

Tabelle III<sup>1)</sup>.

1.000 g Hydrazobenzol. V = 100 ccm, v = 10 ccm, G = 7.94 g.

T	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$	$10^4 K_{\text{dimol.}}$
60	9.32	—	—
180	7.71	158	370
240	7.01	158	400
300	6.39	157	410
420	5.31	156	450
540	4.51	151	480
720	3.50	148	540
900	2.76	(145)	610

Mittelwert: 155

Im Mittel erhält man aus den drei Tabellen für  $K_{\text{monomol.}}$  den Wert 0.00156.

Chicago, den 11. Januar 1913.

### 109. Otto Ruff: Über die Fluoride der Edelmetalle.

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1913.)

Zur Vervollständigung unserer Kenntnis von den binären Fluoriden fehlt es uns noch vor allem an Beobachtungen über die Fluoride der Edelmetalle, d. h. des Goldes und der Metalle der Platingruppe. Diese Fluoride haben für uns insofern ein besonderes Interesse, als mit ihrem Besitz die Möglichkeit einer Darstellung elementaren Fluors auf rein chemischem Weg gegeben ist. Moissan, welcher das Platintetrafluorid dargestellt hat<sup>2)</sup>, zeigte, daß dieses Fluorid ganz analog dem entsprechenden Chlorid beim Erhitzen in seine Elemente zerfällt und deshalb zur Darstellung von Fluor verwandt werden kann. Gleichermaßen hat er auch für die im übrigen noch unbekannten Fluoride des Goldes und Palladiums gefunden. Freilich war mit diesen Beobachtungen Moissans noch nicht viel gewonnen, da die von ihm angewandten Fluoride selbst erst aus Edelmetall und elementarem Fluor dargestellt worden waren. Eine andere Methode für ihre Gewinnung zu finden, ist trotz mehrfacher Bemühungen verschiedener Forscher nicht gelungen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Temperatur bei dieser Reihe war 140.2°. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist bestimmt.

<sup>2)</sup> Moissan, Das Fluor, [1910], S. 213 ff.

<sup>3)</sup> z. B. Gore, Soc. 22, 368, sowie Moissan, l. c.

Auch über die Fluoride des Osmiums, Rutheniums, Iridiums und Rhodiums ist Näheres nicht bekannt. Moissan hat am Ruthenium und Iridium<sup>1)</sup>), ebenso wie beim Gold und Palladium nur einige qualitative Beobachtungen über deren Verhalten gegen elementares Fluor gemacht.

Bei einem eingehenderen Studium versprechen aber gerade das Osmium und Ruthenium neue interessante Aufschlüsse; sind diese Elemente doch die einzigen, bei denen die Achtwertigkeit als Maximalvalenz erwiesen scheint<sup>2)</sup>). Nachdem es gelungen ist, beim Uran, Wolfram, Molybdän, Arsen, Antimon, ja selbst Wismut die Maximalvalenz durch Fluor zu wecken, konnte man hoffen, Ähnliches auch beim Osmium und Ruthenium erreichen zu können, d. h. ein Osmium- und Ruthenium-octafluorid zu finden und damit einen neuen Typus von Halogenverbindungen aufzustellen; denn binäre Halogenide mit mehr als 6 Halogenatomen sind noch nicht aufgefunden worden.

Die Aufgaben, welche hier noch ihrer Lösung harren, sind demgemäß:

1. Wege ausfindig zu machen, welche die Darstellung von Edelmetallfluoriden ohne Verwendung elementaren Fluors gestatten;
2. die noch unbekannten Fluoride des Osmiums, Rutheniums, Iridiums, Rhodiums, Palladiums und Goldes aufzusuchen.

Über einige Versuche zur Lösung der ersten Aufgabe am Gold- und Platinfluorid mit nur mäßigem Ergebnis und über einige vorläufige Erfolge bei der Bearbeitung der zweiten Aufgabe soll nachstehend berichtet werden; einen ersten endgültigen Erfolg in der letzterwähnten Richtung wird die dieser Abhandlung folgende Arbeit schildern.

