

114. O. Ruff und M. Giese¹⁾: Die Fluorierung des Silbercyanids. (I.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Die Darstellung alkylierter Stickstofffluoride ist eine der Aufgaben, die wir uns gestellt haben. Wir versuchten sie u. a. mit der Fluorierung von Quecksilber- und Silbercyanid zu lösen, und erhielten, ausgehend von AgCN, gasförmige und flüssige Gemische von C—N—F-Verbindungen, deren Aufarbeitung uns nicht nur mit den erwarteten, sondern auch anderen neuen Atomgruppierungen bekannt gemacht hat.

Leitet man reines Fluor ohne besondere Vorkehrungen über Quecksilbercyanid in einem Quarzrohr, so verbrennt es, nach leichtem Anwärmen an einer Stelle, mit roter Flamme im wesentlichen zu CF₄, welches bei -183° in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage aufgefangen werden kann, zu N₂ und zu reinem HgF₂, welches letzteres gewissermaßen als Asche zurückbleibt; als Reaktionsprodukte mit dem Quarzrohr erscheinen SiF₄ und CO₂ und als Zerfallsprodukt des Cyanides: (CN)₂.

Silbercyanid reagiert mit Fluor unter gewöhnlichem Druck ohne Anwärmen; das AgCN schmilzt, und alsbald erfolgen heftige Detonationen, welche das Reaktionsrohr und die mit ihnen verbundenen Gasfallen zertümmern. Läßt man das Fluor unter vermindertem Druck Zutreten und verdünnt das Cyanid mit Flußspat-Pulver, so läßt sich die Reaktion so weit mäßigen, daß nicht nur die End-, sondern auch Zwischenprodukte der Fluorierung faßbar werden und die Stickstoff-Entwicklung an Bedeutung zurücktritt. Zugleich entsteht gelbes AgF, das unter der weiteren Einwirkung des Fluors bald in das braunschwarze AgF₂ verwandelt wird.

In Vorlagen, die durch flüssige Luft gekühlt sind, erscheinen farblose, blaue, gelbe und grüne, feste und flüssige Kondensate. Wir haben die Kondensate durch vielfache Destillationen so weit als möglich getrennt und die physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer Bestandteile bestmöglich ermittelt. So gelang es uns, zumindest die folgenden Stoffe unter den Reaktionsprodukten festzustellen: N₂, CF₄, CF₃.NO, CF₃.NF₂, SiF₄, COF₂, CO₂, N₂O, C₂F₆, Isomeren-Gemische der Formel (CNF₃)₂ und (CNF₄)₂, nebst ähnlichen Gemischen noch höher molekularer Form. Die ermittelten Eigenschaftszahlen sind natürlich nicht endgültige. Sie beweisen für die untersuchten Reaktionsprodukte zwar eine konstante Zusammensetzung und Molekulargröße innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Druck-Intervalls den Ausgangsmischungen gegenüber. Sie sind aber trotzdem nicht kennzeichnend für reine Verbindungen; denn sie sind an Flüssigkeits-Fractionen festgestellt worden, welche ihrer Herkunft entsprechend natürlich immer noch etwas von den Nachbar-Fractionen enthalten.

Beschreibung der Versuche.

Das AgCN, gemischt mit gepulvertem Flußspat, befand sich in einem etwa 20 cm langen und 4 cm weiten, unten geschlossenen, oben geflanschten Kupferzylinder, über einer Schicht reinen Flußspats, dem ein seitwärts oben eingelötetes Kupferrohr das Fluor zuführte. Auf den Flansch aufgeschliffen

¹⁾ Auszug aus der Dissertation „C·N—F-Verbindungen von Manfred Giese“, Breslau, Techn. Hochschule, 1935.

war der das Ableitungsrohr tragende und durch Schraubzwingen festgehaltene Deckel. Das Rohr stand in Eis. An das Ableitungsrohr angeschlossen waren 2 Vorlagen aus Quarzglas, von etwa 60 mm lichter Weite, um Verstopfungen zu vermeiden, und eine dritte aus Glas, welche den Zutritt feuchter Außenluft zu den Kondensaten zu verhindern hatte. Alle Vorlagen wurden durch flüssige Luft gekühlt.

