

Eisessig, und werden von Benzol bereits bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

0.1420 g Sbst.: 0.3393 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 65.12, H 3.88.

Gef. » 65.17, » 4.16.

Genf, Januar 1905, Universitätslaboratorium.

#### 114. Otto Ruff und Fritz Eisner: Ueber das Wolframhexafluorid.

[Mittheilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 30. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Zu den uns zur Zeit noch unbekanntem einfachen Metallfluoriden gehören vor allem diejenigen des Wolframs und Molybdäns. Wir sind schon seit längerer Zeit bemüht, unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht zu vervollständigen, und nunmehr in der Lage, zunächst über die Darstellung und die Eigenschaften des Wolframhexafluorids einige Mittheilungen machen zu können.

Schon Berzelius<sup>1)</sup> versuchte, dieses Wolframfluorid darzustellen. Er löste Wolframsäure in wässriger Flusssäure und erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche sich bei sehr gelinder Wärme zu einer gelben Masse eintrocknen liess, bei stärkerem Erhitzen aber unter Abgabe eines Theiles ihrer Flusssäure sich grünlich färbte, erhärtete und zersprang. Späterhin beschäftigten sich mit ähnlichen Versuchen Riche<sup>2)</sup>, Marignac<sup>3)</sup> und Moissan<sup>4)</sup>. Der erste dieser drei französischen Forscher fand, dass das aus der Lösung von Wolframsäure in Flusssäure erhaltene Product noch Wasser enthält. Marignac untersuchte die schon von Berzelius beschriebenen Wolframoxyfluorid-Fluormetalle, und Moissan studirte die Einwirkung von elementarem Fluor auf metallisches Wolfram, wobei er das Auftreten einer flüchtigen Wolframverbindung beobachtete. Ein wohldefiniertes Wolframfluorid hat keiner dieser Forscher isolirt.

Frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass man in vielen Fällen zu solchen Fluoriden kommt, wenn man wasserfreie Flusssäure auf die wasserfreien Metallchloride einwirken lässt. Dieses Verfahren führte auch hier zum Ziel.

Als Ausgangsmaterial diente uns das Wolframhexachlorid. Die Schwierigkeiten bei dessen Darstellung aus Chlor und metallischem

<sup>1)</sup> Poggendorf's Ann. 4, 147.

<sup>2)</sup> Annales de chimie et de physique 50, 41.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 55, 889. <sup>4)</sup> Moissan, Der elektrische Ofen, S. 215.

Wolfram hat Roscoe<sup>1)</sup> ausführlich geschildert; wir haben deshalb, um ein von Oxychlorid möglichst freies Material zu erhalten, an das zur Darstellung verwendete Glasrohr eine Reihe von kugelförmigen Erweiterungen angeschmolzen, welche es uns ermöglichten, die Oxychloride und oxychloridhaltigen Fractionen von dem reinen Hexachlorid zu trennen. — Die wasserfreie Flußsäure bereiteten wir durch Erhitzen von absolut trockenem Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff in einer Platinretorte.

Für die ersten Versuche verwendeten wir einen Fingertiegel aus Platin, der durch einen doppelt durchbohrten Bleistopfen verschlossen war; durch dessen eine Bohrung ging ein knieförmig gebogenes Kupferrohr, welches zur Zuführung von Flußsäure diente und bis auf den Boden des Tiegels reichte. Die zweite Bohrung stand vermittels eines Kupferrohrs mit einem kupfernen Chlorcalciumrohr in Verbindung, welches dazu diente, die Luftfeuchtigkeit von dem im Tiegel befindlichen Wolframhexachlorid fernzuhalten und gleichzeitig etwa gebildeten Gasen den Austritt zu gestatten. In dem auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Tiegel wurden über dem Wolframhexachlorid einige Cubikcentimeter wasserfreier Flußsäure condensirt. Das Auftreten eines Gases war hierbei nicht zu beobachten. Darauf wurde das Eintrittsrohr geschlossen, und der Apparat aus der Kältemischung herausgenommen. Beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur dunsteten allmählich Salzsäure und Flußsäure ab, und in den austretenden Gasen liessen sich gleichzeitig Spuren einer Wolframverbindung nachweisen. Beim Auseinandernehmen des Apparates zeigte sich, dass der Tiegel vollständig leer war, das Wolfram also mit den Flußsäure- und Salzsäure-Dämpfen weggegangen war, und thatsächlich fand sich auch der grössere Theil desselben in dem vorgelegten Chlorcalciumrohr in Form von gelben bis blaugelben, Wolfram und Flußsäure enthaltenden Massen wieder vor. Das Wolframhexachlorid war also mit der wasserfreien Flußsäure in Reaction getreten, und das Reactionsproduct war ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Stoff.

