

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 29.

19. Juli 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräfchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

O. Ruff: Über das Fluor und einige neuere Fluoride 1217.

Graefe: Die Abteufarbeiten auf Schacht Hildesia 1220.

P. Rohland: Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik 1222.

E. Wedekind: Fortschritte in der organischen Chemie im Jahre 1906 (Schluß) 1229.

R. Fanto: Verkochen und Destillieren schäumender Flüssigkeiten 1238.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 1234: — Gerichtliche Chemie 1249.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Das amerikanische Reinnahrungsmittelgesetz 1252; — Bergbau und Metallverarbeitung in Chile 1906; — Die Graphitausfuhr Ceylons im Jahre 1906; — Der Anteil Deutschlands an der Einfuhr Ceylons; — Die Mineralproduktion Japans im Jahre 1906; — Die Goldproduktion Westaustralens; — London: Engl. Salpetergesellschaften 1258; — Ein- und Ausfuhr der hauptsächlichsten Handelsartikel der Niederlande im Jahre 1906; — Rußland: Reiche Lager von Monazitsand 1254; — Lodz; — Kupfergewinnung im Ural im Jahre 1906; — Italien: Tara für die Verzollung von Mineral-, Harz- und Teerölen; — Italien: Einfuhr pharmazeutischer Erzeugnisse aus der Schweiz; — Frankreich; — Wien; — Zur Gerbextrakteinfuhr; — Berlin: Die Verhältnisse in der Kohlensäureindustrie 1258; — Berlin: Ölgehalt der indischen Ölsaaten; — Coburg; — Elberfeld; — Frankfurt a. M.; — Köln; — München: Ansstellung; — Trier; — Handelnotizen 1256; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Schweizerische naturforschende Gesellschaft; — Russische Physiko-chemische Gesellschaft; — III. internationaler Petroleumkongreß; — Society of Chemical Industry; — Illuminating Engineering Society; — Personal- und Hochschulnachrichten W. H. Perkin + 1258: — Eingelaufen Bücher; — Patentlisten 1259.

## Verein deutscher Chemiker:

Sitzung der Abteilung für Mineralölchemie auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1268; — Berliner Bezirksverein 1264.

## Über das Fluor und einige neuere Fluoride.

Von OTTO RUFF.

Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 24.5. 1907 in Danzig.

(Eingeg. d. 28./5. 1907.)

Es macht mir Freude, heute einem größeren Kreis von Fachgenossen Versuche und Präparate aus der Chemie des Fluors und seiner Verbindungen vorführen zu können, mit deren Studium ich mich mit meinen Assistenten und Schülern seit einigen Jahren befaßt habe.

Um Sie zunächst in das Gebiet und seine Arbeitsmethoden einzuführen, werde ich Ihnen das zurzeit immer noch einzige, wirklich gangbare Verfahren Moissan's zur Darstellung von Fluor vorführen — die Elektrolyse wasserfreier Flußsäure unter Zusatz von Kaliumfluorid.

Die Darstellung geschieht in drei Abschnitten:

1. Die Bereitung von trockenem Kaliumfluoridwasserstoffsatz, welche wir in einer Kupferretorte unter Durchleiten eines trockenen Kohlensäure- oder Luftstroms bei einer Temperatur von 150—200° und unter zeitweisem Vermahlen in einer Schrotmühle durchführen. (Apparatur verzeigezt.)

2. Die Herstellung von wasserfreier Flußsäure aus dem vorigen durch Erhitzen des getrockneten Salzes. Wir bringen das getrocknete Salz in eine

Kupferretorte mit daran sich anschließendem Kupferküller und erhitzen auf einem Fletcherbrenner, bis praktisch keine Flußsäure mehr entweicht<sup>1)</sup>. (Apparatur.)

