

## Neue Fluoride<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. OTTO RUFF,

(Eingeg. 14. Mai 1934.)

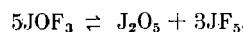
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und Friedr.-Wilhelms-Universität Breslau.  
Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln, 25. Mai 1934.

### Jodfluoride (gemeinsam mit Alfred Braida).

Unsere Systematik der Halogenfluoride hatte noch den Schönheitsfehler, daß bezüglich der Eigenschaften des  $\text{JF}_5$  nur wenig und bezüglich der Existenz niedrigerer Jodfluoride nichts bekannt war.

Wir haben deshalb größere Mengen von  $\text{JF}_5$  bereitet und näher untersucht. Es zeigte sich, daß das Rohfluorid aus  $\text{J}_2$  und  $\text{F}_2$  stets  $\text{JF}_7$  enthält. Die Eigenschaften des reinen  $\text{JF}_5$  schließen sich in vollkommenster Weise denjenigen der anderen Halogenfluoride an, entsprechend den Forderungen des Periodischen Systems.

Niedrigere Jodfluoride als  $\text{JF}_5$  ließen sich nicht feststellen. Zwar verrät die braune Farbe, mit der sich Jod in reinem  $\text{JF}_5$  löst, die Bildung eines Komplexes in der Lösung; aber zu isolieren war er nicht. Weitere Anhaltspunkte für die Existenz z. B. eines  $\text{JF}_3$  oder  $\text{JF}$  haben wir nicht gefunden. Dafür haben wir die Verbindung  $\text{JOF}_3$  beobachtet. Sie verunreinigt das  $\text{JF}_5$  immer, wenn das zu dessen Herstellung verwendete Fluorsauerstoffhaltig war oder längere Zeit in Quarzgefäßen stand oder wenn das  $\text{JF}_5$  mit Feuchtigkeit in Berührung kam. Reines Fluorid erhielten wir nur im ersten und zweiten Fall. Bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  ließ sich die Bildung von  $\text{J}_2\text{O}_5$  nicht völlig vermeiden und der Zusatz von  $\text{J}_2\text{O}_5$  zu  $\text{JF}_5$  führte zu einem Gleichgewicht der summarischen Form:



Eine dem neuen Fluorid ähnliche Verbindung  $\text{JOF}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ist bereits von R. F. Weinland u. F. Reischle<sup>2)</sup> aus  $\text{J}_2\text{O}_5$  und Eisessig-Flußsäure erhalten worden. Die beiden Verbindungen reagieren mit Fremdstoffen aber völlig verschieden — die wasserhaltige, als ob sie aus  $\text{J}_2\text{O}_5$  und HF bestünde, und unsere wasserfreie, als ob in ihr  $\text{J}_2\text{O}_5$  und  $\text{JF}_5$  verbunden wären. Eindeutig fluorierende Wirkungen sind dementsprechend nur mit der wasserfreien Verbindung zu erzielen.

### Rheniumfluoride (gemeinsam mit Walter Kwasnik).

Die Möglichkeit, ein völlig reines, vor allem sauerstofffreies Fluor zu erzeugen, hat uns zu völlig reinem  $\text{ReF}_6$  geführt, so daß dessen physikalische und chemische Eigenschaften wesentlich genauer als bisher festgelegt werden konnten. Das blaßgelbe  $\text{ReF}_6$  schmilzt bei  $18,8^\circ$  und siedet bei  $47,6^\circ$ ; sein Molekularvolumen ist fast genau gleich demjenigen des  $\text{MoF}_6$  und nur wenig kleiner als dasjenige des  $\text{WF}_6$ .

Mit Quarz (aber nicht Wasser oder Glas, die disproportionierend wirken) bildet das  $\text{ReF}_6$  Oxyfluoride — an erster Stelle das farblose, bei  $39,7^\circ$  schmelzende  $\text{ReOF}_4$ , das sich aus Rhenium und sauerstoffhaltigem Fluor leicht in reinem Zustand erhalten läßt und dementsprechend eingehend untersucht worden ist; dann aber auch das ebenfalls farblose, bei  $156^\circ$  schmelzende  $\text{ReO}_2\text{F}_2$ . Ein Schmelzdiagramm von Mischungen der Oxyfluoride mit  $\text{ReF}_6$  zeigte, daß andere Oxyfluoride im Gleichgewicht von Schmelze und Bodenkörper in merkbaren Mengen nicht erscheinen.

