

155. Otto Ruff und Julian Zedner: Über das Verhalten von Fluor gegen Stickstoff, Sauerstoff und Chlor im elektrischen Lichtbogen und Induktionsfunken.

[Aus dem Anorg.- u. Elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 16. Februar 1909.)

Das Verhalten von Fluor gegen Stickstoff bei Zimmertemperatur und gegen Sauerstoff bis ca. 500° hat schon Moissan untersucht und dabei keinerlei Einwirkung dieser Gase aufeinander beobachten können¹⁾; ebenso hat Moissan festgestellt, daß bei mittleren Temperaturen auch das Chlor mit Fluor nicht reagiert (— selbst dann nicht, wenn es sich wie bei der Einwirkung des Fluors auf Metallchloride im Entstehungszustand befindet —), und Lebeau hat die letzteren Versuche dahin ergänzt, daß eine solche Reaktion auch bei sehr viel tieferer Temperatur nicht eintritt²⁾). Bei höheren Temperaturen ist das Verhalten des Fluors gegen die genannten Gase anscheinend nicht geprüft worden, so nahe dieser Gedanke auch liegen möchte — in erster Linie der apparativen Schwierigkeiten wegen. Moissan selbst erklärte, daß er ein Gemenge von Fluor und Stickstoff gerne der Einwirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt hätte; es existiere aber kein bekannter Körper, aus welchem die zur Zuführung des Stromes notwendigen, unangreifbaren Elektroden hätten angefertigt werden können.

Es gelang uns, diese Schwierigkeiten in den nachstehend beschriebenen Apparaten zu umgehen, und wir konnten daraufhin die bisher gesammelten Erfahrungen auf diesem Gebiet durch zwei Versuchsreihen ergänzen, bei denen die Temperaturen des elektrischen Flammenbogens bzw. Induktionsfunkens zur Anwendung kamen.

In der ersten Versuchsreihe wurden die Gase durch einen elektrischen Lichtbogen getrieben und danach möglichst rasch abgekühlt; in der zweiten wurde ein Induktionsfunken in den verflüssigten Gasen erzeugt.

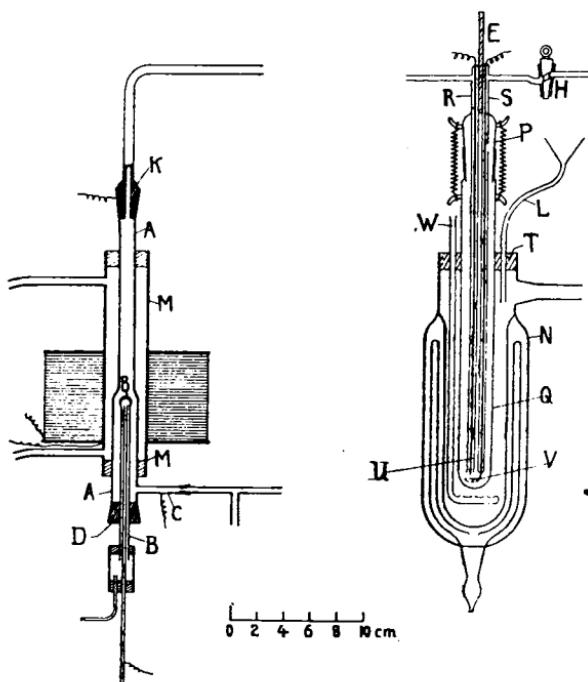
Erste Versuchsreihe. Apparatives (Otto Ruff).

Der für die erste Versuchsreihe endgültig benutzte Apparat hatte die in der Skizze auf S. 1038 (Fig. 1) dargestellte Form und Größenverhältnisse. Der Lichtbogen wird zwischen den beiden als Elektroden dienenden Platinröhren *AA* und *BB* rotierend erzeugt. *AA* ist ein ca. 1 mm starkes Platinrohr, in das die zu erhitzen Gase durch

¹⁾ Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, 1900.