Das Fluor wurde, wie hier üblich, erst durch Ausfrieren gereinigt und dann bald direkt, bald auch erst nach vorausgegangener Kondensation dem AgCN-Gemisch zugeführt. Das Gemisch bestand zumeist aus 1 Tl. AgCN und 2 Tln. CaF₂. Die Verwendung von mehr Flußspat, aber auch diejenige einer intensiveren Kühlung, steigerte die Ausbeute an höher siedenden Reaktionsprodukten (im folgenden „Öle“ genannt).

Von dem Kondensat kamen stets etwa 50 ccm zur Verwendung, deren Herstellung mit mehrfach erneuter Beschickung der Reaktionstürme in etwa 3 Tagen möglich war. Die Aufarbeitung begann mit dem Absaugen etwa darin verdichteten Fluors und Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft, erst durch die Wasserstrahl-, dann die Kohle-Pumpe.

Aus dem Verbleibenden wurden unter einem Druck von 1—3 mm bei —60° die „Gase“ von den „Ölen“ roh getrennt. Die ersteren waren verflüssigt blaugrün, die letzteren grüngelb. Die Öle hatten bei etwa 20° einen Dampfdruck von 760 mm.

Die Fraktionierung der „Gase“ begann mit unseren heizbaren Quarz-Kolonnen²⁾ verschiedener Größe von 40—5 ccm Fassungsvermögen unter Ausschluß der Luft bei einem konstant gehaltenen Druck von 760 mm. Die Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven ermöglichte einen rechtzeitigen Wechsel der Vorlagen, und die Bildung von 4 Anteilen:

- | | | |
|------|---------------------------------|---------------|
| I) | —120°; etwa 2 ccm, blaßblau, | M = 82—86. |
| II) | —80°; etwa 15 ccm, tiefer blau, | M = 84—77—97. |
| III) | —40°; etwa 30 ccm, grün, | M = 145—168. |
| IV) | —5°; etwa 3 ccm, grün, | M = 192—198. |

Die M-Bestimmungen wiesen den Weg für die weiteren Aufspaltungen und ihre Grenzen. Aus den Fraktionen wurden wieder Vor-, Haupt- und Nachläufe abgetrennt und neue Hauptläufe entsprechend den M-Gewichten gebildet. Erneute Destillationen gaben wieder Vor- und Nachläufe, welche systematisch wieder entsprechenden Hauptläufen zugefügt wurden usw., bis das Konstant-bleiben der Molzahlen in den Hauptläufen ein weiteres Fraktionieren zwecklos erscheinen ließ.

Fraktion I: Die Fraktion wurde schließlich völlig farblos erhalten mit M = 87.7. Sie bestand aus praktisch reinem CF₄ (M = 88). Eine Totalanalyse bestätigte dies:

309.0 mg Gas: 264.3 mg F, 43.6 mg C. Ber. 266.8 mg F, 42.2 mg C.

Stickstoff-III-fluorid, NF₃, war in der Fraktion nicht nachzuweisen; es entsteht also weder bei der Fluorierung von Hg(CN)₂, noch derjenigen von AgCN in merklicher Menge.

Fraktion II: In dieser Fraktion war alles Blaue konzentriert. Beim Abkühlen schied sie feste, farblose Stoffe in erheblicher Menge aus und erwies sich schon damit als ein Gemisch. Das Waschen kleiner Proben mit Wasser verriet die Gegenwart von SiF₄, dasjenige mit NaOH diejenige von CO₂.

²⁾ O. Ruff u. W. Menzel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **202**, 51 [1931].