3. Die Elektrolyse selbst. Vor deren Beginn wird der wasserfreien Säure Kaliumfluoridwasserstoffsatz K.F. HF zugesetzt. Als Kühlmittel verwenden wir statt des teuren Chlormethyls (ca. 4,00 M pro kg) feste Kohlensäure in Alkohol von der pro  $\frac{1}{2}$  Stunde ca. 10 kg nötig sind. (Apparatur.) Bedauerlich ist an dem an und für sich sehr eleganten Verfahren einerseits die große Mühwaltung, die dessen Vorbereitung im Gefolge hat und andererseits dessen Kostspieligkeit. Nicht allein, daß sehr viel Kaliumsalz und feste Kohlensäure nötig sind, auch die Apparatur selbst nutzt sich sehr stark ab, und besonders die teure Platinenelektrode bedarf häufig genug der Erneuerung.

Die Reaktionsfähigkeit des elementaren Fluors wird durch folgende Versuche klar veranschaulicht werden:

Reaktionen des Fluors mit Arsen, Antimon und Zinn<sup>2)</sup>, Schwefel, Jod, Phosphor, Bor und Silicium,

<sup>1)</sup> Es wurde jüngst von anderer Seite (die betr. Literaturstelle konnten wir nicht ermitteln) darauf hingewiesen, daß wasserfreie Flußsäure in Kupfergefäßen bereitet werden könnte. Wir haben dies schon vor Jahren gelegentlich so geübt, allerdings ohne in unseren Arbeiten besonders darauf hingewiesen zu haben.

<sup>2)</sup> Die meisten Metalle reagieren bei gewöhn-

aus denen sich  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{JF}_5$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  bilden.

Wenn somit auch eine ganze Anzahl von Metalloidfluoriden aus den entsprechenden Elementen und elementarem Fluor leicht erhältlich sind, so verhindern doch die Kostspieligkeit und die Schwierigkeiten der Herstellung von Fluor die Bereitung größerer Mengen auf diesem Wege.

Diese Gründe waren für mich die Veranlassung, nach Mitteln und Wegen zu suchen, die vor wenigen Jahren noch fast sämtlich unbekannten wasserfreien Fluoride der 4.—7. Gruppe des periodischen Systems ohne vorausgehende Darstellung elementaren Fluors zu gewinnen. Ich hegte dabei wie so mancher andere Forscher, der sich vor mir auf diesem Gebiete betätigt hat, die Hoffnung, unter diesen Fluoriden auch vielleicht ein solches zu finden, das sich wieder als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Fluor selbst verwenden ließe.

So galten zunächst eine Reihe von Versuchen der Darstellung von reinem Bleitetrafluorid, Wismutpentafluorid und Edelmetallfluoriden oder Verbindungen dieser mit anderen Fluoriden, von denen sämtlich von vornherein anzunehmen resp. bekannt war, daß sie beim Erhitzen unter Abspaltung von Fluor und Bildung niedrigerer Fluoride zerfallen würden.

Ich würde mich hier darauf beschränken, zu bemerken, daß keiner dieser Versuche zum eigentlichen Ziel geführt hat, wenn wir nicht einige andere interessante Beobachtungen dabei gemacht hätten.

So haben wir das von Brauner<sup>3)</sup> beschriebene Bleitetrafluoridfluorkalium-Doppelsalz  $\text{PbF}_4 \cdot 3\text{KF} \cdot \text{HF}$  ohne erhebliche Schwierigkeiten auch in größerer Menge darzustellen gelernt und reichlich Kosten und Mühe darauf verwandt, dasselbe nach der Vorschrift von Brauner in einer Platinröhre so zu erhitzen, daß elementares Fluor in größeren Mengen dabei auftritt. Es ist uns dies aber nicht gelungen. Zwar wird Jodkaliumstärkelösung von den sich entwickelnden Gasen gebläut, auch läßt sich die Bildung von Fluor deutlich am Geruch erkennen, aber die Entzündung von Silicium konnten wir nie erreichen; die Fluormengen, welche das Salz vor seinem Schmelzen zusammen mit der stets noch in ihm enthaltenen Flüssäure in der Zeiteinheit entwickelt, sind zu gering; erhitzt man das Salz aber weiter bis zum Schmelzen, so wird alles frei werdende Fluor zur Bildung von Platintetrafluorid verbraucht, das sich in äquivalenter Menge in der Schmelze löst und darin auch bei Hellrotglut noch nicht zersetzt wird. Wenn daher Brauner von seinem Verfahren meint, daß in demselben ein verlässlicher chemischer Weg gegeben sei, Fluor darzustellen, so ist dies unseres Erachtens entschieden zuviel gesagt; denn es kann sich höchstens um eine interessante Bildungsweise des Fluors handeln.

