

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 11.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

4. November.

Otto Ruff: Vom Fluor und seinen Verbindungen.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf der auswärtigen Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 20. September 1936 anlässlich der 94. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden; eingegangen am 16. September 1936.]

In den letzten Jahren haben M. A. Damiens über den anorganischen¹⁾ und Fred Swarts über den organischen Teil²⁾ der Fluorchemie zusammenfassend in so ausgezeichneter Weise berichtet, daß ich mich auf die Wiedergabe einer Auswahl eigener Erlebnisse beschränken kann. Ich werde versuchen, sie durch Vorführungen, wenigstens in Stichproben, zu beleben, und ihnen damit zugleich einige der Arbeitsformen meines Laboratoriums zeigen.

Vor 34 Jahren war es, daß mich eine analytische Arbeit über die Trennungsmöglichkeit von SiO_2 und TiO_2 durch Abrauchen ihrer Mischung mit $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ — zur Darstellung und Untersuchung von reinem TiF_4 veranlaßt und damit der Fluorchemie zugeführt hat³⁾. Henri Moissan hatte sein Verfahren der Gewinnung von Fluor durch die Elektrolyse einer kaliumfluorid-haltigen, wasserfreien Flußsäure benutzt, um in einer großen Reihe von Umsetzungen die außerordentliche Reaktionsfähigkeit dieses Elements zu kennzeichnen. Das Verfahren war mühsam und kostspielig. Verhältnismäßig kleine Mengen Fluor standen jeweils zur Verfügung. Moissan war deshalb auch nur einer beschränkten Zahl von Reaktionen so weit nachgegangen, daß deren Verlauf und Produkte gesichert schienen. Mein Bemühen galt darum zunächst der Entwicklung ergiebigerer Verfahren zur Darstellung von Fluoriden, vor allem für die an der Grenze der Metalle und Metalloide gelegenen Elemente. Es fand sich ein solches in der Umsetzung von flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff mit den Chloriden dieser Elemente. Wir gewannen in größeren Mengen alsbald das TiF_4 , SbF_5 und SnF_4 , welche aus wasserhaltiger Säure nicht erhalten werden können. Es sind Verbindungen, in denen bei Inanspruchnahme aller Valenzelektronen der polare Unterschied⁴⁾ von Zentralatom und Fluoratom zur Bildung

1) M. A. Damiens, Bull. Soc. chim. France [5] **8**, 1 [1936]. Literaturhinweise gebe ich im folgenden nur da, wo es mir im Zusammenhang mit meinen Ausführungen zweckmäßig erscheint, daß Mitarbeiter am Fluor die Originalarbeiten einsehen.

2) F. Swarts, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1533 [1924].

3) B. **36**, 1777 [1903], **37**, 673 [1904].

4) Definiert durch die Elektronen-Affinität bzw. die Ionisierungs-Spannung der verbundenen Elemente.

eines reinen Ionengitters nicht ausreicht, und das Radienverhältnis der Ionen in den Molekülen eine Abschirmung dieser bis zur Bildung von Gas-molekülen bei Zimmertemperatur nicht gestattet.

Die Zusammenhänge zwischen polarem Aufbau, Radienverhältnissen, Neigung zur Komplexbildung, Reaktionsfähigkeit und Flüchtigkeit⁶⁾ sind bei den an Fluor gesättigten Fluoriden der 4—7. Gruppen des periodischen Systems nur an einzelnen Beispielen in roher Form festgestellt. Sie sauberer herauszuarbeiten, wird eine der Aufgaben der nächsten Zukunft sein. Während z. B. das CF_4 , NF_3 und SF_6 praktisch vollkommen abgeschirmte, unpolare Moleküle bilden, finden wir bereits beim SiF_4 , PF_5 und MoF_6 die Möglichkeit, Salzfluoride anzubauen; das AsF_5 bildet außerdem mit Molekülen wie dem NOF feste Komplexe und das SbF_5 lagert dazu noch Elemente wie Jod, Brom und Schwefel koordinativ an. Mit zunehmendem Atomgewicht steigert sich innerhalb jeder Vertikalgruppe des periodischen Systems bei gleicher Valenzbetätigung die Polarität der Elektronenhülle, bis die Neigung zur Bildung eines Ionengitters in der niedrigeren Wertigkeitsstufe diejenige zur Bildung der höheren im Molekülgitter überwiegt. So ist das stärker polare SbF_5 in der Lage, das AsF_5 aus seinem Komplex mit NOF zu verdrängen, und das BiF_5 -Molekül dem BiF_3 -Gitter gegenüber so unbeständig, daß es nur in Verbindung mit KF als komplexes Salz $\text{K}(\text{BiOF}_4)$ erhalten werden konnte⁷⁾. Die enge Verbindung der „innermolekularen und zwischenmolekularen Kräfte“ wird in diesen Fluorid-Reihen erkennbar.

Die große Reaktionsfähigkeit des SbF_5 , die leichte Austauschbarkeit seines 4. und 5. Fluor-Atoms, ihre Abgabe unter Bildung von SbF_3 sind durch die Arbeiten von Swarts und mancherlei Beobachtungen auch von unserer Seite zu bekannt, als daß ich auf sie näher einzugehen brauchte. Aus der Fülle von Reaktionsmöglichkeiten greife ich zur Demonstration nur eine heraus: die Umsetzung des SbF_5 mit WCl_6 zu WF_6 (Vorführung).

Bei der Darstellung des für diese Versuche nötigen SbF_5 haben wir uns wieder überzeugt, daß es sich in größeren Mengen vorteilhafter aus $\text{SbCl}_5 + 5 \text{HF}$ als aus Sb oder $\text{SbF}_3 + \text{F}_2$ gewinnen läßt. Die Absorptionsgeschwindigkeit des Fluors durch die SbF_3 - SbF_5 -Schmelzen ist auch bei höheren Temperaturen zu klein.