²⁾ Ann. chim. phys. [8] 9, 242 ff. [1906].

das seitliche Rohr *C* von unten eintreten. Das kürzere und engere Rohr *BB* ist von *AA* durch einen Flußspatstopfen *D* isoliert, den man sich aus ausgesuchten Flußspatstücken schneidet und am Schleifstein schleift. Zur Befestigung und Dichtung der Platinrohre am und im Flußspatstopfen verwenden wir Kupferamalgam, wie es für Zahnplobmen gebraucht wird, und erzielen so einen fluorfesten und luftdichten Abschluß. Um die den Lichtbogen verlassenden Gase den



Vorlagen zuführen zu können, ist in das obere konische Ende des Rohres *BB* ein Kupferstopfen *K* mit ca. 20 cm langem Kupferrohr eingeschliffen. Zum Schutze des Rohres *AA* und zur Kühlung der Gase dient der von Wasser durchflossene Kupfermantel *MM*, in dem das Rohr *AA* mit Gummistopfen befestigt wird; er trägt zur Erzeugung des in *AA* nötigen magnetischen Feldes gleichzeitig eine Kupferdrahtspule, mit einem Durchmesser von ca. 3 cm im Innern und 12 cm an der Peripherie; sie besteht aus 25×40 Windungen eines 1 mm starken, gut isolierten Kupferdrähtes. Um auch die Zerstäubung der Elektrode *BB* und deren Zerstörung durch das Fluor möglichst einzuschränken, habe ich die Elektrode *BB*, deren Kopf eine Wandstärke von 2 mm besitzt, von innen durch fließendes, destilliertes Wasser

gekühlt. Das Wasser wird einer isoliert aufgestellten Glasflasche entnommen und fließt aus einer Höhe von ca. 1 m durch die Elektrode *BB* in ein unter dem Apparat stehendes gleichfalls isoliert aufgestelltes Gefäß ab.

Zur Erzeugung des Lichtbogens wurde der Strom einer 10-KW-Wechselstrom-Dynamomaschine von 50 Perioden in einem Transformator mit ca. 10% Verlust von 200—240 Volt auf 5000—6000 Volt umgeformt und mit solcher Spannung der Elektrode *BB* zugeführt. Die Elektrode *AA* mit allem Zubehör war geerdet, ebenso natürlich auch der zweite Pol des Transformators. Zwischen Transformator und Erde war zum Schutze der Apparate jedoch noch ein Wasserwiderstand (Steinzeugzylinder) von 50 cm Höhe und ebensolchem Durchmesser eingeschaltet, der mit destilliertem und ein wenig Leitungswasser derart beschickt war, daß er bei 5000 Volt ca. 1.6 Amp. passieren ließ. Unter der Oberfläche des Wassers lag zur Aufnahme des Stroms und Kühlhaltung des Wassers eine von Wasserleitungswasser durchflossene und somit geerdete Bleischlange. Zur Erregung des magnetischen Feldes diente Gleichstrom von 32 Volt Spannung, welcher der Spule durch einen Widerstand hindurch mit ca. 10 Amp. zugeführt wurde. Gelegentlich wurde statt des hochgespannten Wechselstromes auch Gleichstrom von 5000—6000 Volt verwendet und das magnetische Feld dann mit Wechselstrom erregt. Ein wesentlicher Unterschied der Wirkungsweise war aber nicht zu beobachten. Unter der Wirkung des magnetischen Feldes rotierte der Lichtbogen um den Kopf der Elektrode *BB*, daselbst eine für das Auge völlig kontinuierliche Flammenscheibe bildend, welche die in *AA* von unten eintretenden Gase zu passieren hatten. Es kam manchmal vor, daß der Lichtbogen nicht am Kopf der Elektrode entstand, sondern an deren Hals, oder gar durch den Flußspatstopfen ging. Der Grund dafür war entweder der, daß die Elektrode *BB* etwas zu hoch stand, oder daß infolge einer Undichtigkeit dieser Elektrode, die unter der hohen Temperatur und dem Fluor zu leiden hatte, Spuren Feuchtigkeit aus dieser austraten, welche die Lichtbogenbildung an der betreffenden Stelle veranlaßten, oder daß der Flußspatstopfen feucht geworden war, oder daß er nach längerem Betrieb des Lichtbogens durch zerstäubtes Platin etwas leitend geworden war und der Erneuerung bedurfte. Sofern irgend welche Unregelmäßigkeit eine Berührung der unter Spannung befindlichen Apparateile notwendig machte, schützten wir uns durch dicke Gummihandschuhe. Das Fluor und das jeweils verwendete zweite Gas wurden dem Platinapparat durch ein kupfernes **T**-Rohr zugeführt, das in das Rohr *C* eingeschliffen war. Sobald der Apparat mit dem Gasgemisch gefüllt und der Gasstrom in gleichmäßigem Gang

war, wurde der Strom eingeschaltet. Die Zündung erfolgte von selbst; die Spannung zwischen den Elektroden sank dann auf 3000—2500 Volt. Die zur Zündung und Unterhaltung des Lichtbogens nötige Spannung war am höchsten in reinem Fluor und den auch nur geringe Mengen Fluor enthaltenden Gasgemischen und nahm in der Reihenfolge Chlor, Stickstoff, Sauerstoff ab.