#### 1. Versuche zur Darstellung von Gold- und Platinfluoriden (gemeinschaftlich mit Willi Jeroch)<sup>3)</sup>.

Wie der eine von uns beim Titan, Zirkon, Zinn, Antimon, Wolfram usw. gezeigt hat, reagieren die Chloride dieser Elemente mit wasserfreier Flüssäure so, daß sich unter Freiwerden von Chlor-

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 2, S. 920.

<sup>2)</sup> Durch die Dampfdichte-Bestimmungen am Osmiumtetroxyd, die Untersuchungen von Werner und Dinklage über die Osmiumsäure (B. 39, 499 [1906]) und den Umstand, daß sich Osmium in saurer wäßriger Lösung durch Kaliumpermanganat stets bis zum Tetroxyd oxydieren läßt (Ruff und Bornemann, Z. a. Ch. 65, 429 [1910]).

<sup>3)</sup> Inauguraldissertation von Willi Jeroch, Berlin 1906.

wasserstoff die Fluoride bilden; dementsprechend studierten wir zunächst die

**Einwirkung wasserfreier Flußsäure auf Goldchlorid,  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ , und auf Platintetrachlorid,  $\text{PtCl}_4$ .**

Wir gingen von dem Chlorid des Goldes  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  aus, weil man dieses am leichtesten durch Erhitzen von metallischem Gold im Chlorstrom erhält. Es wurde in einem Platinfinger-Tiegel mit passendem Bleistopfen, durch den eine kupferne Zu- und Ableitungsrohre geführt waren, unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit mit flüssiger, wasserfreier Flußsäure<sup>1)</sup>, sowie in einem Platinrohr mit gasförmiger, wasserfreier Flußsäure behandelt — ebenso das Platintetrachlorid.

Die Chloride wurden von der Flußsäure weder in der Kälte, noch beim Erhitzen, womit wir schließlich selbst bis zur Zersetzung der Chloride gingen, angegriffen. Auch eine länger ausgedehnte Einwirkung der Flußsäure war ohne Einfluß; in den abziehenden Gasen war weder wasserfreie Salzsäure festzustellen, noch in dem Rückstand nach dem Abdestillieren der Flußsäure Fluor.

**Einwirkung geschmolzenen Kalumbifluorids auf Goldchlorid,  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ , und Platintetrachlorid,  $\text{PtCl}_4$ .**

In Kalumbifluorid, das bei  $250^\circ$  schmilzt — der Schmelzpunkt war bis dahin noch unbekannt —, trugen wir bei  $280^\circ$  in einem Versuch Goldchlorid, in einem anderen Platintetrachlorid ein. Eine Umsetzung fand nicht statt. Der Übergang des letzteren bei höherer Temperatur in das gelblichgrüne Platindichlorid bewies, daß auch dieses nicht mit Fluorwasserstoff oder Kalumbifluorid reagierte.

Die vorstehend erwähnten Versuche bilden eine Ergänzung zu anderen, die Lenherr beim Gold<sup>2)</sup> und Moissan beim Platin<sup>3)</sup> angestellt hat; es studierten diese Forscher die Möglichkeit der Darstellung der erwähnten Fluoride aus wäßriger Lösung.

Lenherr fand, als er sich bemühte, Goldfluorid durch Umsetzung von Goldtrichlorid mit Silberfluorid zu gewinnen, daß die Reaktion, statt zu dem Fluorid zu führen, in folgender Weise verlief:



Moissan stellte fest, daß das durch direkte Vereinigung von Fluor

<sup>1)</sup> S. a. Ruff und Plato, B. **37**, 675 [1904].

<sup>2)</sup> Am. Soc. **25**, 1136 [1903]. <sup>3)</sup> l. c.

und Platin dargestellte Fluorid  $\text{PtF}_4$  in Berührung mit Wasser unter starker Erwärmung in Platindioxydhydrat und Fluorwasserstoff zerfiel.