Für die weiteren Versuche diente eine mit Kupfer ausgelegte, starkwandige, eiserne Bombe, ähnlich der, die früher von Ruff und Thiel<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Die Bombe wurde mit 8 g Wolframhexachlorid beschickt und in einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung auf  $-70^{\circ}$  abgekühlt; dann wurden 12 g wasserfreier Flußsäure eindestillirt, die in der Bombe noch vorhandene Luft durch Kohlensäure verdrängt; die Bombe verschlossen und die Kältemischung entfernt. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kühlten wir die Bombe wieder auf  $-70^{\circ}$  ab und öffneten sie alsdann. Es ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 162, 351.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 551 [1904].

wich sofort eine erhebliche Menge Salzsäuregas zusammen mit wenig Flusssäure und der neuen Wolframverbindung. Die Gegenwart der Letzteren liess sich leicht erkennen, da eine blanke Silbermünze, in den Dampf gehalten, sich sofort mit einem blauen Beschlag von der Farbe der niederen Wolframoxyde bedeckte. Um die Flusssäure zurückzuhalten, wurde der Bombe eine etwa 30 cm lange,  $1\frac{1}{2}$  cm weite, mit Natriumfluorid gefüllte Kupferröhre vorgeschaltet; die aus dieser entweichende Wolframverbindung wurde in einem in einer Kältemischung von  $-70^{\circ}$  befindlichen Glasapparat condensirt. Gleichzeitig leiteten wir durch die Bombe selbst einen Kohlensäurestrom, der die Gase in die Vorlage übertreiben sollte. Leider condensirten sich in der Vorlage nur sehr geringe Mengen der erwarteten Wolframverbindung neben etwas Salzsäure. Die Hauptmenge der Wolframverbindung war in der Natriumfluoridröhre geblieben und hatte mit den Natriumfluoriden eine beständige Doppelverbindung gebildet; denn sie liess sich durch Erhitzen aus dieser nicht mehr in Freiheit setzen. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen, das Natriumfluorid durch andere Fluoride zu ersetzen<sup>1)</sup>, gelangten wir schliesslich zum Ziele, indem wir statt eines Fluorides das flüssige Titan-tetrachlorid verwendeten, mit welchem sorgfältig gereinigte Coksstückchen getränkt wurden, die statt des Natriumfluorides in der vorgelegten Kupferröhre Verwendung fanden. Die Flusssäure reagirt, wie bereits früher gezeigt wurde, äusserst heftig mit Titan-tetrachlorid unter Bildung von Titan-tetrafluorid, während die flüchtige Wolframverbindung auf dasselbe anscheinend ohne Einwirkung ist. Im übrigen behielten wir die oben beschriebene Versuchsanordnung bei; zur völligen Entleerung der Bombe von der specifisch sehr schweren, gasförmigen Wolframverbindung erwies es sich jedoch als nothwendig, diese gegen Schluss der Operation umzukehren. So gelang es uns, in der auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Glasvorlage, ein Sublimat zu sammeln<sup>2)</sup>, welches unter Atmosphärendruck einige

1) Eine derartige Trennung der beiden Verbindungen erwies sich als nöthig, da es sich zeigte, dass ihre Siedepunkte zu nahe beisammen lagen, als dass sie durch Destillation hätten getrennt werden können.

2) Die Ausbeute an Wolframhexafluorid erreichte auch so nur ca. 20 pCt. der Theorie. Die Gründe hierfür sind einerseits in der Verwendung einer Kupferbombe zu suchen, welche gegen Wolframhexafluorid und Flusssäure wenig widerstandsfähig ist und zur Bildung grosser Mengen niederer, blauer Wolframverbindungen Veranlassung giebt. Andererseits ist auch die zur Condensation des Wolframhexafluorides in der Glasvorlage gewählte Temperatur von  $-70^{\circ}$  noch zu hoch, da mit den abziehenden Kohlensäure- und Salzsäure-Gasen stets auch Wolframhexafluorid weggeht. Trotzdem ist es zur Zeit nicht möglich, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, da anderenfalls die Trennung des Wolframhexafluorids von der Salzsäure Schwierigkeiten macht.