Die Kondensation der aus dem Lichtbogen austretenden Gase geschah in zwei Glasvorlagen, deren erste durch feste Kohlensäure und Alkohol, und deren zweite durch flüssige Luft abgekühlt wurde. Hinter dem zweiten Kondensationsgefäß befand sich ein mit reinem Natriumfluorid gefülltes Trockenrohr, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Der Apparat funktionierte ausgezeichnet. Die Abnutzung der Elektrode *BB* selbst in reinem Fluor war verhältnismäßig gering und erfolgte teils durch Zerstäubung, teils durch Bildung von Platintetrafluorid, welch letzteres sich an den kälteren Teilen des Apparates wieder niederschlug.

Beim Durchleiten von kohlensäurefreier, trockner Luft durch den Flammenbogen erhielten wir Ausbeuten von bis zu 5.5% Stickoxyd, d. h. mehr Stickoxyd, als sich in Glasapparaten unter ähnlichen Bedingungen erzielen lässt.

Die Luft wurde durch eine Gasuhr zugeführt und gemessen; das gebildete Stickoxyd wurde in zwei mehrfach absorbierenden Vorlagen zur Absorption gebracht, deren erste mit Schwefelsäure und 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd¹⁾, und deren zweite mit Kalilauge beschickt war. Der Gehalt beider Vorlagen an Säure bzw. Alkali wurde vor und nach dem Versuch titrimetrisch festgestellt, z. B.:

| | I. | II. |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Angewandte Luft | 2 l (22°, 760 mm) | 2.2 l (22°, 774.1 mm) |
| Versuchsdauer | 60 Min. | 75 Min. |
| Spannung | 3300—2300 V. ²⁾ | 3050—2100 V. |
| Gebildete Säure | 4.55 ccm $\frac{1}{4}\text{-}n.$ | 5.0 ccm $\frac{1}{4}\text{-}n.$ |
| Ausbeute | 5.5% NO | 5.4% NO |

Experimentelles. (Otto Ruff und Julian Zedner).

Fluor und Sauerstoff: Der Sauerstoff wurde aus Kaliumchlorat und Braunstein dargestellt und in einen Gasometer gefüllt, aus dem

¹⁾ Vergl. Busch, diese Berichte 39, 1401 [1906].

²⁾ Das Sinken der Spannung während dieser und der folgenden Versuche ist auf den Niederschlag zerstäubten Platins bzw. Platinfluorids an den Elektroden zurückzuführen.

er in beliebig starkem Strom entnommen werden konnte. Er wurde mit Schwefelsäure und Phosphorperoxyd vollständig getrocknet.

Die Elektrolyse der Flußsäure wurde mit einem Strom von 6 Amp. durchgeführt, so daß pro 1 Minute ca. 40 ccm Fluor den Lichtbogen passierten. Ungefähr ebenso stark war auch der Sauerstoffstrom.

Die Spannung war zu Anfang des Versuches 2600 Volt, zuletzt 2000 Volt; die Dauer der Versuche betrug bis zu einer Stunde. Nach Beendigung der Versuche wurde die ganze Apparatur mit reinem Sauerstoff ausgespült, um das Fluor aus der Apparatur und ersten Vorlage zu entfernen.

