

Neue Fluoride¹⁾.

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 JF_5 nur wenig und bezüglich der Existenz niedrigerer Jodfluoride nichts bekannt war.

Wir haben deshalb größere Mengen von JF_6 bereitet und näher untersucht. Es zeigte sich, daß das Rohfluorid aus J_2 und F_2 stets JF_7 enthält. Die Eigenschaften des reinen JF_5 schließen sich in vollkommenster Weise denjenigen der anderen Halogenfluoride an, entsprechend den Forderungen des Periodischen Systems.

Niedrigere Jodfluoride als JF_5 ließen sich nicht feststellen. Zwar verrät die braune Farbe, mit der sich Jod in reinem JF_5 löst, die Bildung eines Komplexes in der Lösung; aber zu isolieren war er nicht. Weitere Anhaltspunkte für die Existenz z. B. eines JF_3 oder JF haben wir nicht gefunden. Dafür haben wir die Verbindung JOF_3 beobachtet. Sie verunreinigt das JF_5 immer, wenn das zu dessen Herstellung verwendete Fluor sauerstoffhaltig war oder längere Zeit in Quarzgefäßen stand oder wenn das JF_5 mit Feuchtigkeit in Berührung kam. Reines Fluorid erhielten wir nur im ersten und zweiten Fall. Bei Zugabe von H_2O ließ sich die Bildung von J_2O_5 nicht völlig vermeiden und der Zusatz von J_2O_5 zu 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. Reischle²⁾ aus J_2O_5 und Eisessig-Flußsäure erhalten worden. Die beiden Verbindungen reagieren mit Fremdstoffen aber völlig verschieden — die wasserhaltige, als ob sie aus J_2O_5 und HF bestünde, und unsere wasserfreie, als ob in ihr J_2O_5 und 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 ReF_6 geführt, so daß dessen physikalische und chemische Eigenschaften wesentlich genauer als bisher festgelegt werden konnten. Das blaßgelbe ReF_6 schmilzt bei $18,8^\circ$ und siedet bei $47,6^\circ$; sein Molekularvolumen ist fast genau gleich demjenigen des MoF_6 und nur wenig kleiner als dasjenige des WF_6 .

Mit Quarz (aber nicht Wasser oder Glas, die disproportionierend wirken) bildet das ReF_6 Oxyfluoride — an erster Stelle das farblose, bei $39,7^\circ$ schmelzende 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° schmelzende ReO_2F_2 . Ein Schmelzdiagramm von Mischungen der Oxyfluoride mit ReF_6 zeigte, daß andere Oxyfluoride im Gleichgewicht von Schmelze und Bodenkörper in merkbaren Mengen nicht erscheinen.

Die Reduktion des ReF_6 mit SO_2 oder H_2 liefert ReF_4 — eine grünschwärze Verbindung, die ebenso wie das ReF_6 , aber ohne Disproportionierung, von Wasser hydrolytisch gespalten wird. Das dazugehörige grüne Kaliumhexafluororheneat K_2ReF_6 kann man durch Auflösen von

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

Löst man ReF_6 in reinem Fluorwasserstoff in Quarzgefäßen und in Gegenwart von Kaliumfluorid, so tritt infolge der intermediären Bildung von H_2O aus SiO_2 und HF eine Hydrolyse und zugleich auch Disproportionierung ein derart, daß sich braunes ReOF_2 und K_2SiF_6 ausscheiden; als Mutterlauge verbleibt eine Lösung, deren Rückstand neben K_2SiF_6 wahrscheinlich das ReO_3F enthält.

ReF_7 ließ sich nicht darstellen. Allerlei Versuche in dieser Richtung verliefen ergebnislos. Das Radienverhältnis des Re^{VI} und F' gibt eine zureichende Erklärung, wenn es gestattet ist, Grundsätzliches aus dem Ionen-gitter 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; 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 bestimmend 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 AgF_2 verbessert das Bild.

Man erhält 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° 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 AgF .

Das 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 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 CuF_2 . Beim Gold ist neben AuF und AuF_2 auch das leicht hydrolysierbare AuF_3 bekannt; ihm sollte das Ag_2O_3 der Literatur entsprechen. Da in der Literatur auch noch ein AgO und Ag_2O_4 beschrieben sind, obwohl durch die Hydrolyse von AgF_2 das AgO , wenn überhaupt, dann nur in geringer Menge erhalten wird, ist eine endgültige Klarstellung der Verhältnisse nötig geworden. Ehe sie nicht geglückt ist, bleibt die Systematik der Elemente der Kupfergruppe auch weiterhin unbefriedigend. [A. 77.]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 739 [1933].

²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 60, 167 [1908].