

Zur Entwicklung der Fluorchemie in Deutschland

Otto Ruff zum Gedächtnis

Am 17. September starb in Breslau *Otto Ruff*. Eine harmlos erscheinende Grippe, die er nicht beachtete, verschlimmerte sich so sehr, daß er sich hinlegen mußte, um nicht wieder aufzustehen. Damit ist ein Forscherleben ausgelöscht, das bis zum Ende mit rastloser Arbeit erfüllt war und zu Erfolgen geführt hat, auf die die deutsche anorganische Chemie immer stolz bleiben wird. Der Verein Deutscher Chemiker verliert in *Otto Ruff* eines seiner getreuesten Mitglieder. Er hat nicht nur in zahlreichen Ehrenämtern für die Aufgaben des Vereins gewirkt — als Mitglied des Kleinen Rates, als Vorsitzender der Fachgruppe für anorganische Chemie und des Bezirksvereins Mittel- und Niederschlesien —, er war vor allem auch ein regelmäßiger Besucher der Hauptversammlungen, bei denen seine Vorträge stets ein Erlebnis waren, seine Diskussionsbemerkungen anregend und klärend wirkten.

Die wissenschaftlichen Arbeiten *Ruffs* waren so vielseitig und befruchteten so viele Gebiete der Chemie, daß es schwer ist, sie in wenigen Stichworten zusammenzufassen. Wenn hier besonders auf die Chemie der hohen Temperaturen, die verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, vor allem des Graphits und der aktiven Kohle, die Chemie der plastischen Massen und schließlich die Chemie des Fluors hingewiesen werden soll, so ist damit nur das Allerwichtigste hervorgehoben. Auf allen diesen und auch noch auf vielen anderen Gebieten hat *Ruff* Ergebnisse von oft grundlegender wissenschaftlicher Bedeutung und vielfacher Anwendbarkeit in der Technik erhalten. Am bedeutsamsten sind seine Arbeiten auf dem Gebiet der Fluorchemie. Hier sichern ihm seine Erfolge dauernden Ruhm; auf dem Fluorgebiet wird er neben *Moissan* als der erfolgreichste Forscher der Neuzeit in die Geschichte der Chemie eingehen. Eine Darlegung der Arbeiten *Ruffs* auf diesem Gebiet bedeutet daher gleichzeitig eine Geschichte der Fluorchemie seit der Jahrhundertwende.

Wie *Ruff* zur anorganischen Chemie und hier wiederum zur Fluorchemie kam, hat er selbst dargelegt¹⁾. Am 30. Dezember 1871 in Schwäbisch-Hall als Sohn eines Eisenbahnaurats geboren, wandte er sich zunächst dem Apothekerberuf zu. Die Lehre bei dem von ihm stets mit höchster Achtung genannten Hofrat *Vögelen* in Stuttgart, das Studium an der dortigen Hochschule und Wanderjahre als Apothekergehilfe in der französischen Schweiz, Hamburg, Berlin und London legten den Grund zu experimentellem Können. Freilich konnte diese Tätigkeit auf die Dauer einen Mann nicht befriedigen, den es mit allen Fasern zur Chemie zog. Deshalb wurde von 1894—1897 in Berlin bei *Emil Fischer* Chemie studiert und mit einer bei *O. Piloty* durchgeführten Dissertation „Über die Reduktion einiger tertiärer Nitroverbindungen“ der Doktorgrad erworben. *Emil Fischer* war frühzeitig auf den tüchtigen Studenten aufmerksam geworden und machte ihn schon 1895 zum Famulus, auf dem

bald die Hauptlast des anorganisch- und analytisch-chemischen Unterrichts lag. Daß dieser einem Organiker anvertraut wurde, war damals selbstverständlich; Anorganiker gab es ja an den Hochschulen so gut wie gar nicht. Daß die übrigen Assistenten diese ihnen recht unwürdig erscheinende Beschäftigung nach Möglichkeit auf den Jüngsten abwälzten, war ebenfalls gebräuchlich. Und die meisten Hochschullehrer fanden das auch ganz in der Ordnung. *Emil Fischer* allerdings nicht. Deshalb schickte er zwei seiner besten Assistenten an Institute, wo sie anorganische und allgemeine Chemie lernen

