht auch andere verhältnismäßig hochsiedende Bestandteile des Rohgases gaben uns die Möglichkeit, einen Teil unseres Schwefelfluorürs in Kohlensäure-Aceton zu verflüssigen, wie wir es schon in unserer ersten Mitteilung bekanntgaben.

Der gegenwärtige Stand dieser Untersuchungen läßt also erkennen, daß das aus Silberfluorid und Schwefel entwickelte Gas außer  $S_2F_2$  wahrscheinlich noch andere Fluoride des Schwefels enthält, unter denen sich auch hochsiedende Fraktionen befinden. Aus diesem Grunde wurde auch von einer Analyse des Gases diesmal abgesehen.

Als nächstes wollen wir nun eine genaue fraktionierte Kondensation und Destillation des Rohgases vornehmen, um seine Bestandteile kennen zu lernen und deren physikalische Konstanten zu bestimmen.

Riga, den 9. März 1925.