Die erste Vorlage (-79°) enthielt, abgesehen von etwas Platin-tetrafluorid, das als Staub aus dem Reaktionsraum herausgeführt worden war, und Spuren von Diphenylamin-Schwefelsäure bläuenden Stickstoffoxyden bzw. Nitrifluorid¹⁾, keinerlei festes oder flüssiges Kondensat. Die zweite, in flüssiger Luft gekühlte Vorlage enthielt eine fast farblose, unter -150° völlig flüchtige Flüssigkeit. Dieselbe wurde vorsichtig abdestilliert und in 9 einzelnen Fraktionen aufgefangen. Diese Fraktionen wurden auf ihren Fluorgehalt und ihre Gasdichten geprüft. Die ersten vier Fraktionen enthielten elementares Fluor neben Sauerstoff, deren Dichte fanden wir zwischen 34.0 und 31.1, die folgenden zwei Fluor nur noch in Spuren, die letzten drei überhaupt keines mehr, vielmehr nur noch Sauerstoff. Im Rückstand verblieb etwas Siliciumtetrafluorid.

Anzeichen für die Bildung einer Verbindung von Fluor und Sauerstoff haben wir somit keine gefunden. Entstand eine solche Verbindung trotzdem, so hätte sie in den Reaktionsprodukten nur in sehr geringer Menge zugegen sein können und hätte einen ähnlich niederen Siedepunkt wie Fluor und Sauerstoff haben müssen²⁾.

Fluor und Stickstoff: Der verwendete Stickstoff war von der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen, Berlin, bezogen und wurde zur völligen Reinigung über glühendes Kupferoxyd und Kupfer geleitet und über Phosphorperoxyd getrocknet.

¹⁾ Die Gegenwart von Spuren Stickstoff ließ sich bei der langen Dauer der Versuche nicht vermeiden.

²⁾ Da Moissan Anzeichen für die Bildung einer Verbindung aus Fluor und Ozon gefunden zu haben glaubte (»Das Fluor«, S. 123), haben wir auch größere Mengen ca. 9-prozentigen Ozons mit Fluor zusammengebracht und danach wieder getrennt, indem wir das Gasgemisch über geschmolzenes Chlorcalcium leiteten und so das elementare Fluor entfernten und durch Chlor ersetzen. Der aus dem Chlорcalciumrohr austretende ozonhaltige Sauerstoff enthielt aber kein Fluor mehr.

Die Stärke der Gasströme und Kühlung der Vorlagen war dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen; die Versuchsdauer betrug meist etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Apparatur wurde nach Beendigung der Versuche zur Entfernung des Fluors mit Stickstoff ausgespült.

Die erste Vorlage enthielt wieder nur etwas Platinfluorid, die zweite, in flüssiger Luft gekühlte, flüssiges Fluor und daneben Spuren einer Diphenylamin langsam bläuenden Verbindung. (Nitrifluorid oder Stickstofffluorid.) Sie gab sich zu erkennen, wenn die in der zweiten Vorlage enthaltenen Gase mit Natronlauge behandelt wurden und deren alkalische Lösung nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure versetzt wurde. Der in Natronlauge nicht absorbierbare Gasrest bestand nur aus Stickstoff und Sauerstoff (letzterer verdankte dem in der Vorlage enthaltenen Fluor seine Bildung).

Die Menge des Diphenylamin-Schwefelsäure bläuenden Gases war stets derart gering, daß an Versuche zu dessen Isolierung nicht gedacht werden könnte, und daß sie in dem Vorhandensein von Spuren Feuchtigkeit oder Sauerstoff, die sich im Flammenbogen mit dem Stickstoff zu Stickoxyd umgesetzt hätten, ihre Erklärung finden konnte. Ein etwa entstandenes anderes Stickstofffluorid hätte unserer Beobachtung nur dann entgehen können, wenn es ziemlich indifferenter Natur wäre, d. h. von Alkali nicht unter Ersatz des Fluors durch Sauerstoff zersetzt würde und gleichzeitig einen Siedepunkt ähnlich dem des elementaren Fluors aufwiese.

Fluor und Chlor: Das Chlor war von Kunheim & Co., Berlin, bezogen und enthielt etwas Sauerstoff. Es passierte zur Reinigung zwei Waschflaschen mit Wasser, eine mit Schwefelsäure, ein glühendes Rohr mit Asbestfasern (zur Zersetzung von Oxyden des Chlors), eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein gekühltes **U**-Rohr mit Glaswolle, ein Chlorcalcium-Rohr und ein Phosphorpentoxyd-Rohr. Die Verbindungen wurden nicht durch Schläuche, sondern mittels Siegellack hergestellt. Die Stärke der Gasströme und die Versuchsanordnung entsprach den vorigen. Die Versuchsdauer betrug meist 10 Minuten.