Grade über 0°, ohne zu schmelzen, verdampfte. Aber offenbar griff die gasförmige Substanz das Glas in kurzer Zeit erheblich an; denn schon nach wenigen Augenblicken hatte sich trotz der erhöhten Temperatur das zunächst gebildete Gas zu einer Flüssigkeit condensirt, die sich erst bei erheblich höherer Temperatur von neuem und auch dann nur theilweise vergasen liess; dafür enthielt nun der Kolben auch Siliciumtetrafluorid. Um auch diese Schwierigkeit zu umgehen, haben wir die Glasvorlage im Innern sorgfältig paraffinirt, und nun war es möglich, das bei erneuten Versuchen gesammelte Gas rein darzustellen, zu analysiren und auf seine Eigenschaften und Dampfdichte hin zu untersuchen. Es erwies sich als Wolframhexafluorid, war also nach der Gleichung  $WO_3 + 6HF = WF_6 + 6HCl$  entstanden.

Das in der paraffinirten Glasvorlage befindliche feste Sublimat enthielt zunächst noch geringe Mengen Salzsäure, ferner geringe Mengen einer nicht mehr flüchtigen Wolframverbindung. Um das Wolframhexafluorid von beiden Verunreinigungen zu befreien, haben wir den die Substanz enthaltenden Kolben bei  $-70^\circ$  völlig evacuirt; dann wurde das Gas in der von dem Einen von uns früher schon beschriebenen Weise<sup>1)</sup> bei  $-20^\circ$  in einen paraffinirten Dampfdichtekolben überdestillirt. In diesem befand sich nun das reine Gas. Der verschlossene Dampfdichtekolben wurde gewogen, und darnach das in ihm enthaltene Gas mit Natronlauge absorhirt.

Die Wolframsäure wurde nach Berzelius<sup>2)</sup> aus neutralisirter Lösung durch Mercuronitrat gefällt und als Wolframsäure gewogen. Das Fluor bestimmten wir als Siliciumtetrafluorid nach Fresenius<sup>3)</sup> unter Berücksichtigung (er von Daniel<sup>4)</sup> empfohlenen Verbesserungen. Die neutralisirte Lösung des Wolframhexafluorids wurde mit Kalkmilch zur Trockne verdampft und geglüht; im Rückstand blieb neben Calciumoxyd ein Gemisch von Calciumwolframat und Calciumfluorid. Dieses wurde mit Essigsäure ausgelaugt und nochmals geglüht. 0.1—0.2 g des so gewonnenen Fluoridgemisches wurden mit der zehnfachen Menge staubfein gepulverten Bergkrystalls innig gemischt und mit reiner concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt. Das für die Zersetzung dienende Gefäß bestand aus einem Glaskolben mit eingeschmolzenem, bis auf den Boden reichenden Zuleitungsrohr für die während der Operation durch den Apparat hindurchstreichende Luft. Ein seitlicher Ansatz war durch einen Schliff mit einem ungefähr 50 cm langen, aufrechten Rohr verbunden, das in einen mit etwas Schwefelsäure beschickten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 53 [1905]. Da das Wolframhexafluorid sowohl mit Glas als auch mit Quecksilber reagirt, so ist zwischen den Quecksilber-Luftpumpen und Apparatur noch eine durch flüssige Luft gekühlte Vorlage einzuschalten.

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrb. der analyt. Chem., 197.

<sup>3)</sup> Fresenius, Quant. chem. Analyse, I 435.

<sup>4)</sup> Daniel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 257.

Kolben von ca. 150 ccm Inhalt hineinmündete. Während sich die Schwefelsäuredämpfe in Rohr und Kolben verdichteten, entwich das Siliciumtetrafluorid durch ein zweites Rohr wieder aus dem Kolben und gelangte durch eine U-Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium in die Absorptionsröhren, welche nach Fresenius' Angaben beschickt waren. Zur Prüfung des Apparates wurden mit frisch dargestelltem Calciumfluorid einige Probeanalysen ausgeführt, die folgende Resultate ergaben:

0.1612 g  $\text{CaF}_2$ : 0.1060 g  $\text{SiF}_4$ . — 0.1553 g  $\text{CaF}_2$ : 0.1026 g  $\text{SiF}_4$ .  
 $\text{CaF}_2$ . Ber. F 48.72. Gef. F 48.02, 48.28.

Für die Zusammensetzung unseres Gases ermittelten wir darauf folgende Werthe:

0.93708 g Sbst.: 0.7230 g  $\text{WO}_3$ , 0.7295 g  $\text{WO}_3$ , 0.4893 g  $\text{SiF}_4$ .  
 $\text{WF}_6$ . Ber. W 61.74, F 38.26.  
 Gef. » 61.19, 61.73, » 38.15.