Vorführung: SbF_5 wird gezeigt. Das aus WCl_6 und SbF_5 entwickelte WF_6 -Gas wird als blaues W_2O_6 auf Filtrierpapier niedergeschlagen, das mit einer $\text{KJ-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung getränkt ist.

In ähnlicher Weise wird das AsF_5 aus $\text{SbF}_5 + \text{Br}_2 + \text{AsF}_3$ erhalten.

Um bei den eben erwähnten Arbeiten wasserfreien Fluorwasserstoff billiger und bequemer zu bekommen als nach dem alten Verfahren von Gore — durch Erhitzen von trockenem KF.HF —, haben wir auch die Umsetzung von CaF_2 und H_2SO_4 eingehender untersucht und festgestellt, daß selbst 100-proz. H_2SO_4 noch wasserhaltige Flußsäure liefert, ein größerer Zusatz von Anhydrid aber die Bildung von Fluorsulfonsäure veranlaßt. Die Herstellung reiner Fluorsulfonsäure aus Flußspat und rauchender Schwefelsäure gelang alsbald⁸⁾. — Die Herstellung ist so bequem, daß man die Säure

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **207**, 46 [1932].

⁶⁾ B. **52**, 1223 [1919]. Die Ausdrucksformen der Arbeit sind natürlich veraltet; ihr sachlicher Inhalt hat auch heute noch Geltung.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **57**, 220 [1908].

⁸⁾ O. Ruff u. H. J. Braun, B. **47**, 646, 652 [1914].

für präparative Zwecke viel mehr als bisher benutzen sollte. Ihre Beständigkeit ist der Chlorsulfonsäure gegenüber bemerkenswert groß; selbst bei 900° erfährt sie noch keine Zersetzung.

Die Fraktionierung des rohen Fluorwasserstoffs führt zu reinem HF. (A. Henglein und F. W. Stauf haben den Wassergehalt der Rohsäure durch Einleiten von Fluor beseitigt.) Für Laboratoriumszwecke haben wir bei der Darstellung von reinem HF trotzdem stets dem Gore-Verfahren den Vorzug gegeben. Die Aufbewahrung des HF kann in Silber-, Kupfer- oder Stahlflaschen geschehen (Vorführung).

Der Fluorwasserstoff gehört zu den interessantesten Stoffen der Fluorchemie⁹⁾. Es ist von den verschiedensten Seiten viel Arbeit auf dessen Studium verwendet worden, bis z. B. einwandfrei feststand, daß er in wäßriger Lösung neben dem F⁻ das komplexe Ion (HF₂)⁻ bildet¹⁰⁾ und daß er in Gasform in mehreren polymeren Formen (z. B. H₂F₆) erscheint¹¹⁾; vielleicht handelt es sich gar nicht um solche, sondern um die Bildung von Molekülschwärmen. Auch das Verhalten des Fluorwasserstoffs als Lösungsmittel für die verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen bietet Besonderes. Die Beobachtung einer Leitfähigkeit der HF-Lösungen von ausgesprochenen Nichtelektrolyten führte Fredenhagen¹²⁾ zu dem Schluß, daß es die Tendenz zur Bildung von Fluor-Ion ist, welche den Lösungsvorgang veranlaßt, und daß dieselbe Tendenz die Zusammensetzung des Kations bestimmt. Auch die Ermittlung der Bildungswärme des HF-Moleküls machte viele Mühe, bis sie mit 64.5 kcal einigermaßen sicher stand¹³⁾. Nach der Kenntnis der Größe dieser Bildungswärme wurde die bevorzugte Bildung von HF bei allen Umsetzungen der wasserstoff-haltigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Fluor verständlich; denn die Bildung einer C—F-Bindung im CF₄ verlangt im Mittel nur etwa 46 kcal¹⁴⁾.

Mit Hilfe des wasserfreien HF und der eingangs genannten Fluoride gewannen wir in den Jahren 1904—1909 auch das SiHF₆, NOF, AsF₆, MoF₆, WF₆, die Fluoride des Vanadins, Niobs, Tantals und einiger anderer. In der Mehrzahl der Fälle mußten wir uns mit der qualitativen Untersuchung der Reaktionen der neuen Stoffe begnügen; die quantitative steht zumeist auch heute noch aus. Eine Fülle von wissenschaftlicher Arbeit, oft genug von technischem Interesse, bleibt hier zu leisten. Beispielsweise verdiente allein schon das Reaktionsvermögen dieser Fluoride mit den verschiedensten organischen Stoffen unter Verwendung von Eisen- oder Kupfergefäßen ein gründlicheres Studium.

Fluorwasserstoff findet schon heute auch bei der Gewinnung von Fluoriden des Kohlenstoffs ausgedehnte Verwendung. So lassen sich viele acyclische Verbindungen, die ein oder mehrere Halogenatome außer oder neben Fluor enthalten, wie CCl₄, C₂Cl₆, C₂Cl₃F₃, CH₃.COCl, mit trockenem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie SbCl₅, PCl₅, A-Kohle mit CuCl, Al₂O₃,

⁹⁾ Zusammenfassung der diesbezügl. Literatur s. O. Kausch, Flußsäure, Kieselflußsäure und deren Metallsalze (Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1936).

¹⁰⁾ Pick, Nernst-Festschrift, 1912, 346.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2183 [1924].

¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. **37**, 684 [1931].

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 65 [1932].

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **217**, 1 [1934].

mit VCl_4 imprägniert, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken fluorieren¹⁶⁾. Bei manchen cyclischen Verbindungen wie z. B. $C_6H_5 \cdot COCl$ bedarf es dazu nicht einmal eines Katalysators. Als Gefäßmaterialien für die Reaktionsgemische finden korrosionsfeste Cr-Ni-Stahl-Legierungen, Monel-Metall und Kupfer Verwendung.