konnten: *Alfred Stock* zu *Moissan* nach Paris, *Otto Ruff* zu *Ostwald* nach Leipzig²⁾. Und als die Frage einer Habilitation von *Ruff*, der inzwischen eine größere Reihe von organisch-chemischen Arbeiten durchgeführt hatte, spruchreif wurde, stimmte *Fischer* zu unter einer Bedingung: daß sich *Ruff* der anorganischen Chemie zuwende und die anorganische Abteilung des Berliner Instituts entwickle. So erscheinen neben den Veröffentlichungen *Ruffs* über organisch-chemische Fragen zunächst sehr vereinzelt, später immer zahlreicher Arbeiten auf anorganisch-chemischem Gebiet. Aus dem Apotheker und Organiker wurde der Anorganiker. Offensichtlich war *Emil Fischer* mit den Leistungen seines Assistenten in hohem Grade zufrieden; denn der Habilitation („Synthesen in der Zuckerchemie“; 1901) folgte 1903 die Ernennung zum Abteilungsvorsteher mit dem Titel Professor, und bereits im nächsten Jahre erhielt *Ruff* einen Ruf als o. Professor der anorganischen Chemie und Technologie einschließlich Elektrochemie an die Technische Hochschule Danzig. Hier war mit einem schönen neuen Institut die Möglichkeit eröffnet, in selbständiger Stellung zu lehren und vor allem auch zu forschen.

Phot. Btze

War so der Entwicklungsgang, der *Ruff* schließlich zur anorganischen Chemie führte, ganz anders verlaufen, als zunächst gedacht, so war auch sein Weg zu seinem Sondergebiet, der Fluorchemie, nicht das Ergebnis eines von vornherein klar gefaßten Planes, sondern er stellte eigentlich das Abweichen auf einen zufällig eingeschlagenen Seitenweg dar. Den jungen Anorganiker, der ja auch als Organiker sich viel mit Naturstoffen beschäftigt hatte, interessierten geologisch-chemische Fragen, darunter auch der TiO_2 -Gehalt der Silicate. Dabei sollte geprüft werden, wieweit man die Trennung von SiO_2 und TiO_2 so durchführen kann, daß man SiO_2 mit wäßriger Flußsäure und Schwefelsäure als SiF_4 verflüchtigt und TiO_2 als Rückstand behält. Dazu mußte man den Siedepunkt des TiF_4 kennen, das damals noch nicht dargestellt war. Also machte man sich an die Darstellung von TiF_4 , die sich in präparativen Maßstabe nur mit Hilfe von wasserfreiem Fluorwasserstoff durchführen ließ, „dessen präparative Darstellung in größeren Mengen um jene Zeit eine Art Erlebnis war“. Als beste Methode zur Darstellung des Titanetrafluorids erwies sich der Umsatz von TiCl_4 mit HF. Mit dieser Arbeit³⁾

¹⁾ Auch in Göttingen hatte man erkannt, daß die damals übliche Vernachlässigung der anorganischen Chemie nicht mehr länger zu verantworten war, und schickte *W. Btze* zu *Clemens Winkler* nach Freiberg.

²⁾ *Ruff* u. *Ipsen*, Ber. dtach. chem. Ges. 36, 1777 [1903].

war der erste Erfolg auf dem Gebiet der Fluorchemie erzielt, weitere sollten bald folgen.

Die ganze Art, wie Ruff somit zur Fluorchemie gekommen ist, ist charakteristisch für seine Art des wissenschaftlichen Arbeitens und kennzeichnet damit den Forschertyp, den er darstellt. Es war bei ihm nicht so, daß er von vornherein einen Forschungsplan größter Konzeption aufstellte und ihn nun, den Blick immer auf dieses Ziel gerichtet, zur Ausführung brachte. Vielmehr nahm er sich irgendeine Aufgabe vor, die ihn gerade lockte, und experimentierte dann. Traf er dabei auf ein Ergebnis, das ihm aussichtsreich erschien, so wurde dies weiter verfolgt und ausgebaut, wobei das ursprüngliche Ziel oft ganz in den Hintergrund trat. So ist z. B. Ruff auf die ihn hier zunächst interessierenden geologischen Fragen kaum wieder zurückgekommen. Er selbst sagt dazu: „Wer sich in unserer Wissenschaft ernstlich müht und munter an neue Aufgaben herangeht, wird auch immer neue Fragestellungen finden... Dann werden es bald äußere Umstände, bald Zufälligkeiten sein, welche die Wahl des... Arbeitsgebietes... bestimmen“¹⁾. Charakteristisch ist auch, daß er, abgesehen von einem kleinen Laboratoriumsbüchlein und einer vielbenutzten Monographie über die Chemie des Fluors²⁾ kein größeres Buch geschrieben hat. Seine Arbeiten sind, von einigen wenigen abgesehen, Beschreibungen von Versuchen, die nun allerdings mit höchster Kunst des Experimentierens durchgeführt waren und bei denen er vor keiner Schwierigkeit zurückgeschreckt war.