Die Reduktion des  $\text{ReF}_6$  mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2$  liefert  $\text{ReF}_4$  — eine grünschwarze Verbindung, die ebenso wie das  $\text{ReF}_6$ , aber ohne Disproportionierung, von Wasser hydrolytisch gespalten wird. Das dazugehörige grüne Kaliumhexafluororheneat  $\text{K}_2\text{ReF}_6$  kann man durch Auflösen von

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 739 [1933].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 60, 167 [1908].

Perrheneat und Kaliumjodid in 40%iger Flußsäure und mehrfaches Abdampfen der Lösung erhalten.

Löst man  $\text{ReF}_6$  in reinem Fluorwasserstoff in Quarzgefäßen und in Gegenwart von Kaliumfluorid, so tritt infolge der intermediären Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{SiO}_2$  und HF eine Hydrolyse und zugleich auch Disproportionierung ein derart, daß sich braunes  $\text{ReOF}_2$  und  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  ausscheiden; als Mutterlauge verbleibt eine Lösung, deren Rückstand neben  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  wahrscheinlich das  $\text{ReO}_3\text{F}$  enthält.

$\text{ReF}_7$  ließ sich nicht darstellen. Allerlei Versuche in dieser Richtung verließen ergebnislos. Das Radienverhältnis des  $\text{Re}^{VI}$  und  $\text{F}^-$  gibt eine zureichende Erklärung, wenn es gestattet ist, Grundsätzliches aus dem Ionengitter auf das freie Molekül zu übertragen. Um ein Zentralion von  $0,55 \text{ \AA}$  können höchstens 6 Fluorionen von  $1,33 \text{ \AA}$  gruppiert werden;  $\text{Re}^{VII}$  hätte einen noch kleineren Radius. Immer wieder zeigt sich bei derartigen Überlegungen, daß für die Entwicklung einer bestimmten Wertigkeit vor allem die räumlichen Verhältnisse neben der Affinität der Liganden bestimmt sind.

### Silberdifluorid (gemeinsam mit Manfred Giese).

Die Valenzverhältnisse in der Cu-, Ag-, Au-Gruppe entsprechen zur Zeit noch wenig der Forderung nach einer periodischen Abstufung. Unsere Entdeckung des  $\text{AgF}_2$  verbessert das Bild.

Man erhält  $\text{AgF}_2$  durch Fluorieren der Silberhalogenide, aber auch durch Fluorieren von fein verteiltem, sogenanntem molekularem Silber als ein schwarzbraunes Pulver, das mit Wasser außerordentlich energisch ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Sein Fluor ist relativ fest gebunden; erst gegen  $440^\circ$  erreicht der Dissoziationsdruck des Fluorids 1 at.

Daß die Verbindung nicht früher entdeckt worden ist, liegt einfach daran, daß sich kompaktes Silber beim Behandeln mit Fluor, selbst bei mäßigem Erhitzen, nur mit einer schwarzen Oberflächenschicht bedeckt, welche die Reaktion aufhält. Erhitzt man das Ag bis zur Rotglut, so verbrennt es natürlich sofort zu  $\text{AgF}$ .

Das  $\text{AgF}_2$  ist stark paramagnetisch; dies war nach den heute geltenden Vorstellungen von der Elektronenverteilung um die Atomkerne des Cu, Ag und Au herum zu erwarten. Ihre zweiwertigen Formen verlangen eine unvollständige Besetzung der N- bzw. O- bzw. P-Schalen, während die einwertigen Formen eine vollständige Besetzung haben und deshalb diamagnetisch sind.

Die Reaktionsfähigkeit des  $\text{AgF}_2$  ist bemerkenswert. Es läßt sich in vielen Fällen anstatt elementaren Fluors verwenden, und hat in diesem Fall den Vorzug, Fluor in völlig reiner Form zu liefern. Auch als Fluorüberträger für gasförmige Stoffe hat es uns bereits wertvollen Dienst geleistet.

Versuche, auch beim Kupfer eine höhere Wertigkeitsstufe zu erreichen, führten nicht zum Ziel. Das Endprodukt aller Reaktionen war stets  $\text{CuF}_2$ . Beim Gold ist neben  $\text{AuF}$  und  $\text{AuF}_2$  auch das leicht hydrolysierbare  $\text{AuF}_3$  bekannt; ihm sollte das  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  der Literatur entsprechen. Da in der Literatur auch noch ein  $\text{AgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  beschrieben sind, obwohl durch die Hydrolyse von  $\text{AgF}_2$  das  $\text{AgO}$ , wenn überhaupt, dann nur in geringer Menge erhalten wird, ist eine endgültige Klarstellung der Verhältnisse nötig geworden. Ehe sie nicht geglättet ist, bleibt die Systematik der Elemente der Kupfergruppe auch weiterhin unbefriedigend.

[A. 77.]