In der ersten Vorlage (-79°) kondensierte sich eine gelbbraune Flüssigkeit. Sie ließ sich aus der Vorlage in den Dichtekolben ohne äußerliche Veränderung überdestillieren, erwies sich aber als fluorfrei.

Die zweite Vorlage, die mit flüssiger Luft gekühlt war, enthielt neben flüssigem Fluor nur etwas Siliciumtetrafluorid und festes Chlor.

Die gelbbraune Flüssigkeit der ersten Vorlage bestand aus nahezu reinem Chlor. Für die Ursache der Färbung fanden wir bis jetzt

keine befriedigende Erklärung; sie war keinesfalls auf einen Gehalt an einer Fluorverbindung zurückzuführen; denn dieselbe Färbung erhielten wir auch, wenn wir das Chlor allein durch den Flanimenbogen trieben — aber auch kaum auf einen Gehalt an Chloroxyden, denn unser Chlor ergab, direkt der Bombe entnommen und kondensiert, ein rein gelbes Kondensat.

Zweite Versuchsreihe.

Apparatives.

Der zur Verflüssigung der Gase und Unterhaltung des Induktionsfunkens bestimmte Apparat war dem von Franz Fischer bei seiner Untersuchung über die Bildung von Ozon und Stickoxyd in flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft benutzten Apparat¹⁾ ähnlich gebaut und ist in Fig. 2 auf S. 1038 dargestellt. Einen solchen Apparat hatte der eine von uns vor 6 Jahren auch zum Durchfunken flüssiger Luft benutzt; die Versuche wurden aber, ohne daß darüber berichtet worden wäre, wieder abgebrochen, weil infolge zu reichlicher Ozonbildung nach dem Abdunsten des Stickstoffs eine größere Explosion erfolgt war.

Das Gefäß Q mit den beiden Platinelektroden U und V steckt, von dem dreifach durchbhrten Gummistopfen T gehalten, in dem vierwändigen Dewar-Zylinder N und trägt den aufgeschliffenen und von starken Federn festgehaltenen Glasstopfen P . Durch den letzteren gehen zwei Glasröhren R und S hindurch, die einerseits zur Führung und Isolation der Stromzuleitungsdrähte, andererseits zum Zu- und Ableiten der Gase dienen. Das Zuleitungsrohr ist unten offen, das Ableitungsrohr unten geschlossen, besitzt aber dafür oben eine seitliche Öffnung. Der in das Zuleitungsrohr eingeschmolzene Platin draht, welcher die 1.5 mm starke Stiftelektrode U trägt, wird vorteilhaft in der Mitte zu einer kleinen Spirale gewunden, damit er der verschiedenen Leitfähigkeit der Gase entsprechend verlängert oder verkürzt werden kann. Die andere Elektrode V besteht aus einer 1 mm starken, kreisförmigen Platinplatte. Die Länge des Induktionsfunkens muß in Luft etwa 6 cm erreichen: es werden daher die beiden Zuleitungsdrähte an den Einschmelzstellen oberhalb des Reaktionsgefäßes durch die Ebonitplatte E von einander isoliert gehalten. Während des Durchfunkens der in Q verflüssigten Gase werden die Gaszu- und -ableitungen abgesperrt gehalten; es dienen dann die den Glasstopfen haltenden Federn als Sicherheitsventil; sie werden so eingestellt, daß sie erst bei ca. 1 Atm. Druck nachgeben.

¹⁾ Franz Fischer, diese Berichte 39, 946 [1906].

Experimentelles.

Fluor und Stickstoff: Nachdem die Apparatur mit Stickstoff ausgespült und gefüllt und das Dewar-Gefäß durch das Trichterchen *L* mit filtrierter flüssiger Luft beschickt worden war, wurden in *Q* zunächst ca. 5 ccm Fluor verflüssigt, dann nach Entfernung des Fluorapparates und Verschraubung der Fluorzuleitung soviel Stickstoff, daß die Elektroden ca. 1 cm hoch mit Flüssigkeit bedeckt waren. Die Verflüssigung des Fluors machte keinerlei Schwierigkeiten, diejenige des Stickstoffs erreichten wir wie folgt: Der Stickstoff wurde mit einem Druck von $\frac{3}{4}$ —1 Atm. einer Bombe mit Reduziventil entnommen, mit dem gleichen Druck über glühendes Kupfer und Kupferoxyd geleitet, durch Natronlauge gewaschen, durch Phosphorpentoxyd getrocknet und dem bei *H* geschlossenen Apparat zugeführt. Gleichzeitig leiteten wir, der Anregung von A. Stock und Nielson¹⁾ folgend, durch die flüssige Luft einen lebhaften trocknen Wasserstoffstrom vermittels des Röhrchens *W*, das unten mit einer größeren Zahl Ausströmungsöffnungen versehen war. So gelang es im Verlaufe von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, ca. 10 ccm Stickstoff zu verflüssigen.