Das Braunersche Salz ist recht beständig und kann zu mancherlei Umsetzungen Verwendung finden. (Expp.) Eben so leicht läßt sich das noch nicht beschriebene entsprechende Ammoniumsalz gewinnen; aber das Bleitetrafluorid selbst konnten wir bisher weder hieraus, noch auf anderen Wegen darstellen. So viel aber ergab sich schon mit Sicherlicher Temperatur nur oberflächlich, vollständiger erst beim Erwärmen.

<sup>3)</sup> Z. anorgan. Chemie 7, 1.

heit, daß die Schlußfolgerungen Brauners aus seinen Versuchen, daß das  $\text{PbF}_4$  in drei Modifikationen auftrete, als viel zu weitgehend zu bezeichnen sind.

Was das Wismutpenttafluorid anbelangt, so bietet es gar keine Schwierigkeit, eine ziemlich reine Lösung von fünfwertigem Wismut in Flüssäure zu bereiten, indem man von dem Gemisch von Wismuttrioxyd und -pentoxyd ausgeht, das man beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Wismuthydroxyd in Kalilauge erhält, und dieses in konzentrierterer Flüssäure löst<sup>4)</sup>; denn das Wismuttrifluorid, das gleichzeitig gebildet wird, ist praktisch so gut wie unlöslich in wässriger Flüssäure. Beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuum bleibtein Wismutoxyfluorid von gelber Farbe, welches von Wasser unter Bildung von Wismutpentoxyd zersetzt wird und beim Reiben oder Erhitzen auf  $80^\circ$  explosionsartig in Wismuttrifluorid und Sauerstoff zerfällt. (Expp.) Leider ist die Lösung des Wismutpenttafluorids überaus leicht zersetzblich; sie wird schon von dem Platin, in dem sie bereitet und ev. aufbewahrt werden muß, unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausscheidung von Wismuttrifluorid katalytisch zersetzt, um so schneller, je rauher dessen Oberfläche ist, und läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich nur in Flüsspatgefäßen länger aufbewahren. Die Lösung gibt eine Reihe von interessanten Reaktionen, bei denen sich Wismuttrifluorid ausscheidet; so zersetzt sie sich mit Wasserstoffsperoxyd stürmisch nach der Gleichung  $\text{BiF}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BiF}_3 + 2\text{HF} + \text{O}_2$  (diese Reaktion eignete sich am besten zur quantitativen Ermittlung des Wismutpenttafluoridgehaltes dieser Lösung); Mangansalze werden ohne weiteres zu Übermangansäure oxydiert; Chromsäure wird aber nicht in Überchromsäure übergeführt; Zusatz von Salzsäure hat stürmische Chlorentwicklung zur Folge. Alkohol wird zu Aldehyd oxydiert u. a. m. Beim Verdünnen mit Wasser oder auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein Wismutpentoxydhydrat von brauner Farbe aus, das ähnliche Reaktionen zeigt, wie die obengenannte Lösung. (Expp.)

Diese Versuche bieten ein besonderes Interesse schon deshalb, weil u. a. Gutbier und seine Schüler in einer Reihe von Arbeiten in Zweifel gezogen haben, daß fünfwertige Wismutverbindungen bis jetzt dargestellt worden seien und die Frage nach der höheren Wertigkeitsstufe des Wismuts für unentschieden erklären<sup>5)</sup>. Hutchins jr. und Victor Lenher<sup>6)</sup> kommen selbst zum Schlusse, daß Wismuthalogenverbindungen, in denen Wismut mehr als dreiwertig auftritt, nicht existenzfähig seien. Unsere Analysen zeigen, daß es sich in unserem Fall nur um fünfwertiges Wismut handeln kann.