Als Moissan, dem persönlich näher zu kommen, ich leider keine Gelegenheit hatte, viel zu früh für seine Mitwelt gestorben war, ergab es sich von selbst, daß ich auch das Fluor zum Studium der noch unbekanntten Fluorwelt und zur Vervollständigung unserer Kenntnis von den binären Fluoriden benutzte. Ich brauche nur auf Tabelle 1 zu verweisen, in der die in unserem Laboratorium erstmalig rein hergestellten, vor allem binären Fluoride (mit ihren Siedepunkten bei 760 mm) fett gedruckt, die von uns nur eingehender studierten kursiv und die nur des Zusammenhangs wegen auf bestimmte Eigenschaften (z. B. die Flüchtigkeit) hin untersuchten Fluoride normal gedruckt sind, um zu beweisen, wie gerechtfertigt die Erweiterung des Mühens um den Ausbau der Fluorchemie gewesen ist.

Tabelle 1.

Die hergestellten oder untersuchten Fluoride und ihre Siedetemperaturen (Sdp.₇₆₀).

I. Gruppe.

LiF (1676); NaF (1705); KF (1500); RbF (1410); CsF (1250); CuF_2 (Rotglut); AgF (~ 1150); AgF_2 (zers.); AuF_3 (zers.).

II. Gruppe.

BeF_2 (—); MgF_2 (2260); CaF_2 (2500); SrF_2 (2460); BaF_2 (2260); ZnF_2 (1500); CdF_2 (1748); HgF_2 (~ 650); HgF (—).

III. Gruppe.

BF_3 (—102); AlF_3 (subl. 1260).

IV. Gruppe.

CF_4 (—127.8); C_2F_4 (—78.1); C_2F_6 (—76.3); $(CF)_x$ (zers.); $C_2F_4Br_2$ (47.6); COF_2 (—83.1); außerdem $CClF_3$, $CBrF_3$, CJF_3 , CHF_3 , CHJ_2F , $CHJF_2$, $(CNF)_x$, CF_3NF_2 , $CF_3N:NCF_3$ und andere.

SiF_4 (—95); $SiHF_3$ (—80.2); TiF_4 (284); ZrF_4 (Rotglut); ThF_4 (>1000); SnF_4 (705); PbF_2 (1285); außerdem K_3PbF_7 , HF .

V. Gruppe.

NF_3 (—120); AsF_3 (63); AsF_5 (—52.8); SbF_3 (376); SbF_5 (150); VF_5 (111); NbF_5 (218); TaF_5 (229); außerdem NHF_2 (~ -65), NH_2F (—77), NF_2 (~ -125), NOF , NO_2F , $FO \cdot NO_2$, VF_4 , VF_2 und andere.

VI. Gruppe.

O_2F_2 (—57); OF_2 (—144.8); SF_4 (—64); SF_6 (—40); S_2F_2 (~ -40); MoF_6 (35); WF_6 (19); UF_6 (56); außerdem SF_2 , SOF_2 , SO_2HF , CrO_2F_2 (?), WOF_4 , WO_2F_2 , UF_4 u. a.

VII. Gruppe.

ClF (—100); ClF_3 (13); BrF (~ 20); BrF_3 (127); BrF_5 (40.5); JF_5 (98); JF_7 (4.5); MnF_3 (zers.); ReF_6 (47.6); außerdem IOF_3 (zers.), ReF_4 (—), $ReOF_4$ (62.7), ReO_2F_2 (156), K_2ReF_6 , $ReOF_2$ und ReO_3F .

VIII. Gruppe.

CoF_3 (zers.); RuF_5 (~ 270); RhF_3 (>600° veränd.); PdF_2 (zers.); OsF_6 (47); IrF_6 (53); außerdem FeF_4 , FeF_3 , CoF_2 , RuF_3 , OsF_4 , OsF_2 , IrF_4 , PtF_4 u. a.

¹⁶⁾ Amer. Pat. 2005710 [1934].

Allerlei Merkwürdiges beobachteten wir beim Studium der verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Fluor. Die Verfahren beruhen alle auf Moissans Grundgedanken, wasserfreien Fluorwasserstoff durch Zusatz von Alkalifluorid stromleitend zu machen, und unterscheiden sich bezüglich dieses nur durch das verschiedene Verhältnis, in dem sie Fluorwasserstoff und Alkalifluorid verwenden. Im wesentlichen sind es die drei Verfahren; das von Moissan, das von Lebeau und Damiens und das von Argo, Mathers, Humiston und Alderson (Vorführung). Moissans Verfahren hat in einem Kupfergefäß eine stark gekühlte (bis -30°) Lösung von etwa 1 Mol. Kaliumfluorid in 12 und mehr Mol. Fluorwasserstoff und verwendet eine Platin-Elektrode. Lebeaus Verfahren hat als Elektrolyten etwa das Salz $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$; die Arbeitstemperatur seines Bades liegt bei $50-100^{\circ}$; die Anode besteht bevorzugt aus Nickel. Das amerikanische Verfahren gebraucht ein Bad von geschmolzenem Kaliumbifluorid $\text{KF} \cdot \text{HF}$, das bei 227° schmilzt, — heute fügt man ihm Fredenhagens Anregung¹⁶⁾ folgend, auf 1 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ bis zu 0.8 Mol HF zu und arbeitet dann bei 50 bis 200° ; die Anode besteht aus Graphit. Für Moissans Verfahren verwendet man ein U-förmiges Platin- oder Kupfergefäß, für Lebeaus ein cylindrisches Gefäß aus Kupfer oder Magnesium oder Monel-Metall mit einem Kupfer- oder Magnesium-Diaphragma; für das amerikanische gleichfalls ein cylindrisches Gefäß aus Graphit, Kupfer oder Magnesium mit Diaphragma¹⁷⁾.