Die Flußsäure erwies sich als eine in wäßriger Lösung zu schwache Säure, um mit Gold und Platinoxyd Salze bilden zu können, welche von Wasser nicht hydrolysiert werden. Nur die Salze stärkerer Säuren, wie z. B. dasjenige der Salzsäure, sind soweit beständig, daß sie — wenigstens in Form komplexer Säuren — aus wäßriger Lösung gewonnen werden können.

Da die Kieselflußsäure bei gleicher Konzentration stärker als die Flußsäure ist, so schien bei den Salzen dieser Säure eher ein Erfolg möglich. Nach den Angaben der Literatur sollten außerdem Edelmetallsalze der Kieselflußsäure bereits bekannt sein<sup>1)</sup>. Sofern es gelang, diese Salze wasserfrei zu bereiten, so mußten sie einen bequemen Übergang zu den Fluoriden selbst gestatten, indem sie beim Erhitzen in letztere übergehen.

#### »Kieselflußspatsaures Platinoxyd«.

Dieser unter obigem Namen von Berzelius<sup>1)</sup> einst beschriebene Körper hat seitdem in den Handbüchern der Chemie ein ungetrübtes Dasein gefristet. Es wurde daher nötig, dessen Untersuchung von vordherein etwas mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Was Berzelius über ihn schreibt, geben wir am besten mit dessen eigenen Worten wieder: »Flußspatsaures Kieselplatinoxyd ist ein in Wasser leicht lösliches gelbbraunes Salz, das zu einem zähen Sirup einträgt, in welchem sich keine Krystalle zeigen und wieder aufgelöst, ein braunes, basisches Salz ungelöst zurückläßt.«

Wir konnten diese Angaben nur teilweise bestätigen. Platinoxyd, das wir uns nach der Methode von Lothar Wöhler<sup>2)</sup> herstellten, löste sich in frischem Zustande in starker Kieselflußsäure zwar leicht auf (wir wandten anfänglich aus  $\text{SiF}_4$  dargestellte, ca. 5-prozentige Kieselfluorwasserstoffsäure an; später nahmen wir eine stärkere, aus reiner  $\text{SiO}_2$  und HF dargestellte Säure), aber ähnlich den Lösungen von Aluminium- und Eisenacetat trübten sich solche mit Platinoxyd gesättigten Lösungen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch beim Erwärmen und ließen einen voluminösen, platinoxyd-reichen Niederschlag fallen. Es werden also auch die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure weitgehend hydrolysiert. Um dem nach Möglichkeit vorzubeugen, wurden die Lösungen für die nachstehend beschriebenen

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 1, 1 [1823].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 40, 435 [1904].

Versuche mit einem großen Überschuß an Kieselfluorwasserstoffsäure hergestellt.

**Verhalten beim Erhitzen.** Beim Eindunsten der Lösungen bei höchstens  $30^{\circ}$  blieb ein klarer, rotbrauner Sirup zurück. Es gelang nicht, das Wasser aus diesem Sirup gänzlich zu entfernen; denn ob das Salz andauernd im Vakuum über geschmolzenem Kali aufbewahrt, oder ob es auf  $100^{\circ}$  erhitzt wurde, immer zeigte es bei stärkerem Erhitzen bis zur Zersetzung noch einen Gehalt an Wasser. Es war jedoch deutlich zu beobachten, daß der rote Körper, der schließlich bei intensivem Trocknen aus dem Sirup hervorging, und der bei  $150^{\circ}$  anfing, sich dunkel zu färben und bei  $170^{\circ}$  ganz schwarz war, beim Erhitzen auf Rotglut Ozon entwickelte; dieses konnte seinen Ursprung nur in einer Reaktion freien Fluors mit Wasser haben. Es entstand aber so wenig Fluor, daß es nicht einmal eine Entflammung von Silicium veranlaßte, wenn man den Rückstand mit Silicium im Reagensglas mischte und dann erhitze.

**Kieselflußsaures Platinoxyd und wasserfreie Flußsäure.** Schließlich ließen wir auf den beim Eintrocknen des roten Sirups bleibenden Körper noch wasserfreie Flußsäure einwirken, in der Hoffnung, auf diesem Wege eine Entwässerung bezw. stärkere Fluorierung zu erreichen.

