

mit Aluminium, das nach leichtem Erwärmen zündet. Beide Stoffe verbrennen bei gleicher Konzentration und Geschwindigkeit des Gasstromes nach unseren Erfahrungen in Chlorfluorid leichter als in Fluor.

Auch die Fortsetzung unseres Studiums der Fluoride der Edelmetalle gemeinsam mit Ascher hat einige Fortschritte gebracht. Bezüglich des Rhodiums wissen wir jetzt sicher, daß es neben RhF_3 auch noch ein höheres Fluorid, und zwar RhF_4 oder RhF_5 bildet; die analytische Arbeit dazu ist noch nicht be-

endet. Vorgeführt werden nur das schwarze PdF_2 und seine heftige Reaktion mit Wasserstoff, welche unter Feuererscheinung verläuft, sowie das lichtbraune CoF_3 , welches ein Fluoratom an alle möglichen Stoffe sehr leicht abgibt und in der präparativen Chemie eine erhebliche Rolle zu spielen bestimmt ist. (Es wird das lebhaft aufglühende einer Mischung von CoF_3 und Si beim Erwärmen gezeigt.) Die Reaktion mit Schwefel hat J. Fischer weiter verfolgt, der nun selbst darüber berichten wird. [A. 87.]

Eine neue Fluor-Schwefelverbindung, das Schwefel-4-fluorid (vorläufige Mitteilung).

Von JOSEPH FISCHER und WERNER JAENCKNER.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 10. Juni 1929.)

Von den Fluoriden des Schwefels ist bis jetzt nur eines, das Schwefel-6-fluorid, sicher bekannt; es ist von Moissan und Lebeau¹⁾ direkt aus den Elementen dargestellt und näher untersucht worden. Hinweise auf die Existenzmöglichkeit weiterer Fluoride finden sich mehrfach in der Literatur, vor allem in den Veröffentlichungen von Ruff und seinen Mitarbeitern. Diese beobachteten bei der Umsetzung von Schwefel mit höheren Metallfluoriden — z. B. mit HgF_2 , AsF_5 , UF_6 , IrF_6 u. a. — das Auftreten eines charakteristischen, schwefelchlorürähnlichen Geruches, den sie einem dabei entstehenden niederen Schwefelfluorid zuschrieben.

Sodann haben Centnerszwer und Strenk²⁾ das bei der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel entstehende Gas untersucht; sie glaubten, S_2F_2 erhalten zu haben. Es sprechen jedoch mehrere Gründe³⁾ dafür, daß das von ihnen analysierte Produkt nicht einheitlich war, sondern ein Gemisch verschiedener Schwefel-Fluor-Verbindungen darstellte.

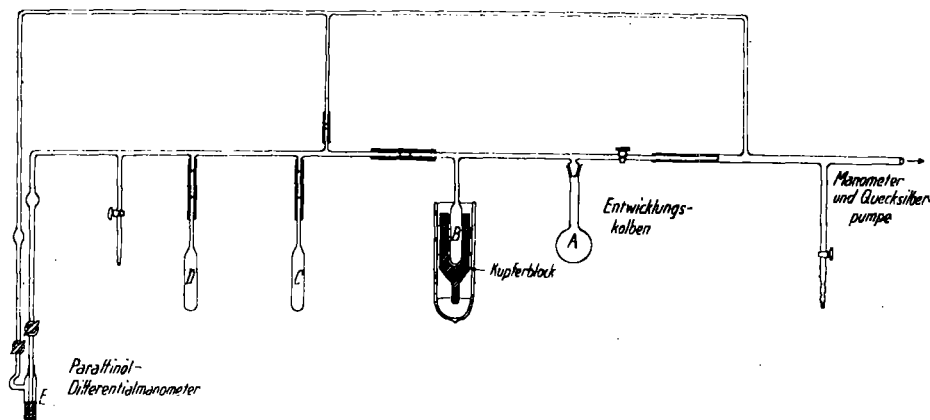


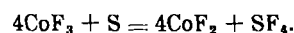
Abb. 1. Darstellungsapparat.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung und Untersuchung der bei den obengenannten Reaktionen entstehenden Verbindungen wählten wir aus der Reihe der hierfür in Frage kommenden Fluoride auf Anregung von Herrn Prof. Ruff das von ihm gemeinsam mit Ascher⁴⁾ erst kürzlich dargestellte Kobalt-3-fluorid, welches einfach und billig herzustellen ist. Mischt man es mit Schwefel, so tritt bereits bei Zimmertemperatur eine Umsetzung ein, wie ein nach kurzer Zeit auftretender unangenehmer Geruch erkennen läßt.

Erhitzt man die Mischung schwach, so geht die Reaktion explosionsartig und unter Feuererscheinung vor sich. Ähnlich heftig verläuft sie, wenn man zur Gewinnung der gasförmigen Reaktionsprodukte eine größere Menge des Gemisches in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum sich umsetzen läßt.