Maßgebend für den Verlauf der Elektrolyse sind vor allem die Vorgänge an den Anoden. Wohl in keinem Fall wird das Fluor an der unveränderten Anodenoberfläche abgeschieden. Beim Platin des Moissan-Apparates bildet sich eine Schicht von Platinfluorür und darüber Platin(4)-fluorid. An der letzteren wird bei ~ 34 Volt Spannung mit einer Ausbeute von etwa 30% das Fluor entwickelt, wahrscheinlich über ein noch höheres Platinfluorid weg, das dem thermischen Zerfall unterliegt. Da das PtF_4 an der Oberfläche sich in dem Bad löst und hier mit dem KF das schwer-lösliche Salz K_2PtF_6 bildet, werden erhebliche Mengen Platin (für jedes g Fluor etwa 5—6 g) verbraucht. Beim Nickel der Anode des Lebeau-Apparates entsteht eine Schicht von Nickelfluorür NiF_2 , die aber so dünn ist, daß man mit einer Spannung von 6 Volt arbeiten kann. Auch hier dürfte an der Fluor-Entwicklung die intermediäre anodische Bildung eines höheren Fluorids, wie z. B. NiF_3 , beteiligt sein. Beim Graphit des amerikanischen Apparates entwickelt sich das Fluor an einer dünnen Oberflächenschicht von adsorbiertem Fluor (Oberflächenbindung). Entwickelt sie sich infolge zu hoher Temperatur in die Tiefe, unter Weitung des Graphitgitters und Bildung von $(\text{CF})_{\text{kr}}$ ¹⁸⁾, so steigt die aufzuwendende Spannung, welche bei höherem HF -Gehalt in Mg -Gefäßen 8 Volt zu betragen braucht, unter Umständen bis 110 Volt und mit ihr die Oberflächentemperatur, bis schließlich ein fast explosionsartiger Zerfall des $(\text{CF})_{\text{kr}}$ die Oberfläche wieder frei macht.

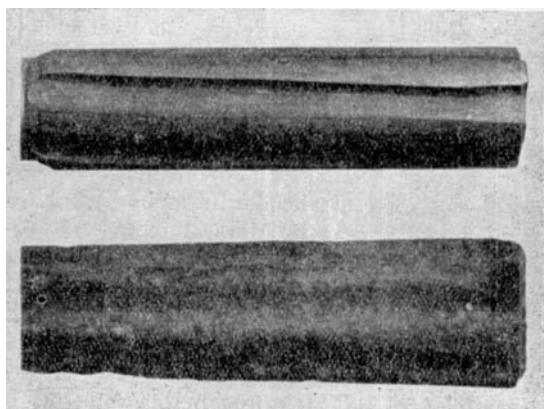
Eine Anode, die bei zu hoher Temperatur benutzt und von der Oberfläche her darum weitgehend in $(\text{CF})_{\text{kr}}$ ¹⁸⁾ verwandelt worden ist, zeigt Abbild. 1, und daneben die ursprüngliche Elektrode. Man sieht die Volumen-

¹⁶⁾ K. Fredenhagen, Dtsch. Reichs-Pat. 493873 [1928].

¹⁷⁾ Die ersten, welche ein Metall-Diaphragma benutzten, waren die Soc. Poulenc Frères u. Maurice Merlan, Dtsch. Reichs-Pat. 129825 [1900].

¹⁸⁾ CF_{kr} , d. h. nur im Krystallgitterverband bekannt und möglich.

vermehrung, welche mit der Aufnahme von Fluor in den Graphitkörper verbunden ist.



Abbild. 1.

Wir haben dieses Kohlenstoff-Fluorür aus verschiedenen Kohlenstoffformen im Zustand völliger Sättigung mit Fluor und dann mit der Zusammensetzung $(CF)_{kr}$ gewonnen. Ein matt-graues kristallines Pulver, das beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Aufglühen, Bildung von graphitischem Ruß, CF_4 , etwas C_2F_6 , C_3F_4 und noch höheren Fluoriden, z. B. C_8F_{12} , zerfällt (Vorführung).

Arbeitet man mit Graphit bei niedrigeren Temperaturen, z. B. $< 250^\circ$, dann bleibt die Fluorbindung an der äußersten Oberfläche stehen. Die Spannung bleibt niedrig; trotzdem ist die einmal mit Fluorid belegte Elektrode unempfindlich gegen einen geringen Wassergehalt der Schmelze.

Verwendet man aber eine frische Elektrode in wasserhaltiger Schmelze, so entwickelt sich an ihrer Oberfläche bei einer Spannung von ~ 6 Volt zunächst nur Sauerstoff, bis der Wassergehalt unter $\sim 0.7\%$ gesunken ist; danach beobachtet man eine allmählich immer stärkere Passivierung derart, daß selbst Spannungen von 40—50 Volt kaum noch den Stromdurchgang gestatten. Wahrscheinlich ist die Ursache der Spannungserhöhung auch in diesem Fall die Einwanderung von Fluor in die Oberfläche unter Bildung von $(CF)_{kr}$, trotz der in diesem Fall noch verhältnismäßig niedrigen Temperatur von beispielsweise 250° ; denn die Gegenwart von Sauerstoff erleichtert den Angriff des Fluors auf Graphit¹⁹⁾.

Auch die Beschaffenheit des Diaphragmas und der Kathode sind für den Verlauf der Elektrolyse von Bedeutung. Dies beweist folgender Versuch: Man schaltet beispielsweise in einem Magnesium-Apparat das Diaphragma als Kathode. Am Anfang entwickeln sich dann im Anodenraum nebeneinander Wasserstoff und Fluor, die sich alsbald wieder mit knackendem Geräusch vereinigen. Zugleich löst sich im Schmelzfluß Magnesium zu Magnesiumfluorid. Aus dem Magnesiumfluorid wird nun an der Innenseite des Anodenraumes Magnesium in feinsten Verteilung abgeschieden. Dieses bildet mit dem HF der Schmelze unter Entwicklung von Wasserstoff wieder

¹⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **217**, 1 u. 19 [1934].