Die Gewinnung von Edelmetallfluoriden ohne Zuhilfenahme von elementarem Fluor, die schon von den verschiedensten Forschern versucht worden ist, bemühten wir uns, durch Umsetzung der Edel-

<sup>4)</sup> Weinland u. Lauenstein haben sich (Z. anorg. Chem. 20, 46) mit dieser Lösung bereits beschäftigt und einige der unten erwähnten Reaktionen bereits beobachtet; doch ist ihnen der Nachweis ihres Gehaltes an fünfwertigem Wismut ewandsfrei nicht gelückt.

<sup>5)</sup> Z. anorg. Chem. 48, 162, 298; 49, 432; 50, 210.

<sup>6)</sup> J. Am. Chem. Soc. 29, 31—33.

metallhalogenverbindungen mit wasserfreier Flußsäure, sowie durch Lösen der Oxyde in Kieselflußsäure und Eindampfen dieser Lösungen zu erreichen. Aber die erstere ließ sich überhaupt nicht erzielen, und was die letztere betrifft, so ist wie beim Bleitetrafluorid und Wismutpentafluorid auch bei den Silicofluoriden der Edelmetalle die hydrolytische Dissoziation zu groß, als daß es möglich wäre, sie aus wässriger Lösung zu erhalten. Auch Versuche zur Herstellung ihrer wasserfreien Doppelsalze haben bislang noch nicht zum Ziel geführt. Gleichwohl bleibt auf diesem Gebiet noch viel zu tun.

In einer weiteren Versuchsreihe nahmen wir alte Versuche von F r e m y wieder auf, der die Einwirkung von Chlor auf verschiedene Fluoride studierte, verwandten jedoch hierbei ausschließlich wasserfreie Metallfluoride und flüssiges Chlor. Die Mehrzahl der untersuchten Fluoride erwies sich auch dem flüssigen Chlor gegenüber völlig indifferent, wie dies F r e m y und auch M o i s s a n für gasförmiges festgestellt hatten, nur das Antimontrifluorid nahm Chlor auf, hierbei die Verbindung  $(SbF_5)_2SbCl_5$  bildend, welche sich ohne besondere Mühevaltung in größerer Menge erhalten läßt. (Vorgezeigt.) Diese Substanz diente uns zum Studium der verschiedenen möglichen Antimonpentafluorid-Antimonpentachlorid-Kombinationen, deren Untersuchung aber noch nicht völlig abgeschlossen ist; sie eignet sich aber auch zu mancherlei Umsetzungen, bei denen wir sonst Antimonpentafluorid verwenden müßten, wie z. B. zur Herstellung von Antimonpentafluoridnitrosylfluorid (vorgezeigt) und unserem Nitrosylfluorid selbst und dürfte, da es sich leicht unter ausschließlicher Verwendung von Glasgefäßen herstellen läßt, wohl noch größere Bedeutung gewinnen.

Neben allen diesen Versuchen, das elementare Fluor selbst auf bequemere Weise zu gewinnen, gingen unsere Bemühungen, die Fluoridchemie besonders in der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems auf vom Fluor unabhängigen Wegen weiter auszubauen: So erhielten wir durch Umsetzung von Fluorsilber mit Nitrosylechlorid das farblose, bei  $-56^\circ$  siedende Nitrosylfluorid<sup>7)</sup>, und in Gegenwart von Arsentrifluorid eine Verbindung des Nitrosylfluorids mit Arsenpentafluorid das  $AsF_5.NOF$ , dem Analogen der oben erwähnten Verbindung  $SbF_5.NOF$ <sup>8)</sup>. Während das freie Nitrosylfluorid in seinen Reaktionen an das Fluor selbst erinnert, sind die beiden letztgenannten Verbindungen durch eine ganz besondere Beständigkeit gekennzeichnet.