Es wurde deshalb die CoF_3 -Schwefel-Mischung mit der gleichen Gewichtsmenge Flußspat verdünnt, das Reaktionsgefäß zunächst gekühlt und das entweichende, unbekannte Gas in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert.

Die Umsetzung verläuft dann langsam im wesentlichen nach der Gleichung:



Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben

Sie besteht, soweit sie mit dem entwickelten Gas in Berührung kommt (einschließlich der gezeichneten Hähne) aus Quarz, da Glas angegriffen wird und sich mit einer Schicht von Schwefel überzieht. Da Gummi widerstandsfähig gegen das Gas ist, werden an Stelle von Hähnen z. T. Druckschlauchverbindungen, die durch Quetschhähne geschlossen werden können, verwendet. Die Druckmessungen geschehen — da Quecksilber ebenfalls angegriffen wird — unter Zuhilfenahme des Differentialmanometers E, das mit Paraffinöl gefüllt ist.

Zur Darstellung des Schwefelfluorids wird das Reaktionsgemisch in den Quarzkolben A eingefüllt, der nach dem Ansiegeln an die Apparatur mit Eiswasser gekühlt und evakuiert wird. In der Vorlage B sammelt sich allmählich eine weiße Kristallmasse. Zur Durchführung der Umsetzung wird die Temperatur von A innerhalb von zwei Tagen auf 120° gesteigert. Die Beendigung der Reaktion ist an dem Übergang der braunen Farbe der Ausgangsmischung (CoF_3) in die des CoF_2 (rosa) zu erkennen. Das in B erhaltene Rohprodukt ist in flüssigem Zustand schwach gelb gefärbt. Es wird in der üblichen Weise — unter Verwendung eines gekühlten Cu-Blockes und flüssiger Luft zur Kühlung der Vorlage — fraktioniert destilliert.

Die Hauptmenge des entwickelten Gases destilliert zwischen -120° und -90° und besitzt ein Molekulargewicht von rund 107 ($\text{SF}_4 = 108$). Dieselbe Gasmenge, mit der die Dichtebestimmung ausgeführt wurde, ist zur chemischen Analyse verwendet worden.

Zur Durchführung der Analyse wurde der Hahn des Dichtekolbens unter einer Mischung von NaOH und H_2O_2 geöffnet, die das Gas sehr schnell unter Bildung von Na_2SO_4 und NaF klar löste und selbst in den Kolben gesaugt wurde. In der so erhaltenen Lösung wurde das Fluor als CaF_2 gefällt, wobei

¹⁾ Compt rend. Acad. Sciences 130, 865, 984, 1436 [1900].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2249 [1923]; 58, 914 [1925].

³⁾ S. a. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179, 183 [1929].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 738 [1928].

ein Teil der Schwefelsäure mittel, die durch Abrauchen des gewogenen Sulfat-fluoridgemisches mit konzentrierter Schwefelsäure ermittelt wurde. Der Rest des Sulfates wurde als BaSO_4 bestimmt.

Das Atomverhältnis von Schwefel zu Fluor schwankt bei den bis jetzt durchgeführten Analysen zwischen 1:3,8 und 1:3,9.

Analysenergebnis: 0,2830 g Gas ($M = 106,2$): 0,4199 g $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$; nach dem Abrauchen dieses Gemisches mit H_2SO_4 : 0,7173 g CaSO_4 und 0,5850 g BaSO_4 .

SF_4 . Ber.: S 29,7%; F 70,3%.

Gef.: S 30,1%; F 69,7%.

Atomverhältnis, gef.: S : F = 1 : 3,91.

Die Abweichungen der Analysenergebnisse von dem theoretischen Wert liegen, ebenso wie die der Dichte, außerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Methoden und mögen auf das Vorhandensein geringer Mengen eines zweiten, leichteren Schwefelfluorids zurückgeführt werden, das durch die einmalige Fraktionierung nicht zu entfernen war.

Das unbekannte Gas ist also Schwefel-4-fluorid. Es ist farblos und verdichtet sich bei -40° und Atmosphärendruck zu einer wasserklaren, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei -124° (1,3 mm) zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Seine Dampfdruckkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Sie läßt sich innerhalb des gemessenen Gebiets durch die Formel

$$\lg p = -1132 \frac{1}{T} + 7,746$$

darstellen. Der Geruch des SF_4 ist charakteristisch (schwefelchlorürähnlich) und reizt in größerer Konzentration stark zum Husten.

Das reine Schwefel-4-fluorid reagiert im Gegensatz zu dem Rohgas nicht mit trockenem Glas, dagegen wird

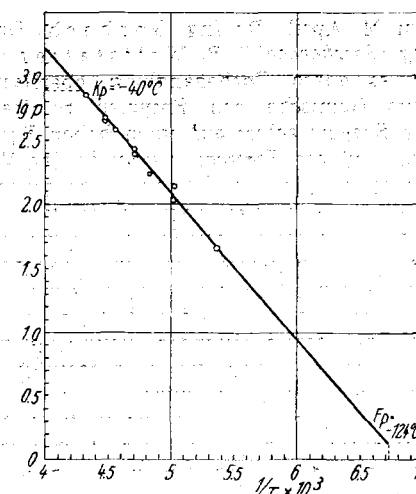


Abb. 2. Dampfdruckkurve des Schwefel-4-fluorids.