Zugleich zeigte der Versuch mit NaOH, daß durch diesen Stoff die blaue Farbe zerstört wurde. Die Entfärbung trat auch ein, als wir eine weitere Aufspaltung der Fraktion unter Zuhilfenahme von A-Kohle versuchten; denn direktes Fraktionieren führte uns nicht weiter. Es blieb noch die Möglichkeit, die Verschiedenheit der Schmelztemperaturen der Bestandteile der Fraktion für deren Trennung zu verwerten; sie brachte den Erfolg. In der bei $\sim -185^\circ$ verfestigten Masse schmolz der blaue Anteil $< -150^\circ$, während die übrigen Bestandteile in einem festen Gerippe vereint blieben. Wir ließen also die in einer von zwei miteinander kommunizierenden, mit Hähnen versehenen und an unserer Destillations-Apparatur befestigten Pulpen befindliche Fraktion in flüssiger Luft erstarren, nahmen dann die flüssige Luft weg und ließen die Pulpe sich erwärmen; gleichzeitig kühlten wir die zweite leere Pulpe in flüssiger Luft ein. Die blaue Substanz schmolz aus dem Gerippe aus, erreichte die warme Glaswand, verdampfte und verdichtete sich in der zweiten Pulpe. Das farblose feste Gerippe blieb auf dem Pulpen-Boden stehen, und wegen seiner schlechteren Wärme-Leitung (zwischen Glaswand — Gasschicht — Gerippe) weitgehend erhalten, wenn die freiwillige Erwärmung der ersten Pulpe rechtzeitig unterbrochen wurde. Nachdem das Verfahren des öfteren wiederholt worden war, erhielten wir aus etwa 15 ccm der Fraktion etwa 1 ccm fast schwarzblaue Flüssigkeit entsprechend etwa 2% des gesamten Rohgases.

Die Molekulargewichts-Bestimmung der blauen Substanz ergab 99.6 bzw. 101.2. Die Total-analyse führte zu der Formel $\text{CF}_3\cdot\text{NO}$ (entspr. $M = 100$).

296 mg Gas ($M = 101.6$): 171.7 mg F, 32.5 mg C, für CF_3NO ber. 170.5 mg F, 35.9 mg C.

Das Gas enthielt somit Trifluor-nitroso-methan. Seine Eigenschaften sind: Sdp $\sim -80^\circ$; Schmp. $\sim -150^\circ$. Der Verbindung haben wir die später folgende Arbeit III gewidmet.

Zur weiteren Untersuchung von Fraktion II wurde der nun farblose Teil mit Wasser und Natronlauge gewaschen. In der Lösung fand sich neben CO_2 und SiO_2 mehr F' als der gefundenen SiO_2 , ber. für SiF_4 , entsprach; es war also ein wesentlicher Teil der gefundenen CO_2 ursprünglich als COF_2 gegenwärtig gewesen. Der Gasrest ließ sich überraschenderweise durch Destillation nun wieder in zwei Teile zerlegen, einen a) mit $M = 67-81$ und einen b) mit $M = 124-128$. a) enthielt der Total-Analyse zufolge wenig C, aber etwa 40% N_2 . Die Vermutung, daß a) N_2O enthielt, wurde zur Gewißheit, als das Gas einige Tage mit Zinkstaub und Wasser durchschüttelt wurde und sich dabei etwa 15 Vol.-% N_2 bildeten, während im Gasrest das M auf ~ 128 stieg. Der Gasrest wurde mit b) vereinigt.

Das Gas b), nach erneutem Fraktionieren mit der Molgröße 127.6, war nun wieder nicht einheitlich. Sein F-Gehalt war 79.2%, während derjenige von $\text{CF}_3\cdot\text{NF}_2$ mit $M = 121$: 78,4% und derjenige von C_2F_8 mit $M = 138$: 82,6% gewesen wäre. Durch Fraktionieren ließ sich keine weitere Trennung erreichen; auch allerlei chemische Versuche brachten in dieser Richtung keinen Erfolg. Trotzdem war die Feststellung interessant, daß das Gasgemisch außerordentlich indifferent war und selbst bei höherer Temperatur weder mit Hg, H_2SO_4 , KOB , Br_2 , noch mit SbCl_5 und anderen, sonst Komplexe bildenden Stoffen reagierte, und sich auch nicht mit CuO nach Dumas, sondern nur mit Na verbrennen ließ.