Die Herstellung des Titanetrafluorids hatte Ruff auch durch Einwirkung von elementarem Fluor auf elementares Titan erreichen können. Er hat dabei die Tücken der Fluor-darstellung nach Moissan — Elektrolyse von wasserfreiem Fluorwasserstoff, der durch Zugabe von Kaliumbifluorid leitend gemacht worden ist, in einer gekühlten Platinapparatur — kennengelernt; denn wenn er auch 1903 als wissenschaftlicher Anfänger pflichtschuldig von „dem schönen Verfahren von Moissan“ spricht, so gibt er doch in einem anlässlich der Hauptversammlung des VDCh in Danzig 1907³⁾ gehaltenen Demonstrationsvortrage zu, daß „die Kostspieligkeit und Schwierigkeit der Herstellung von Fluor“ — nach diesem damals allein bekannten Verfahren! — „die Bereitung größerer Mengen von Fluoriden auf diesem Wege verhindern“⁴⁾. Es wurde daher zunächst versucht, die damals noch unbekannten Fluoride der 4. bis 7. Gruppe auf anderen Wegen darzustellen. Es bot sich hier in der beim Titan gefundenen Umsetzung der Chloride mit wasserfreiem Fluorwasserstoff eine ausgezeichnete Methode, die in vielen Fällen zum Erfolg führte. So wurden auf diese Weise hergestellt: SnF_4 , SbF_5 (1904), SOF_2 aus Schwefelstickstoff, Kupferoxyd und HF (1905), WF_6 , VOF_3 , unreines WO_2F_2 , MoOF_4 und MoO_2F_2 (1905–1907). Eine Schwierigkeit lag hierbei oft darin, das flüchtige Fluorid von dem überschüssigen Fluorwasserstoff zu trennen. Beim WF_6 gelang dies eben noch durch eine originelle Umkehr der Methode: Das Gasgemisch, das HF und WF_6 enthielt, wurde über TiCl_3 geleitet, so daß sich nichtflüchtiges TiF_4 und HCl bildeten, deren Trennung vom WF_6 dann leicht war. Für die Herstellung von MoF_6 versagte allerdings auch diese Methode so daß nur der Weg über das elementare Fluor blieb.

Ehe die nun folgende Periode, bei der mit elementarem Fluor gearbeitet wurde, besprochen wird, sind noch einige Zusätze zu machen. Einmal boten sich gelegentlich durch Benutzung der inzwischen dargestellten neuen Fluoride Möglichkeiten, unbekannte Fluoride herzustellen. So gewann Ruff 1905 aus SnF_4 und SiHCl_3 das Siliciufluorocarbonyl SiHF_3 , aus AsF_3 , SbF_5 und Br_2 1906 das Arsenpentafluorid. Einmal wurde Silberfluorid zum Ersatz des Chlors durch Fluor herangezogen: Aus Nitrosylchlorid wurde das Nitrosyl-