MgF_2 , das sich schließlich als schwer-lösliches Doppelsalz mit KF ausscheidet. So wird die Innenseite des Diaphragmas gegen den Stromdurchgang allmählich abgedichtet. Wenn das Diaphragma gegen den Stromdurchgang praktisch gedichtet ist, hat die Wasserstoff-Entwicklung nur noch an der aus Magnesium bestehenden Innenwand des Elektrolysiergefäßes Bedeutung.

Man erkennt schon aus diesen wenigen Ausführungen, wie kompliziert die Vorgänge bei der elektrolytischen Fluor-Abscheidung in den Apparaten sind. Trotzdem unterliegt es keinem Zweifel, daß die industrielle Herstellung von Fluor heute technisch in jedem beliebigen Ausmaß möglich ist.

Vorführungen: In Magnesium-Apparaten an Graphit-Elektroden wird Fluor entwickelt, das Fluor durch Hindurchleiten durch eine stark gekühlte Vorlage von seinen Verunreinigungen außer Sauerstoff befreit und verdichtet.

Die „Verunreinigungen“ des dem Apparat entströmenden Fluors verdienen eine besondere Erwähnung; denn sie haben unsere Arbeit in unangenehmster Weise mehrfach gestört. Sie enthalten neben OF_2 und O_3 , wenn das Kaliumbifluorid H_2O , Cl' und SO_4'' enthält, ein rotes, sauerstoffhaltiges, explosives Chlorfluorid — vielleicht $ClOF$ — neben SO_2F_2 ; außerdem aber noch kleine Mengen eines farblosen Stoffes, der sich in dem flüssigen Fluor nicht löst, nach dem Absieden des Fluors aber als fester Rückstand verbleibt, um sich dann bei Erhöhung der Temperatur rasch, oft mit brisanter Explosion, zu zersetzen. Die Ermittlung der Zusammensetzung dieses Stoffes steht noch aus.

Natürlich ist auch auf thermischem Wege manches Fluorid unter Bildung von Fluor zersetzbar. Man beobachtet eine solche Zersetzung beispielsweise beim Erhitzen von AgF_2 , RuF_5 , PtF_4 , OsF_8 , CoF_3 , $K_2(PbF_6)KF_2H$. Aber entweder liegt die Zersetzungstemperatur zu hoch — keine Gefäßwand widersteht dem gebildeten Fluor²⁰⁾ — oder die Darstellung der zersetzbaren Verbindungen ist nur mit Hilfe von elementarem Fluor zu erreichen. Wir haben der Aufgabe verschiedentlich unsere Arbeitskraft gewidmet. Bis etwa 600° fanden wir die Gefäßfrage mit unseren gasdichten CaF_2 -Geräten lösbar²¹⁾. (Vorführung von CaF_2 -Schiffchen und -Röhren, hergestellt im Laboratorium und in der Industrie.) Die Herstellung dieser Geräte ist aber so schwierig, daß die Industrie sie in der nötigen Beschaffenheit nicht hat machen können.

Die Einwirkung von Fluor auf die Metalle der 5. bis 8. Untergruppe liefert zunächst gewöhnlich ein Gemisch von Fluoriden verschiedener Wertigkeitsstufen. Deshalb ist es oft besser, solche Fluoride — soweit es möglich ist — durch die Umsetzung von HF mit anderen Halogeniden herzustellen. Beispielsweise wird man das VF_5 besser durch Erhitzen von VF_4 darstellen, das sich aus $VCl_4 + HF$ ohne besondere Schwierigkeit gewinnen läßt; denn das VF_4 erfährt beim Erhitzen eine Disproportionierung zu VF_5 und VF_3 .

²⁰⁾ So reagiert das Bleisalz $PbF_4 \cdot 3KF$ beim Erhitzen in einem Platinrohr mit diesem zwar nach der Gleichung:



aber das K_3PtF_6 ist noch bei Rotglut beständig.

²¹⁾ O. Ruff u. W. Riebeth, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **178**, 373 [1928]; **179**, 166 [1929].

Der Besitz der Flußspat-Geräte hat uns auch ein erfolgreiches Studium der Rheniumfluoride²²⁾ und der Fluoride der Platinmetalle ermöglicht²³⁾. Unter den Rheniumfluoriden ist das bemerkenswerteste das in festem Zustand blaßgelbe ReF_6 mit der Schmelztemperatur 25.6° . Es würde aber zu weit führen, auf diese interessante Stoffgruppe näher einzugehen, die zu den Fluoriden der Platinmetalle mancherlei Parallelen aufweist. Wir haben bei den Platinmetallen in bezug auf die erreichbaren Valenzstufen die größten Überraschungen erlebt. Die nachstehende Tabelle läßt die Wertigkeitsstufen erkennen, die wir festgestellt haben.

Tabelle 2. Fluoride der Eisen- und Platinmetalle.

FeF_2	CoF_2	NiF_2
FeF_3	CoF_3	
—		
RuF_3	RhF_3	PdF_3
	$\text{RhF}_{(4-5)}?$	PdF_3
—		
OsF_4	IrF_4	PtF_3
OsF_6	IrF_6	PtF_4
OsF_8		

Versuche: Reaktion zwischen I_2 und Fe; Bildung von Ru-Fluoriden; Darstellung von CoF_3 . Präparate der Fluoride.