Durch Umsetzung von Schwefelstickstoff mit etwas feuchter Flußsäure erhielten wir das bei  $-30^\circ$  siedende Thionylfluorid<sup>9)</sup>. Eine ganze Reihe von noch unbekannten Fluoriden aber erhielten wir aus wasserfreier Flußsäure und den Halogenverbindungen der betreffenden Elemente.

Besonders leicht entsteht so aus Titanetetrachlorid und wasserfreier Flußsäure das Titanetetrafluorid<sup>10)</sup> (Exp.): eine feste weiße, bei

$284^\circ$ , also höher als das Chlorid ( $136^\circ$ ), siedende Verbindung. Dieselbe diente uns wiederum als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Siliciumfluoroform aus Siliciumchloroform<sup>11)</sup>. Dies ist ein farbloses Gas, das bei  $-80^\circ$  siedet (F ca.  $-110^\circ$ ) und sich mit Wasser zu Silicoameisensäure umsetzt. Etwas schwieriger ließen sich das bis dahin noch unbekannte wasserfreie Zinntetrafluorid und das Antimonpentafluorid<sup>12)</sup> erhalten. Die Chloride dieser Elemente müssen mit wasserfreier Flußsäure viele Stunden lang am Rückflußkühler gekocht werden, ehe die Umsetzung vollständig wird, indem die Reaktion über eine Reihe von Zwischenstufen fortschreitet. (Apparatur.) Das Zinntetrafluorid<sup>13)</sup> ist eine weiße bei  $705^\circ$  destillierende Substanz, deren Umsetzungen wir eingehend studierten, ohne sie bisher veröffentlicht zu haben.

Das Antimonpentafluorid<sup>14)</sup> ist diese farblose, dicke, bei  $150^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche in ganz trockener Form das Glas nicht angreift und dank ihrer Reaktionsfähigkeit in der Fluorchemie besonders ausgedehnter Anwendung fähig ist. Mit Brom, Jod, Schwefel bildet es Verbindungen, mit Phosphor reagiert es unter Feuererscheinung.

Organische Substanzen werden meist sofort angegriffen und bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit auch verkohlt. (Exp. Benzol, Papier und Antimonpentafluorid). Mit den meisten Chloriden setzt es sich um zu den entsprechenden Fluoriden, so z. B. mit Wolframhexachlorid zu Wolframhexafluorid, das bei  $+2,5^\circ$  schmilzt und bei  $+19,5^\circ$  siedet. Die Reaktion läßt sich in Glasgefäßen ausführen. (Exp.) Das Wolframhexafluorid ist das schwerste bis jetzt bekannte Gas; es entsteht auch bei der Umsetzung von Arsentrifluorid und von wasserfreier Flußsäure mit Wolframhexachlorid; gegen Wasser und Reduktionsmittel jeder Art ist es überaus empfindlich und wird durch letztere zu einem niedrigeren blauen Fluorid reduziert. Indem wir auch das Wolframdioxydifluorid und Wolframoxytetrafluorid aus den betreffenden Chloriden mit wasserfreier Flußsäure darstellten — ersteres allerdings nicht in reiner Form —, wurde die theoretisch vorauszusehende Reihe von Fluoriden des sechswertigen Wolframs vervollständigt<sup>15)</sup>.

Mit Arsentrifluorid setzt sich das Antimonpentafluorid bei gleichzeitiger Gegenwart von Brom zu Arsenpentafluorid<sup>16)</sup> um, einem bei  $-80^\circ$  schmelzenden,  $-53^\circ$  siedenden Gase, das

11) Berl. Berichte 38, 53 (1905).