Auch Fluor erwies sich als aktiv; allerdings erst bei Rotglut. Die Produkte seiner Reaktion ließen sich durch fraktioniertes Destillieren trennen. Wir erhielten:

1) CF_4 und NF_3 in nahezu äquivalenten Mengen, gemischt mit etwa 3.6% C_2F_6 als die erste Fraktion mit $M = 81.6$ und

2) praktisch reines C_2F_6 mit $M = 137.2$ (theoret. $M = 138$) als die zweite.

Wir geben nachstehend unsere Zahlen-Zusammenstellung:

Ausgangs-Mischung: 302.2 mg mit $M = 127.6$ (53.2 ccm).

Gef. 238.6 mg F, 44.6 mg C, 18.9 mg N (Diff.).

Die Dichte 127.6 entspricht einem Gemisch von 38.8% C_2F_6 + 61.2% CF_4 . NF_3 ; für ein solches berechneten sich:

242.0 mg F, 40 mg C, 20.4 mg N.

CF_4 - NF_3 -Gemisch: 309 mg Gas ($M = 81.6$) gaben:

255.7 mg F, 24.95 mg C, 25.96 mg N.

ber. für eine $M = 81.6$ berechnete Mischung aus je 38.2% CF_4 und NF_3 nebst 3.6% C_2F_6 :

266.7 mg F, 21.1 mg C, 26.3 mg N.

Damit war innerhalb der Fehler-Breite unserer Versuche erwiesen, daß der Hauptteil der Fraktion IIb aus einem Gemisch von ~ 2 Vol. CF_3 . NF_2 und 1 Vol. C_2F_6 bestand. Für diese Mischung haben wir, abgesehen von den schon oben erwähnten chemischen Eigenschaften, auch noch die folgenden physikalischen ermittelt: Sdp.₇₆₀ $\sim 78^\circ$; Schmp. = $\sim -130^\circ$ (reines C_2F_6 *) hat Sdp.₇₆₀ = -78.1° und Schmp. = -100.5°). Die Fraktion II enthielt somit: CF_3 .NO, COF_2 , CO_2 , SiF_4 , N_2O , C_2F_6 und CF_3 . NF_2 .

Fraktion III: Die Fraktion enthielt mehr als die Hälfte der bei der Fluorierung des AgCN entstandenen Stoffe. Sie war nach der ersten Aufbereitung rein gelb gefärbt und erschien, wie die folgenden Daten zeigen, zunächst einheitlich. Trotzdem wurde sie mit Wasser und Natronlauge gewaschen, ohne daß diese Lösungsmittel eine Einwirkung erkennen ließen. Dann wurde sie erneut in einen Vorlauf, Hauptlauf und Nachlauf zerlegt. Der Hauptlauf lieferte die Dichten: 165,6, 165,4, 166,3. Die Molekulargewichts-Bestimmungen und Analysen führten zur Formel $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ eines Dicyan-6-fluorids.

Einwage 357.6 mg Gas mit $M = 166.2$. Gef. bei der Verbrennung mit Natrium: 247.4 mg F, 51.8 mg C. Ber. 245.8 mg F, 51.6 mg C. — N_2 -Bestimmung nach Dumas: 133 mg Gas: 17.7 ccm N_2 norm. (ber. 17.98 ccm).

Einige Dampfdrucke des $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$.

T°	p mm	T°	p mm
-99.4	14.9	-61.0	259.5
-83.9	58.7	-51.2	458.3
-67.3	179.8	-40.5	741.2

Die logarithmische Dampfdruck-Kurve führt zu einer Siedetemperatur Sdp.₇₆₀ = -40° , ist aber leicht gekrümmt. Die Krümmung ließ die Gegenwart von Verunreinigungen vermuten.

Schmelztemperatur: Die Substanz erstarrte bei raschem Abkühlen glasig, bei langsamem kristallin. Sie zeigte einen ausgesprochenen Haltepunkt

*) O. Ruff u. O. Bretschneider, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **210**, 182 [1933].

bei -127.5° . Der Haltepunkt entsprach aber, wie sich später zeigen wird, einem Eutektikum.