Die Bedeutung der Radienverhältnisse neben den polaren Unterschieden der verbundenen Atome kommt in den Wertigkeitszahlen und in der relativen Flüchtigkeit der Fluoride eindeutig zum Ausdruck. Während z. B. das Eisen-Ion nur 3 Fluor-Ionen zu binden vermag, können sich um das Ruthenium-Ion fünf, um das Osmium-Ion 8 Fluor-Ionen gruppieren; das Iridium-Ion bindet nur sechs, das Platin-Ion nur 4 Fluor-Ionen. Die flüchtigsten Fluoride sind diejenigen mit den höchsten Valenzzahlen und mit dem für eine vollständige Abschirmung günstigsten Radienverhältnis (Beispiel: ClF_3 und ClF). Die Valenzzahlen der Fluoride der Pt-Metalle sind zumeist höher als bei den Chloriden; nur beim Pt, Ni und Fe sind sie gleich. Die Mehrzahl der Fluoride niedrigerer Wertigkeit ist noch unbekannt.

Die große Reaktionsfähigkeit der Fluoride der 8. Gruppe gestattet, Fluor in gut abgemessener Menge auf andere Stoffe einwirken zu lassen und auf diese Weise Fluoride niedrigerer Wertigkeitsstufen zu erzeugen. So liefert eine Mischung von Schwefel mit Kobalt(3)-fluorid in der Hauptsache SF_4 . Das PdF_3 ist durch seine außerordentlich heftige Reaktion mit Wasserstoff ausgezeichnet, und das neben ihm stehende RhF_3 überrascht durch seine dem FeF_3 ähnliche Indifferenz gegen Wasser, Säuren und Basen.

Das sonstige Verhalten der fluorgesättigten Fluoride der Platinmetalle wird am besten durch das des IrF_6 gekennzeichnet; es ist flüssig und siedet unter Atmosphärendruck bei 53° . Durch Wasser wird es unter Bildung von O_2 , O_3 , HF und $\text{Ir}(\text{OH})_4$ zersetzt. Als Zwischenprodukt erscheint das weiße IrOF_2 . Chlor, Brom und Jod reduzieren das Fluorid zu IrCl_4 und bilden gleichzeitig Halogenfluoride.

²²⁾ O. Ruff u. W. Kwasnik, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 113 [1932].

²³⁾ O. Ruff u. E. Ascher, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **183**, 193 [1929].

Mit der Vervollständigung unserer Kenntnisse von der Chemie der binären Fluoride der Metalle ging die Entwicklung unserer Vorstellungen von der Bildung der Verbindungen und von den Faktoren, welche ihr Verhalten bestimmen, parallel. Die Kenntnis der neuen Fluoride war eine ihrer Grundlagen. Unbefriedigend war dabei lange noch das Wissen von den Nichtmetallfluoriden. Unser Mühen um dessen Ergänzung wurde durch den Krieg und seine Folgeerscheinungen gehemmt. Erst einige Jahre nach dem Krieg wurden diese Arbeiten wieder aufgenommen.

Unerklärliche Explosionen bei der Verwendung von Chlor-Fluor-Gemischen für die Fluorierung des Urans und der Platinmetalle führten uns zunächst zu der Entdeckung des Chlorfluorids ClF ; sie war der Ausgang für eine längere Reihe von Arbeiten, die dem Studium der Halogenfluoride gewidmet waren.

Versuche: Verbrennen von Fluor in Chlor. Elektrisches Zünden einer Mischung von Chlor und Fluor. Es entsteht ClF neben etwas ClF_3 ; aus dem letzteren dann weiter durch eine Reaktion mit dem Glas wieder explosives Gas (ClOF Cl_2O ?) und zugleich Siliciumoxydchloride und -fluoride.

In der folgenden Tabelle sind die Halogenfluoride zusammengestellt:

Tabelle 3.

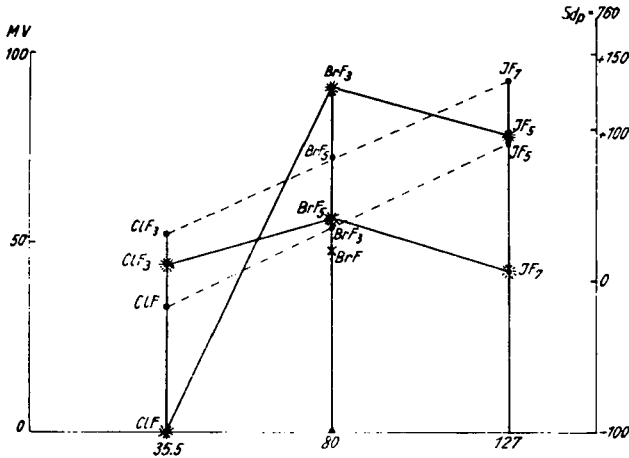
	F_2	ClF	BrF	
Schmp.	—223 (?)	—155.6	etwa —33	
Sdp. ₇₆₀	—188.2	—100.1	etwa +20	
$d_{\text{Sdp.}}$	1.108	1.62	—	
		ClF_3	BrF_3	
Schmp.	—	—82.6	+ 8.8	
Sdp. ₇₆₀	—	+ 12.1	+ 127	
$d_{\text{Sdp.}}$	—	1.77	2.51	
			BrF_5	JF_5
Schmp.	—	—	—61.3	+ 8.5
Sdp. ₇₆₀	—	—	+ 40.5	+ 97
$d_{\text{Sdp.}}$	—	—	2.41	—
				JF_7
Schmp.	—	—	—	+ 4.5
Sdp. ₇₆₀	—	—	—	+ 5.5
$d_{\text{Sdp.}}$	—	—	—	2.80

Wie die Tabelle verrät, haben wir auf die Reindarstellung der Stoffe und die Ermittlung ihrer physikalischen Konstanten großen Wert gelegt. Es geschah dies, weil uns die Flüchtigkeit der Fluoride als ein Maß ihrer zwischenmolekularen Kräfte und der Raumbedarf bzw. die Radienverhältnisse ihrer Moleküle als ein besonders wichtiger Faktor für die Grenzwertigkeit der Zentralatome interessierte.