Im Fingertiegel wurde in der eingangs bei den Chloriden beschriebenen Weise auf das trockne Produkt Flußsäure kondensiert, 24 Stunden darauf belassen und dann durch einen Platin-Gooch-Tiegel abfiltriert.

Mit dem so behandelten Produkt gelang es in der Tat, nachdem es noch längere Zeit über geschmolzenem Kali im Exsiccator gestanden, beim Erhitzen wenigstens Silicium zu entzünden.

Um ein Bild von der Zusammensetzung des roten Produktes und dem Einfluß der wasserfreien Flußsäure auf dasselbe namentlich betreffs des Fluorgehaltes zu bekommen, analysierten wir sowohl das ursprüngliche Produkt (I) als auch ein nur einmal (II) und ein dreimal (III) in beschriebener Weise mit Flußsäure behandeltes.

	I	II	III
Angew. Subst.	0.4978 g	0.4513 g	0.5291 g
Gcf. Pt	0.2933 »	0.3005 »	0.3855 »
Si	0.0167 »	0.0085 »	0.0044 »
F	0.0585 »	0.0159 »	0.0056 »
$H_2O$	0.0935 »	0.0793 »	0.1293 »
O Diff.	0.0408 »	0.0471 »	0.0543 »

Es berechnet sich aus diesen Zahlen folgende molekulare Zusammensetzung der 3 Präparate:

- I.  $\text{Pt}(\text{SiF}_6) 0.32 + \text{PtO}_2 0.68 + \text{H}_2\text{O} 3.42 + \text{SiO}_2 0.07$ ,
- II.  $\text{Pt}(\text{SiF}_6) 0.09 + \text{PtO}_2 0.91 + \text{H}_2\text{O} 2.85 + \text{SiO}_2 0.10$ ,
- III.  $\text{Pt}(\text{SiF}_6) 0.029 + \text{PtO}_2 0.971 + \text{H}_2\text{O} 4.16 + \text{SiO}_2 0.06$ .

Danach ging also der Gehalt an Fluor in Form von Kieselfluorwasserstoffsäure durch die Behandlung mit wasserfreier Flußsäure (möglicherweise infolge des Alterns der Präparate während der Behandlung) zurück, anstatt anzusteigen. — Er war aber selbst im günstigsten Fall (I) viel zu gering, um zu noch weiteren Versuchen mit Kieselflußsäure ermutigen zu können.

#### Sonstige Versuche.

Ähnlich wie das Platintetrachlorid mit Alkalichloriden die Alkalosalze der Hexachlorplatinsäure liefert, konnte es bei Verwendung größerer Alkalifluorid-Konzentration auch ein fluorhaltiges Additionsprodukt geben. Leider war auch dies nicht der Fall.

Bei Zugabe einer konzentrierten Lösung von Kaliumfluorid zu einer solchen von Platintetrachlorid erhielten wir zwar einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich in Wasser leicht wieder auflöste, er enthielt aber kein Fluor. Vielmehr ergab die Analyse einer durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge befreiten Probe folgende Zahlen: Pt 41.73, Gesamt-Cl 36.73, KCl 31.73.

Diese Werte stimmen am besten zu einem Salz der Zusammensetzung  $\text{K}_2(\text{PtCl}_5\text{OH})$ , d. h. dem Kaliumsalz der Pentachlorhydroplatinsäure, für das sich berechnet: Pt 41.68, Gesamt-Cl 37.93, KCl 31.92.

Es neutralisiert also offenbar das Kaliumfluorid die in der Lösung neutralen Platintetrachlorids befindliche Pentachlor-hydroplatinsäure, während die schwächere Flußsäure frei wird; das gebildete Salz fällt unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen aus.