Spezifisches Gewicht bei -127° : für die Flüssigkeit 1.858 und für den festen Stoff 2.008; bei der Siedetemperatur -40° : für die Flüssigkeit 1.597.

Chemisches Verhalten: Gegen elementares Brom, konz. Schwefelsäure, 25-proz. Jodwasserstoffsäure, Wasser und Natronlauge war das Gas in der Kälte wie beim Erwärmen bis etwa 100° indifferent. Trocknes HCl-Gas veranlaßte bei etwa 300° im Bombenrohr langsam die Bildung von NH_4F und NH_4Cl . Gasförmiges Ammoniak lieferte unter den gleichen Bedingungen NH_4F ohne Volumen-Änderung; das zurückbleibende Gas hatte die Dichte 147. Ebenso wirkte Quecksilber; tagelanges Schütteln in der Kälte führte wieder zur Dichte 147; bei 100° wurde noch weiteres Fluor, aber kein Stickstoff abgespalten; bei 300° erhielten wir nur noch HgF und N_2 .

Mit Piperidin, nicht aber mit Anilin, bildete ein Teil des Gases eine feste Anlagerungsverbindung. Glas wurde erst bei stärkerem Erhitzen angegriffen. Es entstanden SiF_4 , CO_2 und N_2 . Bei der Hydrierung mit Pd nach Skita wurde H_2 verbraucht und die Dichte des Gases etwas erhöht; das verflüssigte Reaktionsprodukt war grünlich gefärbt. Bei Zündung mit einem Funken zerknallte das Gas brisant ohne Kohlenstoff-Abscheidung.

Der unvollständige Ablauf einiger der mitgeteilten Reaktionen wies mit Bestimmtheit darauf hin, daß auch die Fraktion III trotz allen Mühens nicht einheitlich war.

Die Fraktion III enthielt, wie die nächste Arbeit II zeigen wird, auch wirklich mehrere Isomere der Formel $(\text{CNF}_3)_2$.

Fraktion IV: Die Fraktion war ursprünglich grün, wurde bei weiterem Fraktionieren aber gelb. Beim Fraktionieren zeigte sich ein wenig N_2O_3 . Das Gas wurde deshalb mit Wasser und Lauge gewaschen und dann wieder fraktioniert. Schließlich ließ sich aus ihm ein konstant siedender Mittellauf der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_8$ mit dem Molekulargewicht 205 erhalten (theoret. 204).

244.2 mg Gas: 184.2 mg F, 27.6 mg C (ber. 182.4 mg F, 28.7 mg C). — Stickstoffbestimmung nach Dumas: verbrannt 165.0 mg bzw. 174.5 mg Gas. Gef. 17.95 ccm bzw. 19.8 ccm norm., ber. 18.1 bzw. 19.2.

Einige Dampfdrucke des $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_8$.

T °	p mm	T °	p mm
-83.3	6.8	-32.3	195.4
-67.2	22.4	-17.1	409.5]
-52.0	61.3	- 8.3	569.5

Aus den Messungen ergab die Extrapolation als Siedetemperatur $\text{Sdp}_{760} = -2.2^{\circ}$.

Schmelztemperatur: Die Fraktion erstarrte glasig, woraus wir entnehmen, daß auch sie nicht einheitlich war, sondern noch allerlei Isomere enthielt. Spezifisches Gewicht des flüssigen $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_8$ bei der Siedetemperatur -2.2° : 1.608; bei -100° 1.878.

Chemisches Verhalten: Es war im großen und ganzen ähnlich demjenigen des $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$. Das Gas explodierte nach der Zündung mit dem Funken aber leichter und zerknallte auch schon beim Erhitzen mit Natrium. Bei der Zündung des reinen Gases wurde kein Kohlenstoff abgeschieden, wohl aber aus seiner Mischung mit 2 Vol. Wasserstoff. Es bildete mit Piperidin

und mit Anilin feste Anlagerungs-Verbindungen. Beim Schütteln mit Quecksilber in der Kälte wurde das Volumen des Gases nicht geändert, wohl aber ging das Molgewicht auf 184.6 zurück, als ob 1 F abgespalten worden wäre. Man wird aber annehmen dürfen, daß nur etwa die Hälfte des Gases durch Quecksilber zu $(CNF_4)_2$ reduziert wurde, während die andere Hälfte erhalten blieb. Die Fraktion IV enthält also nur eine oder mehrere Verbindungen der Formel $(CNF_4)_2$.