fluorid NOF gewonnen, das dem von Moissan nahezu gleichzeitig dargestellten NO_2F sehr ähnlich war. Ferner ist auf die zahlreichen interessanten Doppelverbindungen hinzuweisen, die damals mehr nebenbei entdeckt wurden. So fand man, daß die Fluoride zwar i. allg. nicht zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit SiCl_4 fähig sind, wie sie bei den flüchtigen Chloriden häufig sind, daß aber beim AsF_3 ein solches Produkt, nämlich $\text{AsF}_3 \cdot \text{SiCl}_4$, darstellbar ist. Besonders zahlreiche Doppelverbindungen fand man beim Antimon-pentafluorid, so z. B. $(\text{SbF}_5)_2\text{J}$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{J}$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{Br}$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{S}$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{NOF}$. Diese Doppelverbindungen, mit denen man früher nicht sehr viel anfangen konnte, sollten heute etwas genauer untersucht werden, da man jetzt ihre Konstitution auf Grund unserer inzwischen erworbenen Kenntnisse über die Raumbeanspruchung der Ionen möglicherweise wird klären können⁵⁾.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen hatten an das experimentelle Können und den Ideenreichtum des Experimentators bereits sehr große Ansprüche gestellt; sagt Ruff doch selbst, daß „der Erfolg im wesentlichen von der Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten abhängt, welche bei den Fluorverbindungen vor allem durch die Unbrauchbarkeit der dem Chemiker sonst geläufigen Apparate bedingt werden“. Ruff hat daher nach dieser harten Schule nun auch die Mühen auf sich genommen, die mit der Herstellung des elementaren Fluors nach Moissan bedingt sind, um die Lücken zu schließen, die auf dem Gebiet der binären Fluoride immer noch bestanden. Auf diese Weise wurde das auf anderem Wege nicht erhaltliche MoF_6 dargestellt, ferner NbF_5 , TaF_5 , UF_6 (1909), sowie schließlich neben dem höchsten Osmiumfluorid OsF_8 auch die niederen Fluoride OsF_6 und OsF_4 . Dabei zeigte es sich dann allerdings, daß man diese Fluoride z. T. auch auf dem bewährten Wege des Umsatzes der Chloride mit Fluorwasserstoff leichter und billiger gewinnen konnte; dies gilt für NbF_5 , TaF_5 und UF_6 ⁶⁾. Unbedingt der Fluorierung überlegen erwies sich diese Umsetzung des Chlorids mit Fluorwasserstoff bei der Darstellung der Vanadinfluoride (1911): Die direkte Fluorierung führte hier nur zu ganz geringen Ausbeuten an VF_5 . Der Umsatz mit Fluorwasserstoff hingegen ergab eine ganze Reihe neuer Stoffe: VCl_3 lieferte VF_3 , VCl_4 ergab VF_4 , VOBr_2 und VOCl_3 führten zu den Oxyfluoriden VOF_2 und VOF_3 . Die thermische Dissoziation von VF_4 schließlich lieferte neben VF_3 das Fluorid der fünften Wertigkeitsstufe VF_5 . In diese Arbeitsperiode fallen schließlich noch einige Arbeiten, bei denen etwas andere Methoden angewendet wurden. So erhielt Ruff durch die Behandlung von Wismutlösungen, die mit Chlor oxydiert waren, mit Flußsäure bzw. Fluoriden komplexe Wismut-V-Oxyfluoride, z. B. $\text{BiOF}_3 \cdot \text{KF}$. Aus Hg_2F_2 wurde mit Hilfe von Chlorgas gemäß $\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgF}_2 + \text{HgCl}_2$ wasserfreies Mercurfluorid gewonnen. Ziemlich erfolglos dagegen blieben die Versuche, mit Hilfe der Fluorsulfonsäure Chromyl- und Manganylfluorid zu erhalten. Schließlich muß noch auf eine größere Anzahl von Arbeiten hingewiesen werden, die zu Fluorverbindungen des Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs führen sollten; sie erbrachten durchweg negative Ergebnisse.

Um 1920 herum sah Ruff, der inzwischen das Anorganisch-chemische Institut der Breslauer Techn. Hochschule übernommen hatte, seine Arbeiten über binäre Fluoride im wesentlichen als abgeschlossen an. In seinem Buch über die Chemie des Fluors schreibt er: „Das Gebiet der binären Fluoride ist unserem Wissen nunmehr bis auf wenige Lücken erschlossen.“ In der Tat schienen, von Kleinigkeiten abgesehen, nur noch die Fluoride einiger „seltener“ Elemente (z. B. Ga, In, Ge) sowie einiger Platinmetalle zu fehlen. Von diesen Aufgaben ist die erste von Forschern, die sich mit diesen Elementen speziell befaßten, ohne Schwierigkeiten erledigt worden⁷⁾. Die zweite war damals schwer angreifbar, da es an einem geeigneten Gefäßmaterial fehlte, das bei den hier erforderlichen höheren Temperaturen der Einwirkung des

¹⁾ Verlag J. Springer, Berlin 1920.

²⁾ Diese Ztschr. **20**, 1217 [1907]. Man lese diesen Vortrag einmal nach; er zeigt bereits alle charakteristischen Züge der Ruffschen Vorträge aus späteren Jahren.