Die Bestimmung der Dampfdichte unseres Gases geschah gleichfalls in dem oben erwähnten paraffinirten Kolben und zwar in der früher schon beschriebenen Weise<sup>1)</sup>. Versucht man in gewöhnlichen Glasgefässen zu arbeiten, so ist es selbst bei 0° unmöglich, einen constanten Gasdruck im Dampfdichtekolben zu erreichen, da das Gas in dem Maasse, als es eindestillirte, sich mit dem Glase auch sofort wieder zersetzte unter Bildung einer flüssigen Fluorverbindung von erheblich geringerem Dampfdruck. Leider erwies sich auch Paraffin nicht als völlig widerstandsfähig gegen unser Gas, doch liess sich bei schnellem Arbeiten ein constanter Gasdruck während einiger Minuten aufrecht erhalten. Die Bestimmung ergab ein dem theoretischen Molekulargewicht 298 sehr nahen Werth, nämlich 286.6.

Gewicht des Gases: 0.3485 g.

Volumen des Kolbens: 60.34 ccm.

Druck bei 0°: 343 mm Quecksilber.

Barometerstand auf 0° reducirt: 762.2 mm Quecksilber.

Die zur Dampfdichte verwendete Substanz ergab bei der Analyse für 0.3485 g Gas: 0.2685  $\text{WO}_3$ .

$\text{WF}_6$ . Ber. W 61.74. Gef. W 61.10.

Das Wolframhexafluorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, etwa 10 Mal so schwer als Luft und somit das schwerste bisher bekannte Gas, sodass z. B. Kohlensäure beim Durchstreichen durch das Wolframhexafluorid nur Spuren dieses Gases mitzunehmen im Stande ist. Bei  $-20^\circ$  und Drucken von ca. einer halben Atmosphäre vergast es, ohne vorher zu schmelzen, und dasselbe scheint auch der Fall zu sein, wenn es beim Druck einer Atmosphäre einige Grade oberhalb 0° verdampft. Genauere Daten

<sup>1)</sup> loc. cit.

hierüber anzugeben, sind wir zur Zeit noch nicht im Stande, da das vergaste Wolframhexafluorid das Glas sofort angreift, und der Paraffinüberzug eine genaue Beobachtung verhindert, ausserdem aber auch schon beim Abkühlen auf  $-70^{\circ}$  leicht rissig wird und daher für länger dauernde Beobachtungen nur unvollkommenen Schutz gewährt. Dabei bilden sich neben Siliciumtetrafluorid wahrscheinlich Oxyfluoride des Wolframs, die auf den Dampfdruck des Wolframhexafluorids natürlich von grösstem Einfluss sind, ähnlich wie dies Berzelius auch am Wolframhexachlorid beobachtet hatte, schon wenn es mit den geringsten Spuren von Wolframoxychloriden verunreinigt war. Das Gas raucht stark an der Luft unter Bildung bläulich-weisser Nebel. Von Alkalien wird es leicht und vollständig absorbiert und bildet mit Alkalifluoriden Doppelverbindungen. Mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung des gelben Wolframsäurehydrats.

Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Blei, Antimon, Quecksilber und Kupfer, greifen das Gas, besonders wenn es noch geringe Mengen Flusssäure enthält, rasch an und bedecken sich mit einem blauen bis grauen Ueberzug von Wolframverbindungen.

Die weitere Untersuchung des Wolframhexafluorids gedenken wir in Platingefässen fortzusetzen und zu vervollständigen, da das Arbeiten in Kupfer- und Glas-Gefässen zu viele Verluste an Gas mit sich bringt und eine exacte Untersuchung fast unmöglich macht.

Das »Molybdänpentachlorid« verhält sich wasserfreier Flusssäure gegenüber ähnlich wie das Wolframhexachlorid. Es bildet sich ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Fluorid, welches zugleich mit Salzsäure entweicht. Die Eigenschaften dieses Fluorids erinnern an diejenigen des Wolframhexafluorids: doch begegnet man bei dessen Reindarstellung in Kupfer- und Glas-Gefässen noch erheblich grösseren Schwierigkeiten, als dies beim Wolframhexachlorid schon der Fall war.

#### 115. M. Dittrich und H. Bollenbach: Ueber die Einwirkung von Persulfaten auf Halogenide.

(Eingegangen am 25. Januar 1905.)

Bei der Einwirkung von Persulfat in saurer Lösung auf organische Halogenverbindungen, z. B. auf Chloralhydrat, waren, wie bereits früher<sup>1)</sup> erwähnt, anfänglich für die Halogene zu niedrige Zahlen erhalten worden; der Grund lag darin, dass das entstehende Halogensilber zum Theil höher oxydirt wird und in leicht lösliche Halogen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3385—3387 [1903].