Restfraktion V („Die Oele“): Sowohl die Destillation als auch die Dichte-Bestimmungen bewiesen, daß auch in dieser Fraktion ein vielfältiges Gemisch von Verbindungen vorlag. Ihre Menge reichte nicht aus, um die Fraktionierung bis zu konstant bleibenden Molgewichten fortzuführen. Deshalb wurden nur an drei in etwa gleichem Abstand sich folgenden Anteilen Molekulargewicht, Zusammensetzung und Dampfdruck gemessen. Zuvor waren diese Teile mit Wasser und Lauge gewaschen und durch Hinwegziehen in Dampfform über $CaCl_2$ getrocknet worden.

Anteil I: Dichte 196; Einwage: 381.2 mg. Gef.: 271.7 mg F_2 , 48.6 mg N_2 , 47.1 mg C.

Anteil II: Dichte 270; Einwage: 336.3 mg. Gef.: 226.4 mg F_2 , 45.0 mg N_2 , 51.4 mg C.

Anteil III: Dichte 386; Einwage: 381.9 mg. Gef.: 251.0 mg F_2 , 54.1 mg N_2 , 61.0 mg C.

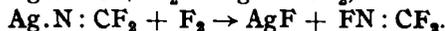
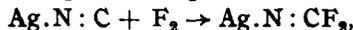
Wir fanden also:

Anteil	M.-G.	N	C	F	Dampfdruck bei 20°
I	196	1	1.2	4.1	~ 630 mm
II	270	1	1.3	3.7	~ 170 mm
III	386	1	1.3	3.4	~ 49 mm

Danach sind die Öle wahrscheinlich Gemische von höheren Polymeren $(CNF_4)_3$ mit höher-molekularen stickstoff-freien Kohlenstoff-fluoriden. Das spezifische Gewicht der Öle liegt bei 19° zwischen 1.5 und 1.7. Durch den elektrischen Funken werden alle Mischungen zur Explosion gebracht.

Zusammenfassung.

Die Fluorierung des Silbercyanids liefert die verschiedenartigsten CNF-Verbindungen, aber kein Fluorcyan (FCN). Wir nehmen deshalb an, daß das Fluor zunächst den Kohlenstoff im Silbercyanid angreift und dann erst die Silber-Stickstoff-Bindung löst, entsprechend den nachstehenden Formeln:



Das gebildete CNF_3 ist seiner Doppelbindung wegen äußerst unbeständig und polymerisiert sich in der Hauptsache zu $(CNF_3)_2$. Die Form, in der diese Polymerisation geschehen kann, ist mannigfach; wir haben ihr die folgende Arbeit II gewidmet. Außer der Polymerisation zu $(CNF_3)_2$ erscheint aber auch noch eine solche zu $(CNF_3)_3$; außerdem dürfte die Bildung kombinierter Polymerisationsprodukte möglich sein⁴⁾.

Durch die weitere Fluorierung des CNF_3 entsteht neben $(CNF_4)_2$ auch CNF_5 , d. h. $CF_3.NF_2$ und durch den Abbau von Stickstoff C_2F_6 . Der Sauerstoff-Gehalt des $AgCN$ gibt zur Bildung von $CF_3.NO$ und N_2O , derjenige des Quarzglas zur Bildung von SiF_4 , COF_2 und CO_2 Veranlassung.

Mit dieser ersten, vor allem analytischen Untersuchung der Reaktionsprodukte ist der Zugang zu neuen Gruppen von Fluorverbindungen eröffnet; von deren weiterem Studium wir uns noch manchen Erfolg versprechen.

⁴⁾ Über die naheliegenden Analogien der ersten Stufen unserer neuen Verbindungen zum Formaldehyd, den Isocyanaten usw. werden wir uns in einer späteren Arbeit äußern.