Quecksilber angegriffen und überzieht sich augenblicklich mit einer schwarzen Haut. In Wasser ist es unter Zersetzung vollkommen und klar löslich. Gegen Paraffinöl, gegen Gummi und gegen Schwefel ist es beständig.

Mit dem weiteren Studium seiner Eigenschaften und mit der Untersuchung der bei den Umsetzungen des Schwefels mit anderen höheren Fluoriden als dem CoF_4 entstehenden Produkten sind wir beschäftigt. [A. 99.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Sektion des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Jantsch, Graz.

Sitzung am 26. Januar. Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „Über die Passivität der Metalle.“

Nach einer kurzen Schilderung der historischen Entwicklung des Tatsachenkomplexes der Passivität der Metalle wurde über folgende Resultate berichtet, welche sich durch die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der anodischen Passivierung im Laboratorium des Vortragenden ergeben haben:

1. Der Vorgang der Passivierung eines Metalles als Anode ist ein zeitlich bedingter. Unter Berücksichtigung der Zeiterscheinungen ergibt sich ganz allgemein, daß Stromdichte-Spannungskurven für Passivierung nur unter Berücksichtigung der Zeitverhältnisse einwandfrei aufgestellt werden können.

2. Die beiden Typen von anodischer Passivierung, welche Förster aufgestellt und als mechanische und chemische Passivität unterschieden hat, von welchen der erste Vorgang entsprechend von uns als Bedeckungspassivität bezeichnet wird, bestehen zu Recht. Jedoch tritt vor der chemischen Passivierung immer eine Bedeckungspassivierung ein.

3. Für die Stromzeitkurve der Passivierung durch Bedeckung konnten zwei Grundgesetze aufgefunden werden. Für eine von Anfang an nicht bedeckte Metalloberfläche ist der zeitliche Abfall der Stromstärke gegeben durch die Formel

$$t = C + A \left[\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right].$$

Ist die Bedeckung schon weit vorgeschritten, so ergibt sich aus der Annahme eines Tiefenwachstums der Bedeckung eine weitere Formel

$$t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right).$$

Auf Grund der Auswertung des ersten Gesetzes konnte festgestellt werden, daß in saurer Lösung Ferrosulfat-heptahydrat die bedeckende Substanz bildet. So lange Bedeckungspassivität vorhanden ist, ist die Polarisierung, die wir als Bedeckungspolarisation bezeichnen, eine scheinbare und ist bedingt durch den hohen Widerstand in den Poren der

Deckschicht. Bei dieser Bedeckung steigt die Stromdichte stark an, nach Erreichung einer bestimmten kritischen Stromstärke ändert sich beim Metall, welches chemische Passivierung zeigt, der Charakter der Polarisierung, in eine wirkliche (chemische Polarisierung), welche durch das Auftreten eines neuen anodischen Vorganges (höherwertiges Inlösunggehen oder Sauerstoffentwicklung) gegeben ist. Diese chemische Passivierung läßt sich im Sinne früherer Ausführungen des Verfassers nur durch eine Änderung des Metalles in der Grenzschicht, bedingt durch die hohe anodische Stromdichte, erklären.

4. Die Zeit, welche an einer geschützten Elektrode von Beginn des Stromes bis zum schnellen Absinken der Stromkurve vergeht, wird von mir als Passivierungszeit bezeichnet. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der anfänglichen Stromdichte und der Passivierungszeit in Form

$\log t = \log B - m \log \frac{i_0}{F_0}$. Hiedurch ist der früher vage Begriff der passivierenden Kraft durch den der spezifischen Passivierungszeit, d. h. der Zeit, welche bei der Stromdichte 1 zur Passivierung nötig ist, zu ersetzen. Diese Beziehung wurde für eine große Reihe von Metallen verifiziert und stellt ein neues Hilfsmittel zum Studium der Passivitätsercheinungen dar.

Sitzung am 13. März. Prof. Dr. O. Dischendorfer, Graz: „Zur Chemie der Harze.“

Nach einer kurzen von methodischen Gesichtspunkten ausgehenden Besprechung der bisherigen Untersuchungen über Terpene, Sesquiterpene und Diterpene zeigte Vortr. an Hand seiner Untersuchungen eines Tri-terpenalkohols, des Betulins der Birkenrinde, nach welchen Methoden sich auch solch hochmolekulare Körper behandeln lassen. Die einwandfreie Feststellung der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ wurde durch zielbewußte Anwendung seiner „Molekülbelaastungstheorie“ erreicht. Eine in einer stammesbaumartigen Übersicht gebrachte Reihe von oxydativen Abbauprodukten läßt bereits wichtige Schlüsse bezüglich des Molekülbaues zu. Die an sich außerordentlich schwierige Synthese der Harzkörper wird sich vielleicht durch Kondensationen und Polymerisationen bewirken lassen, die den im