12) In Moissans Handbuch findet sich bei Antimonpentafluorid die Notiz, daß er dessen Bildung aus Antimon und Fluor nachgewiesen hätte (Bd. II, 24); es ist das nicht richtig, denn er beobachtete hierbei ein festes weißes Fluorid („Le Fluor“, S. 207, 221, 228), während Antimonpentafluorid eine Flüssigkeit ist. Es ist natürlich kein Zweifel, daß es sich aus den Elementen erhalten läßt, und unsere Experimente haben das durchaus bestätigt, aber das erste Produkt der Reaktion ist das Bifluorid, aus dem allmählich die Verbindungen  $(SbF_3)_2 \dots SbF_5$  hervorgehen, und erst ganz langsam das flüssige Pentafluorid.

13) Berl. Berichte 37, 681 (1904).

14) Berl. Berichte 37, 677 (1904); 39, 4310 (1906).

15) Z. anorg. Chem. 52, 256 (1907).

16) Berl. Berichte 39, 67 (1906).

7) Z. anorg. Chem. 47, 190 (1905).

8) Noch nicht veröffentlicht.

9) Berl. Berichte 38, 549 (1905).

10) Berl. Berichte 36, 1777 (1903) u. 37, 673 (1904).

sich ebenso wie die übrigen von uns dargestellten Fluoride in Wasser unter Zersetzung leicht löst. (Vorgezeigt.) So ist es gelungen, wie die nachstehenden Tabellen zeigen, in der 4. und 5. Gruppe die Mehrzahl der noch unbekannten einfachsten Fluoride zu gewinnen.

#### Fluoride der Elemente der IV. Gruppe.

C : CF <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> H, CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CFH <sub>3</sub>
Kp—15°	genauere Daten unbekannt <sup>17)</sup>
Si : SiF <sub>4</sub>	SiHF <sub>3</sub>
Kp—97°	Kp—80° F—110°
Ti : TiF <sub>4</sub>	Ti <sub>2</sub> F <sub>6</sub>
Kp 400° (subl.)	
Zr : ZrF <sub>4</sub>	(dunkle Rotglut)
Ge : GeF <sub>4</sub>	
Sn : SnF <sub>4</sub>	SnF <sub>2</sub>
Kp 705° (subl.)	
Pb : PbF <sub>4</sub>	PbF <sub>2</sub>
(unbekannt).	

#### Fluoride der Elemente der V. Gruppe.

N : NO <sub>2</sub> F NOF	Sb : SbF <sub>3</sub> SbF <sub>5</sub>
Kp—63,5° Kp—56°	Kp 319° Kp 150°
F—139° F—134°	
P : PF <sub>3</sub> POF <sub>3</sub> PF <sub>5</sub>	Bi : BiF <sub>3</sub> BiF <sub>5</sub>
Kp—95° Kp—75°	(nur in Lösung)
F—160° F—85°	
As : AsF <sub>3</sub> AsF <sub>5</sub>	V : VF <sub>3</sub> VF <sub>5</sub>
Kp + 63° Kp—53°	(nur in Lösung) (nur in Lösung)
F—8,5° F—80°	

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß es uns gelungen ist, auch das Molybdändioxidoxydifluorid und Molybdänoxytetrafluorid aus den entsprechenden Chloriden durch Umsetzung mit wasserfreier Flußsäure zu gewinnen und endlich selbst das Molybdänhexafluorid rein darzustellen, das wir bei einer ähnlichen Umsetzung schon vor Jahren beobachtet hatten, aber seiner geringen Menge und Reaktionsfähigkeit wegen nicht in reiner Form isolieren konnten, — und zwar durch Einwirkung von elementarem Fluor auf Molybdän. Das Molybdänhexafluorid ist eine bei +35° siedende, +17° erstarrende Flüssigkeit, die überaus leicht zu einem blauen Fluorid, wahrscheinlich des fünfwertigen Molybdäns, reduziert wird; es genügt der in der Luft enthaltene Staub, um den an und für sich farblosen Dampf dieser Substanz intensiv blau zu färben, wie auch jede organische Materie, die mit dem Gase in Berührung kommt, sich blau färbt. (Exp.) Dieselbe Reaktion gibt auch, wenngleich nicht so scharf, das Wolframhexafluorid, und dank dieser Reaktion war es uns möglich, die Spur, die wir gefunden hatten, weiter zu verfolgen, bis uns die Reindarstellung des neuen Fluorids endgültig geeglückt war.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Gegenüberstellung der von uns dargestellten Fluoride der beiden Elemente Wolfram und Molybdän.