Vorführung: Wir zeigen deshalb im Modell die wichtigsten Einzelheiten unserer Quarz-Apparaturen. Die einzelnen Teile pflegen wir bei besonders empfindlichen Stoffen durchweg zu verschmelzen (s. z. B. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **202**, 51 [1931]) oder mit Schlifften aneinanderzusetzen. Für gewöhnlich genügt es, sie dicht zusammenstoßen zu lassen, über den Stoß ein passendes Rohr zu schieben und dieses mit Picein zu dichten.

Die Tabelle zeigt für die Halogenfluoride nur ungerade Valenzzahlen und läßt die Verbindungen ClF_5 , ClF_7 , BrF_7 , JF und JF_3 vermissen. Die erste Beobachtung beweist eine nur paarweise Betätigung der Valenz-Elektronen der Halogene, die zweite die Begrenzung der Maximalwertigkeit durch die Radienverhältnisse.

Interessant ist die Abstufung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Halogenfluoride. Für das Molekularvolumen und die Siedetemperatur zeigt sie Abbild. 2.



Abbild. 2.

Molekularvolumina am Siedepunkt — — — MV.
Siedetemperaturen — — — Sdp.₇₆₀* der Halogenfluoride.

Die Aktivität der Fluoratome in den Halogenfluoriden ist so verschieden, daß man sie nach dieser in eine Reihe ordnen kann, in der jedes folgende Fluorid immer stärker fluorierend wirkt als das vorhergehende. Die Reihenfolge liegt aber durchaus nicht in der durch den Verlauf der Kurven der Abbild. 2 vorgezeichneten Richtung.

Ältere Beobachtungen über das Verhalten von Wasserdampf und Fluor brachten uns auf die Vermutung, daß neben dem von Lebeau und Damiens entdeckten OF_2 auch andere Sauerstoff-Fluor-Verbindungen existieren müßten. Wir erhielten in einem durch flüssige Luft gekühlten Entladungsrohr, durch das wir unter 20—40 mm Druck Sauerstoff gemischt mit Fluor schickten, das Fluorid O_2F_2 als einen orangefarbenen, festen Beschlag, der bei $-163,5^\circ$ zu einer kirschroten Flüssigkeit schmilzt (Vorführung).

Wir nennen die Verbindung OF_2 Sauerstoff-fluorid, weil das Fluor dem Sauerstoff gegenüber nicht bloß nach der Stellung im periodischen System, sondern auch nach den Affinitätsverhältnissen das negativere Element ist. In keinem einzigen Fall ist eine Befreiung von Fluor durch Sauerstoff festgestellt worden. Die Bezeichnung der „Sauerstoff-fluoride“ als „Fluoroxyde“ ist gegenüber dem Grundsatz, daß das negativere Element an 2. Stelle genannt werden soll, also inkonsequent.

Das O_2F_2 läßt sich bei tiefer Temperatur und entsprechend niedrigem Druck weitgehend unzersetzt vergasen und wieder verdichten, bildet aber,

sobald ihm Gelegenheit gegeben ist, sich auf $>50^{\circ}$ zu erwärmen, ein farbloses Gas, das wir zunächst als OF angesprochen haben, sich aber, wenn es verflüssigt worden ist, genau wie eine entsprechende Sauerstoff/Fluor-Mischung verhält.

Bei zu raschem Aufgasen in höherer Temperatur oder zu höherem Druck zerfällt das O_2F_2 in O_2 und F_2 — gewöhnlich unter Feuererscheinung²⁴⁾.

Versuch: O_2F_2 löst sich in Jodwasserstoffsäure vollständig (in einer Zwischenstufe entsteht dabei wohl auch OF_2); aus einem Gemisch von O_2 und F_2 wird rasch nur das Fluor von der Säure absorbiert, der Sauerstoff bleibt zurück.

Die Zahl der möglichen Verbindungsformen zwischen Sauerstoff und Fluor ist damit wahrscheinlich noch nicht erschöpft. Wir sind mit deren Untersuchung immer noch beschäftigt.

Die explosive Substanz, welche wir einst aus Fluor und Wasserdampf als das am schwersten flüchtige Reaktionsprodukt erhalten haben, dürfte eine Sauerstoff-fluoridsäure sein. Für eine ähnliche Verbindung sprechen die Versuche von L. M. Dennis und E. G. Rochow, aus welchen auf die Möglichkeit der Existenz von fluorsaurigen Salzen, z. B. $AgFO_3$, geschlossen wurde²⁵⁾. Auf Grund unserer Erfahrungen ist es mir wahrscheinlicher, daß beim Einleiten von Fluor in Alkalilaugen von sehr tiefer Temperatur das Komplexsalz eines Sauerstoff-fluorids, z. B. $AgOF_3$, entsteht.

Auch den Schwefelfluoriden haben wir viel Arbeit gewidmet. Schon 1905 versuchten wir, Schwefelstickstoff N_4S_4 mit Fluorwasserstoff zu Ammoniak und SF_4 aufzuspalten. Es war nicht möglich in einem Temperaturgebiet, in dem der Schwefelstickstoff noch beständig war. Bei höherer Temperatur zersetzte sich der Schwefelstickstoff unter Explosion. Dafür machten wir die Beobachtung, daß Spuren Wasser im Reaktionsgemisch die Bildung von SOF_2 veranlassen, und daß man diese Bildung durch Zugabe entsprechender Mengen von Oxyden, z. B. CuO , selbst quantitativ gestalten kann. Wir bemühten uns auch, Schwefelchloride mit Fluoriden umzusetzen; das Ergebnis dieser Versuche war aber nur die Beobachtung einer komplexen Verbindung $AsF_3 \cdot SCl_4$. Erst 20 Jahre später beobachtete ich mit E. Ascher die Bildung eines als SF_4 anzusprechenden Gases aus CoF_3 und Schwefel — eine Reaktion, die mein Assistent J. Fischer mit W. Luchsinger dann weiter verfolgte und die ihnen wirklich reines SF_4 zu liefern schien. Leider war das Ergebnis nicht reproduzierbar. Bei einem erneuten Anlauf gelang es uns aber, die letzten Schwierigkeiten für die Reindarstellung dieses Gases zu beseitigen²⁶⁾. Wohl bei allen Reaktionen von Metallfluoriden mit S entstehen nebeneinander SF_6 , SF_4 , S_2F_2 und zumeist auch SF_2 in verschiedenem Mischungsverhältnis, je nach der Art und Menge des Metallfluorids und der Geschwindigkeit der Umsetzung. S_2F_2 und SF_2 lassen sich aus den Reaktionsprodukten durch Schütteln mit Quecksilber beseitigen. SF_6 läßt sich herausfraktionieren. Das nun verbleibende SF_4 ist praktisch rein.