Daß ein Salz der Pentachlor-hydroplatinsäure entsteht und nicht ein solches der Tetrachlor-hydroplatinsäure findet seine Erklärung in dem Umstand, daß das wasserfreie Platintetrachlorid beim Auflösen in Wasser sehr schnell hydrolysiert wird, wobei ein Teil als Platinhydroxyd ausfällt, während der andere in Pentachlor-hydroplatinsäure überzugeben scheint. Wenn unsere Annahme richtig ist, so wäre mit diesen Versuchen wenigstens ein Weg gewiesen, der ein eingehenderes Studium der Pentachlor-hydroplatinsäure und ihrer Salze ermöglichte. Den Bemühungen Hittorfs<sup>1)</sup>, Jörgensens<sup>2)</sup> und Miolatis<sup>3)</sup> ist solches bisher nicht geglückt.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. **28**, 546. <sup>2)</sup> J. pr. [2] **16**, 345 [1877]. <sup>3)</sup> Z. a. Ch. **22**, 445 [1900].

Trotz der im Vorstehenden geschilderten Mißerfolge scheint uns der beschrittene Weg nicht ganz aussichtslos zu sein. Es könnte wohl gelingen, entweder eine noch stärkere und stärker komplexe Fluorwasserstoffsäure als die Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem Gold- bzw. Platinoxyd zu verbinden, oder aber schwer lösliche Platin- bzw. Goldsalze solcher komplexer Säuren aufzufinden. Wir denken hierbei vor allem an die Komplexsäuren der Pentafluoride des Phosphors, Arsens und Antimons, vielleicht auch der Hexafluoride des Molybdäns und Wolframs.

2. Über die Einwirkung von Fluor auf Osmium, Ruthenium, Iridium, Rhodium und Palladium (gemeinschaftlich mit F. Eisner<sup>1)</sup>).

Um die genannten Edelmetalle im Fluorstrom bis zur Rotglut erhitzen zu können, ohne die äußerst kostspieligen und höheren Temperaturen gegenüber sehr wenig widerstandsfähigen Flußspat-Röhren zu benötigen (Platin wird wenig oberhalb 300° von Fluor angegriffen), haben wir zunächst versucht, künstliche fluorfeste Fluoridmassen herzustellen, die sich zum Formen von Schiffchen, Röhren und der gleichen eignen und dabei auf Rotglut erhitzen lassen würden.

Fluorid-Schiffchen. Nach sehr viel vergeblichen Versuchen fanden wir eine, wenigstens zur Herstellung von Schiffchen geeignete Masse in einem rein gepulverten Gemisch von 7 Tln. Kryolith und 3 Tln. Lithiumfluorid. Dasselbe wurde mit Stärkekleister zu einer plastischen Masse eingestochen und zu Schiffchen verpreßt. Die Schiffchen wurden dann getrocknet und im Glasrohr bis zum Sintern erhitzt. Um die Temperatur möglichst genau regulieren zu können, geschah das Erhitzen von Hand aus mit einem Bunsen-Brenner.

In solche Schiffchen wurden je 0.5 g des Metalles in Form von Spänen eingewogen und der Einwirkung von Fluor in einem völlig trocknen Glasrohr ausgesetzt. Gleichzeitig wurde die Temperatur langsam gesteigert. Hierbei beobachteten wir Folgendes:

Osmium. Beim Erwärmen des Metalls auf ca. 300° trat unter Erglühen eine Reaktion ein, als deren Produkt sich an den kälteren Teilen des Glasrohres eine gelbe Substanz niederschlug, die sich nach kurzer Zeit unter Bildung einer tiefschwarzen Substanz mit dem Glase umsetzte; an den erhitzen Stellen färbte sich das Glasrohr sofort schwarz. Als wir die Dämpfe in einer durch flüssige Luft gekühlten, aufs sorgfältigste getrockneten Glasvorlage verdichteten, erhielten wir

<sup>1)</sup> Nach Versuchen aus dem Jahre 1908.

ein festes, weißgelb gefärbtes Kondensat, das wenig über Zimmer-temperatur zu einer gelben Flüssigkeit schmolz, sich dann aber alsbald mit dem Glase zu der erwähnten schwarzen Masse und Siliciumtetra-fluorid umsetzte.