WO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	WO <sub>4</sub>	WF <sub>6</sub>
in reiner Form	Kp 185°/190° F 110°	Kp 19,5° F 2,5°
unbekannt		
MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	MoOF <sub>4</sub>	MoF <sub>5</sub>
Kp ca. 265°	Kp ca. 180° F 97°/98°	Kp 35° F 17°.

<sup>17)</sup> Ihre Ermittlung haben wir in Aussicht genommen.

Fast jeder Erfolg auf diesem Gebiet war erneut ein Beweis dafür, daß das Gesetz von der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht, auch für ihre Verbindungen, einschließlich der Fluoride gilt.

Es wäre noch manches über mehr oder weniger geglückte Versuche zu berichten, die wir angestellt haben, um einen Fluorstickstoff, ein Chromyfluorid, ein Chromhexafluorid, ein Manganylfluorid zu gewinnen. Ich könnte auch über Versuche berichten, die so leicht zugängliche Fluorsulfonsäure ausgedehnter zu verwerten u. a. m.; aber bei der Kürze der Zeit mögen diese Versuche späteren Publikationen vorbehalten bleiben, bei denen sie neben anderen, besser geglückten, hoffentlich nur registriert zu werden brauchen.

### Die Abteufarbeiten auf Schacht Hildesia.

Von Diplom-Ingenieur GRAEFE-Dieckholzen.

Hochgeehrte Damen und Herren! Als mir die Mitteilung wurde, daß für die Tagung des dritten deutschen Kalitäges in Hildesheim die Besichtigung der Schachtanlage der Gewerkschaft Hildesia in das Programm aufgenommen sei und von der Repräsentanz des meiner technischen Leitung unterstellten Werkes Einwendungen dagegen nicht erhoben wurden, beschlich sich meiner eine gewisse Sorge.

Ich war mir bewußt, den hochgeehrten Teilnehmerinnen und Teilnehmern kein fertiges Kalifwerk vorführen zu können, sondern erst ein solches, welches über Tage der Vollendung harrt.

Meine hochgeehrten Herrschaften! Sie müssen sich deshalb begnügen mit dem, was ich Ihnen in halbfertigem Zustand zu zeigen in der Lage bin. Ich habe versucht, Ihnen wenigstens im Bild eine Darstellung des in kurzer Zeit fertigen Werkes Hildesia zu geben.

Die ersten bergmännischen Arbeiten der Gewerkschaft Hildesia fallen in die Jahre 1894—1897. Es wurden in dieser Zeit in dem über 10 preußische Normalfelder großen Terrain unserer Gesellschaft fünf Diamantbohrungen ausgeführt, welche eine streichende Länge von 4600 m aufgeschlossen haben.

Es würde zu weit führen, auch nicht in den Rahmen meines Vortrages gehören, die einzelnen Bohrresultate mitzuteilen. Es ist ja bekannt, daß außer sehr reinem Carnallit, Kainit, Sylvinit eine Sylvinlagerstätte von seltener Reinheit (92% KCl) in über 4 m starker Lagerung aufgeschlossen ist.

Ich habe in der kleinen Ausstellung von Salzen aus unserem Schacht versucht, Ihnen einen Überblick über die Eigenart unserer Salze zu geben. Als Ansatzpunkt für unseren Schacht wurde Diamantbohrung Nr. III gewählt. Ich bitte gefälligst, hier von Kenntnis zu nehmen, da wir interessante Wahrnehmungen beim Schachteufeln, wo wir bis zur jetzigen Teufe des Schachtes von 720 m das Bohrloch zu verfolgen Gelegenheit hatten, machen.

Mit dem Abteufen des Schachtes wurde am 18. November 1897 in kreisrunder Form mit einem lichten Durchmesser von 5200 mm begonnen. Der