³⁾ Ruff hat sich, wie viele vor ihm, auch mit der Frage befaßt, Fluor auf rein chemischem Wege, d. h. ohne Elektrolyse, herzustellen. Er hat hier jedoch ebenso wenig Erfolg gehabt wie andere vor ihm und nach ihm. Diese Aufgabe dürfte nicht zu lösen sein; sie ist auch heute, wo wir bequeme und billige Methoden zu elektrolytischen Darstellungen des Fluors besitzen, ohne praktisches Interesse. Als rein chemischen Weg kann man es natürlich nicht mehr bezeichnen, wenn man mit Fluor erst ein unbeständiges Fluorid (z. B. CoF_3 , AgF_3) herstellt und dieses dann zersetzt; denn hier ist ja bereits die elektrolytische Darstellung von Fluor vorausgegangen.

⁴⁾ Vgl. dazu z. B. die Aufklärung der konstant siedenden Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ durch W. Fischer u. O. Jüßmann, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 337 [1938], als Analogon des ZrCl_4 .

⁵⁾ Flr UF_6 steht allerdings nur das Pentafluorid zur Verfügung, da ein Hexafluorid nicht existiert; dieses reagiert aber nach der Gleichung: $2\text{UF}_6 + 10\text{HF} = \text{UF}_4 + \text{UF}_6 + 10\text{HCl}$ unter Disproportionierung.

⁶⁾ Vgl. dazu z. B. die Literaturzusammenstellung bei E. Ehmcke, „Fünfzig Jahre Chemie des Fluors“, diese Ztschr. **50**, 839 [1937].

Fluors widerstanden hätte. Es war dann später *Ruff* selbst, dem es im Rahmen seiner Untersuchungen über „Plastische Massen“ gelang, Geräte aus Flußspat zu brennen, die für diese Zwecke hervorragend geeignet waren.

Ehe wir die 2. Periode der *Ruffschen* Fluorarbeiten, zu denen diese Untersuchungen gehören, besprechen, ist noch ein Wort über eine theoretische Arbeit erforderlich, in der ein Teil der von *Ruff* bisher erhaltenen Ergebnisse ausgewertet wurde. *Ruff* hat nämlich nach der Herstellung eines jeden neuen Fluorids nicht nur eingehend das chemische Verhalten untersucht, sondern auch die physikalischen Eigenschaften, insbesondere Schmelz- und Siedepunkte. Bei einer Betrachtung der Siedepunkte¹⁰⁾ fielen ihm die krassen Unterschiede bei Fluoriden benachbarter Elemente auf, so z. B. zwischen BeF_2 und BF_3 , AlF_3 und SiF_4 , BF_3 und AlF_3 usw. *Ruff* knüpfte hieran auch theoretische Schlußfolgerungen, mit denen wir uns jedoch nicht zu befassen brauchen, da sie schnell durch Besseres ersetzt wurden. Ganz kurz nach dem Erscheinen dieser Mitteilung erklärte nämlich *W. Kossel*¹¹⁾ in einer sehr bekannt gewordenen Abhandlung diesen Abfall der Siedepunkte dadurch, daß bei einer völligen Umhüllung des Zentralteilchens

erwähnt, gelungen war, kleine Röhre aus Flußspat herzustellen, folgte die Darstellung der Fluoride des Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Rheniums sowie von Silberdifluorid. Ferner gelang es, die lange gesuchten Fluoride des Stickstoffs, Sauerstoffs¹⁶⁾ und der Halogene nun doch zu gewinnen. Und schließlich wurde das Verhalten des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen gegen Fluor untersucht; dabei erhielt man nicht nur die interessante Einlagerungsverbindung des Fluors in Graphit der Bruttoformel $[CF]_x$, sondern darüber hinaus eine große Reihe höchst interessanter Verbindungen, auf die im einzelnen einzugehen hier zu weit führen würde. Es mag vielmehr genügen, auf die nachstehende Tabelle 1 hinzuweisen, in der — als nur ein Teil der *Ruff'schen* Fluorarbeit! — die von ihm entdeckten binären Fluoride fett gedruckt sind. Diese Tabelle zeigt, mehr als Worte es können, wieviel die Fluorchemie ihrem Meister verdankt. Dies wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß es zum Teil ganz besonders schwer zu erhaltende Stoffe waren, die hier erstmalig gewonnen worden sind, nachdem die leichter darzustellenden bereits von anderen Autoren, insbesondere von *Moissan*, gefunden worden waren.

Tabelle 1.

Die z. Z. bekannten binären Fluoride.

Die von *Ruff* entdeckten Fluoride sind fett gedruckt; die in runde Klammern gesetzten sind noch nicht endgültig geklärt.