Die Mengen, die unter den geschilderten Bedingungen von dem neuen Fluorid erhalten werden konnten, waren außerordentlich gering. Schließlich gelang es, davon etwa 0.1 g in der Vorlage zu sammeln und durch fraktionierte Destillation auch soweit zu reinigen, daß wir wenigstens eine vorläufige Analyse wagen konnten. Die Destillation führten wir in der gleichen Weise wie beim Wolfram- und Molybdän-hexaffluorid durch.

**Analyse.** Das Fluorid wurde aus dem es enthaltenden Glasrohr mit Natronlauge vorsichtig herausgespült, und die Lösung nach Zugabe von etwas Calciumchlorid-Lösung durch Eindampfen und gleichzeitiges Durchleiten von Kohlensäure derart zersetzt, daß ein Gemisch von Calciumfluorid, etwas Osmiumdioxid und Carbonaten zurückblieb; dieses wurde verglüht, wobei sich die Hauptmenge des Osmiums verflüchtigte, und mit Wasser ausgelugt. Der unlösliche Teil wurde auf einem Filter gesammelt, schärfer geäugt, um den Rest des Osmiumdioxids zu verflüchtigen und dann durch Auslaugen mit verdünnter Essigsäure auf Calciumfluorid verarbeitet, das gewogen wurde.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

0.0664 g Sbst.: 0.0573 g  $\text{CaF}_2$ , entsprechend 42.02 % F.

Da ein Osmiumhexaffluorid 37.4 % und ein Osmiumoctaffluorid 55.7 % F enthalten würden, hätte diese Zahl am ehesten auf ein Osmiumheptaaffluorid hingewiesen; es war aber mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche zu überwinden gewesen waren, ein sicherer Schluß in dieser Beziehung nicht möglich. Eine Osmiumbestimmung, die wir versuchten, führte mangels geeigneter Methoden<sup>1)</sup> nicht zum Ziel und wurde deshalb aufgegeben.

**Ruthenium<sup>2)</sup>.** Die Erscheinungen bei der Fluorierung dieses Metalles und die Eigenschaften des sich bildenden Fluorids waren fast genau dieselben wie beim Osmium, nur war das sich bildende Fluorid ganz wesentlich weniger beständig als das Osmiumfluorid und konnte deshalb auch nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewonnen werden.

Mit Rücksicht auf das Ergebnis der folgenden Arbeit, in der wir eben mit Rücksicht auf die geringere Beständigkeit des Ruthenium-fluorids zunächst die Bearbeitung des Osmiumfluorids in Angriff ge-

<sup>1)</sup> Die Arbeit: Ruff und Bornemann, Z. a. Ch., lag 1908 noch nicht vor.

<sup>2)</sup> S. auch Moissan, l. c.

nommen haben, erscheint es uns als überaus wahrscheinlich, daß das bei der Fluorierung des Rutheniums sich bildende leicht flüchtige, in flüssiger Form gelblich gefärbte Fluorid ein Rutheniumoctafluorid ist.

Iridium<sup>1</sup>). Das Iridium reagiert mit Fluor erst bei dunkler Rotglut; unter Aufglühen bildet es ein flüchtiges Fluorid, das in Form eines schweren weißen Dampfes durch das Glasrohr abzieht, schwarze Partikelchen eine kurze Strecke weit mit sich reißend.

Eines der gegen elementares Fluor beständigsten Platinmetalle ist das Rhodium. Es wird selbst bei Rotglut nur wenig angegriffen; wohl erscheint langsam eine geringfügige Schwärzung des Schiffchens und Glases in der Umgebung der Späne und verrät die Bildung eines flüchtigen bei Rotglut wenig beständigen Fluorids, aber ein Aufglühen des Metalls oder die Bildung größerer Fluoridmengen haben wir nicht erreicht. Das Metall zeigte nach dem Versuch Kupferfarbe.

Palladium<sup>2</sup>). Auch bei diesem Metall tritt eine langsame Reaktion erst bei Rotglut ein. Es bedeckt sich mit einer gelbbraunen krystallinen Kruste, die dem Platintetrafluorid außerordentlich ähnlich ist, und darum auch wohl nichts anderes denn Palladium-tetrafluorid sein dürfte; ein flüchtiges Fluorid bildet sich nicht.