Da durch das Gemisch von flüssigem Fluor und Stickstoff hindurch der Induktionsfunke selbst bei einem Abstand der Elektroden von nur 2 mm sich nicht dauernd aufrecht erhalten ließ, fügten wir zu der Flüssigkeit etwas geglühten Platinmohr und hatten dann weiter keine Schwierigkeit mehr; während des Durchfunkens des Stickstoffgemisches wurde die flüssige Luft dauernd durch Wasserstoff abgekühlt.

Nach ca. $\frac{1}{2}$ -stündiger Dauer des Versuchs destillierten wir das Gasgemisch im Stickstoffstrom erst durch eine mit flüssiger Luft gekühlte, dann durch eine mit Natronlauge beschickte Vorlage hindurch ab, erhielten aber in der ersten neben etwas flüssigem Fluor nur ein wenig eines weißen Kondensats, während sich in der Natronlauge der zweiten Vorlage keine Salpetersäure nachweisen ließ; das weiße Kondensat erwies sich bei nochmaliger Fraktionierung als Siliciumtetrafluorid, dem, wie bei den Versuchen im Flammenbogen, nur Spuren einer Diphenylamin-Schwefelsäure bläuenden, Ferrosulfat und Schwefelsäure an der Berührungsfläche eben rosa färbenden Substanz beigemischt waren²⁾). Wenn also überhaupt ein Fluorstickstoff entstanden war, so war es zu wenig, als daß Versuche zu dessen Isolierung auf

¹⁾ Diese Berichte 39, 3394 [1906].

²⁾ Um diese Reaktionen auszuführen, wurde die das Gas enthaltende Vorlage mit ein wenig Natronlauge ausgespült, die Lösung dann in Schwefelsäure aufgenommen und mit Diphenylamin-Schwefelsäure-Lösung versetzt bzw. Ferrosulfat-Schwefelsäure-Lösung überschüttet.

diesem Wege zum Ziel führen konnten¹⁾), oder aber er war indifferenter Natur und von so niederm Siedepunkt, daß er zusammen mit dem Stickstoff abdestillierte und so seiner jedenfalls nur geringen Menge wegen unserer Beobachtung entging.

Fluor und Sauerstoff: Die Verflüssigung des Sauerstoffs und Fluors machte keinerlei Schwierigkeiten. Ein Zusatz von etwas Platinmohr zu dem Flüssigkeitsgemisch erwies sich wieder als vorteilhaft. Versuchsdauer ca. $\frac{3}{4}$ Stunden.

Nach Beendigung des Versuchs war eine sichtbare Veränderung in dem Flüssigkeitsgemisch nicht zu bemerken. Die flüssige Luft im Kühlgefäß wurde nun nicht mehr erneuert, so daß sie allmählich abdunstete. Gleichzeitig wurde durch das Reaktionsgefäß ein schwacher Stickstoffstrom geleitet, um die Hauptmenge der unveränderten Gase langsam zu verdampfen. Der letzte Teil der Flüssigkeit, die übrig blieb, als die flüssige Luft im Kühlgefäß nahezu verdunstet war, wurde im Stickstoffstrom in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage abdestilliert und verdichtete sich dort zu einer farblosen Flüssigkeit, in der neben Sauerstoff und Fluor auch noch Ozon zu erwarten war. Dieselbe wurde verdampft und das Gas durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung geleitet. Die Menge ausgeschiedenen Jods wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Natriumbiosulfatlösung bestimmt und der Fluorgehalt der titrierten Lösung gewichtsanalytisch ermittelt.