[illegible]

*) Nur im Schmelzfluß beständig!

durch die Anionen eine gegenseitige „Verzahnung“ der Moleküle nicht mehr möglich ist, und führte damit diese Frage zu einer allseits anerkannten Lösung.

Mit dem Jahre 1925 beginnt, zunächst mit einzelnen Abhandlungen, dann in stürmischer Folge und schließlich allmählich wieder abklingend, eine zweite Periode von Arbeiten über Fluoride, die, was die Meisterschaft der Durchführung und die Größe der Erfolge anbetrifft, die erste noch in den Schatten stellt. Sie brachte nicht nur eine Ausfüllung vorhandener Lücken, sondern auch Erfolge auf Gebieten, die früher allen Anstrengungen getrotzt hatten. Diese Arbeiten gehören der neuesten Zeit an und sind daher, nicht zuletzt durch zahlreiche Aufsätze in dieser Zeitschrift¹²⁾, breiteren Kreisen bekannt. Es muß daher genügen, hier einige Stichworte zu geben.

Es ist klar zu erkennen, daß es zum Teil Gründe experimenteller Art waren, die die Wiederaufnahme der Fluorarbeiten durch *Ruff* bedingten. 1919 hatten nämlich *Argo*, *Mathers*, *Humiston* und *Anderson*¹³⁾ eine neue Methode entwickelt, durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid die Erzeugung von Fluor viel bequemer und billiger zu gestalten, als es bisher möglich war¹⁴⁾. Dies lockte, nachdem nach dem Kriege wieder genügend Mitarbeiter zur Verfügung standen, die Fluorarbeiten wieder aufzunehmen. Zunächst wurde — noch sehr mühsam im Platinrohr — Ruthenium-pentafluorid dargestellt. Nachdem es *Ruff* dann, wie bereits

Es kennzeichnet die Bedeutung der letzten Fluoruntersuchung *Ruffs*, daß er gerade zu der Zeit, als diese Arbeiten auf ihrem Höhepunkt waren, mit Ehren überhäuft wurde: Ehrendoktor von Dresden, Mitglied der Akademien in Danzig, Göttingen, Halle und Madrid, Liebig-Denkmünze des VDCh und Medaille der Academia Nac. de Farmacia in Madrid. Und in der Tat hat *Ruff* die präparative Darstellung der Fluoride so weit vollendet, daß nur noch wenig zu tun bleibt. Die Forschung der Zukunft auf diesem Gebiet wird ihren Schwerpunkt vielmehr auf die Festlegung der physikalischen Eigenschaften der Fluoride verlegen müssen. Zwar hat hier *Ruff* selbst schon manches erforscht; sein Amtsnachfolger in Danzig, *v. Wartenberg*, hat die Thermochemie auf eine solide Grundlage gestellt, und andere in Deutschland wie im Auslande haben wertvolle Beiträge geleistet. Aber es gibt hier noch sehr viele offene Fragen, deren Beantwortung von großer Bedeutung ist. Denn das Fluor gestattete einmal, so wie der Sauerstoff, das Studium der höchsten Wertigkeiten der Elemente. Darüber hinaus ist das Fluorion sehr klein und schwächer polarisierbar als irgendein anderes Anion; es kommt somit dem Ideal der starren Kugel am nächsten. Und schließlich müssen sich Dipoleffekte, Atombindungen zwischen den Kationen u. ä. bei den Fluoriden deutlicher ausprägen als bei allen anderen Halogeniden. Das reiche Vermächtnis, das *Ruff* der deutschen Wissenschaft auf dem Gebiet der Fluorverbindungen hinterlassen hat, verpflichtet uns Lebende, trotz aller Schwierigkeiten, die hier in stofflicher Beziehung auftreten, mit dem frohen Optimismus und der Zähigkeit des Experimentators *Ruff* an diese Probleme heranzugehen und sie zu lösen!

[A. 94.]

W. Klemm.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1223 [1919].

¹¹⁾ Z. Physik **1**, 390 [1920].

¹²⁾ Vgl. z. B. diese Ztschr. 41, 737 [1928]; 46, 739 [1933]; 47, 480 [1934]; 48, 238 [1935].

¹³) J. physic. Chem. **23**, 348 [1919].

¹⁴⁾ Die Methode ist inzwischen vielfach variiert worden, z. B. durch die Verwendung eines Gemisches mit HF im Verhältnis KF:HF \approx 1:3.

¹⁵⁾ OF₂ war inzwischen von *Damiens* erhalten worden.