Der Umstand, daß von all diesen noch unbekannten Fluoriden bei Aufwendung größerer Mittel, vor allem bei Verwendung von Platingeräten, dasjenige des Osmiums die geringsten Schwierigkeiten der Darstellung versprach, veranlaßte uns, dessen Untersuchung zunächst aufzunehmen. In der Hoffnung, die Ausbeute verbessern und ein vom elementaren Fluor unabhängiges Verfahren finden zu können, haben wir daraufhin erst die Darstellung der nur wenig bekannten Osmiumchloride in Angriff genommen und uns im Zusammenhang damit bemüht, die analytischen Methoden zur Bestimmung des Osmiums neben Halogenen auf eine einwandfreiere Grundlage zu stellen. Wir haben hierüber schon vor 4 Jahren berichtet<sup>3</sup>). Es gelang uns zwar, Verfahren zur Darstellung des Osmiumtetrachlorids, Osmium-trichlorids und Osmiumdichlorids zu finden, aber sie erwiesen sich als zu schwierig, als daß wir an deren Verwertung für die Herstellung der Fluoride hätten denken können. So griffen wir denn auf die Umsetzung elementaren Fluors mit Osmium zurück und erzielten (gemeinschaftlich mit F. W. Tschirch) auf solche Weise denn auch schließlich die in der nachstehenden Arbeit beschriebenen Erfolge.

<sup>1</sup>) S. auch Moissan, l. c.      <sup>2</sup>) S. auch Moissan, l. c.

<sup>3</sup>) Ruff und Bornemann, Z. a. Ch. 65, 429 [1910].

### Zusammenfassung.

Eine Darstellung von Fluor auf chemischem Wege wäre möglich, wenn es gelänge, die Fluoride der Edelmetalle ohne Verwendung von elementarem Fluor zu gewinnen.

Versuche, Gold- und Platinchlorid durch Umsetzung mit wasserfreier Flußsäure oder geschmolzenem Kaliumbifluorid in Fluoride zu verwandeln, waren ohne Erfolg. Es zeigte sich weiter, daß das »kieselflußspatsaure Platinoxyd« von Berzelius seinen Namen zu Unrecht führt; denn selbst sehr stark kieselflußsaure Lösungen von Platindioxyd erwiesen sich als weitgehend hydrolysiert und hinterließen, selbst beim vorsichtigen Eindunsten, Platindioxydhydrat, das nur geringe Mengen Platinsilicofluorid enthielt.

Bei Zugabe einer Kaliumfluorid-Lösung zu einer solchen von Platin-tetrachlorid wurde ein Niederschlag erhalten, der der Analyse zufolge das Kaliumsalz einer Pentachlor-hydroplatinsäure war.

Um einige Anhaltspunkte für die Darstellung und Eigenschaften der noch unbekannten Fluoride des Osmiums, Rutheniums, Iridiums, Rhodiums und Palladiums zu gewinnen, wurde die Reaktion dieser Metalle mit elementarem Fluor studiert.

---

### 110. Otto Ruff und Friedrich Wilhelm Tschirch: Über die Fluoride des Osmiums.

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1913.)

So einfach nach den in der vorausgehenden Arbeit geschilderten Vorversuchen die Darstellung des bei der Einwirkung von Fluor auf Osmium sich bildenden Osmiumfluorids schien, so große Schwierigkeiten ergaben sich, als es sich darum handelte, dieses Fluorid in solchen Mengen und in solcher Reinheit zu gewinnen, daß dessen Analyse und Untersuchung möglich wurde.

Die Arbeit ist uns durch die Unterstützung der Akademie der Wissenschaften, der wir hierfür unseren besten Dank aussprechen, erheblich erleichtert worden.

Die Schwierigkeiten waren begründet: in der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien, des Osmiums und des Fluors, dessen Darstellung immer eine überaus mühsame Arbeit bleiben wird; in dem Umstand, daß bei der geschilderten Fluorierung nicht ein Fluorid allein, sondern deren zwei, unter Umständen sogar deren drei neben einander entstehen; in der Empfindlichkeit der Fluoride gegen Feuchtigkeit,