Es wurden verbraucht:

$$42.8 \text{ ccm } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0081 \text{ g F.}$$

$$\text{Gef. } 0.0135 \text{ g CaF}_2 = 0.0066 \text{ g F.}$$

Der titrimetrisch ermittelte Überschuß von 0.0015 g F entspricht 0.0019 g O_3 bzw. entspräche höchstens etwa 0.0021 g z. B. einer Verbindung F_2O , wenn das entstandene Gas frei von Ozon gewesen wäre, was nicht der Fall war. Da uns Versuche zur Isolierung einer so geringen Substanzmenge von so niederm Siedepunkt neben erheblichen Mengen Fluor und Sauerstoff zurzeit zu aussichtslos erschienen, nahmen wir davon Abstand.

Fluor und Chlor: Das Reaktionsgefäß wurde in einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung auf -79° abgekühlt und darin so viel Chlor verflüssigt, bis die beiden Elektroden eintauchten. Darauf wurde die Kältemischung durch flüssige Luft ersetzt und nun Fluor über dem nunmehr fest gewordenen Chlor verflüssigt. Schließlich wurde (nach Zusatz von etwas Platinmohr) mit Stickstoff die etwa von der anderen Seite eingetretene Luft verdrängt, dann der Apparat geschlossen und die flüssige Luft wieder durch die Alkohol-Kohlensäure-Mischung er-

¹⁾ Die Kosten für derartige Versuche sind so erheblich, daß uns eine weitere Fortsetzung derselben unmöglich war; sie betrugen allein für Chemikalien und Kühlmittel (ohne Berücksichtigung des Aufwandes für Apparate) pro Versuch wenigstens 20–30 Mk.

setzt; in dem Gefäß befand sich nun eine Lösung von Fluor in flüssigem Chlor, die eine Stunde lang durchfunkt wurde. Elektrodenabstand $1\frac{1}{2}$ mm.

Eine sichtbare Veränderung war danach in dem Reaktionsgefäß nicht eingetreten. Das Gasgemisch wurde daher im Stickstoffstrom fraktioniert destilliert, indem es durch zwei Vorlagen geführt wurde, deren erste auf -79° und deren zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. In der ersten Vorlage blieb fast reines Chlor mit nur sehr wenig Fluor, in der zweiten Fluor mit wenig Chlor neben etwas Siliciumtetrafluorid. Der Inhalt beider Vorlagen wurde erneut destilliert und in einzelnen Fraktionen durch wenig Wasser geleitet und dann in Natronlauge aufgenommen. In dem Waschwasser der ersten Fraktionen war noch Fluor nachzuweisen; in der Natronlaugelösung nicht mehr.

Das aus der Natronlauge entweichende Gas wurde durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage geleitet. In dieser Vorlage kondensierte sich aber lediglich etwas festes Wasser und flüssiger Sauerstoff.

Da eine Fluor-Chlor-Verbindung aller Voraussicht nach durch Wasser unter Bildung von unterchloriger bzw. Chlorsäure zerlegt würde, wurden die fluorhaltigen Waschwässer der ersten Fraktionen durch Aufkochen von Chlor befreit und auf Chlorsäure geprüft. Die Proben fielen stets negativ aus.

Der Versuch wurde wiederholt, indem durch das flüssige Chlor dauernd gasförmiges Fluor durchgeleitet wurde, während der Funke durch das Chlor ging; die entweichenden Gase wurden in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage gesammelt. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab aber ebensowenig Anhaltspunkte für die Annahme der Bildung eines Chlorfluorids. Die in der ersten Versuchsreihe beobachtete Gelbbraunfärbung des flüssigen Chlors trat nicht auf.

Zusammenfassung.

Es werden Apparate beschrieben, die erlauben, Fluor und fluorhaltige Gasgemische im elektrischen Flammenbogen, bzw. durch den Induktionsfunken zu erhitzen.

In diesen Apparaten wurden Mischungen von Fluor mit Stickstoff oder Sauerstoff oder Chlor erhitzt. Die Untersuchung der erhitzten Gasgemische ergab keinerlei sichere Anhaltspunkte dafür, daß das Fluor mit den genannten Gasen in Reaktion tritt; sofern bei sehr hohen Temperaturen trotzdem Verbindungen dieser Gase mit Fluor entstehen sollten, so könnten solche unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nur in sehr geringer Menge aufgetreten sein.