Reines S_2F_2 hat noch niemand in Händen gehabt, so wenig wie das SF_2 . Wir sind zu einem vielleicht 90—95-proz. Gas gekommen. Aber seine durch Licht geförderte Selbstzersetzung unter Abscheidung von Schwefel und die

²⁴⁾ Aus diesem Grunde ist die peinlichste Beobachtung unserer Arbeitsbedingungen (vor allem der Temperatur und Apparatur aus verschmolzenen Quarzglasteilen) Voraussetzung für das Studium des O_2F_2 . ²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2431 [1933].

²⁶⁾ Dissertat. W. Luchsinger, 1936.

Bildung von SF_2 , das erhebliche Reaktionsvermögen dieser beiden Gase — selbst mit der Quarzwand unserer Gefäße — machte die Reingewinnung unmöglich. Ich bin überzeugt, daß die Fortsetzung der Versuche unter ausschließlicher Verwendung von Platingefäßen sowohl zu reinem S_2F_2 wie zu reinem SF_2 führen wird. Was uns bei all diesen Versuchen besonders auffiel, war die hervorragende Temperaturbeständigkeit sowohl des SF_4 wie auch des SOF_2 .

Stickstoff-fluoride: Die Ausbeute an NF_3 ist, wie immer man die Versuche leitet, einerlei, ob man es aus Ammoniak (irgendwelcher Form) und Fluor oder durch elektrolytische Zersetzung von Ammoniumbifluorid gewinnt, immer nur klein. Der größte Teil des Ammoniak-Stickstoffs wird als solcher entwickelt. Um die Verbesserung der Ausbeute haben wir uns in zahlreichen Arbeiten bemüht, aber ohne großen Erfolg. Dafür konnten wir feststellen, daß bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak, Ammoniumfluorid und Ammoniumbifluorid auch noch andere Stickstoff-Verbindungen gebildet werden — das NH_2F , NHF_2 sowie das NF_2 — nur leider in noch kleineren Mengen. Diese Beimengungen sind es, welche dem entwickelten NF_3 scheinbar explosive Eigenschaften verleihen können. Indem das Rohgas über MnO_2 geleitet wird, werden die explosiven Verbindungen zerstört.

Die Reaktionsenergie für den Zerfall des gegen -150° siedenden NF_3 schätzen wir entsprechend der Gleichung $3 NF_3 = \frac{1}{2} N_2 + 2 NF_2$ auf 85 kcal. So oft wir das Gas unter einem höheren Druck als etwa 350 mm in Händen hatten, zerknallte es. Ähnlich steht es mit dem NHF_2 . Trotz vieler Mühe ist es uns bis jetzt nicht gelungen, diese Gase oder das NH_2F in reiner Form zu gewinnen. Die Angaben Kreffts in der Patentliteratur²⁷⁾ über die Möglichkeit der Darstellung von reinem Aminfluorid NH_2F haben sich bei unserer Nachprüfung als falsch erwiesen. Die Nachprüfung hat uns viel Zeit gekostet, ohne etwas Neues zu dem vorhandenen Wissen hinzuzubringen.

Das NF_3 ist ein muffig riechendes, reichlich reaktionsträges Gas, das bei -120° siedet und bei -216° fest wird. Seine thermische Beständigkeit wird verständlich, wenn man weiß, daß seine Bildungswärme aus N_2 und $F_2 + 26$ kcal beträgt. Trotzdem kann es zur Quelle erheblicher Energiemengen werden.

Vorführungen: Mischt man NH_3 mit Wasserstoff (oder Ammoniak), so erhält man durch Zünden des Gemisches mit einem Funken brisante Explosion; für H_2 nach der Reaktion: $2 NF_3 + 3 H_2 \rightarrow N_2 + 6 HF + 336$ kcal. Besonders schön verläuft die Reaktion des NF_3 mit Wasserdampf: $2 NF_3 + 3 H_2O \rightarrow 6 HF + N_2O_3$. Eine hell leuchtende Flamme läuft durch das mit tiefbraunen Dämpfen sich füllende Rohr.

Theoretische Erwägungen, gestützt auf die Theorien der Quantenmechanik, sollen eine höhere als die Einwertigkeit für Fluor und als die Zweiwertigkeit für Sauerstoff ausschließen. Analog erschien eine erneute Prüfung der Grenzwertigkeit des Stickstoffs geboten. Im N_2O_5 ist Stickstoff zweifellos 5-wertig; 5-wertiger Stickstoff liegt dem NO_3 -Ion zugrunde. Ein Stickstoff-5-fluorid haben wir nicht erhalten können. Zwar hat Dr.-Ing. Staub in meinem Laboratorium geglaubt, unter den Elektrolyseprodukten des NH_5F_2 ein NF_5 mit Sicherheit erwiesen zu haben²⁸⁾. Ich habe die Beobachtung in

²⁷⁾ O. Th. Krefft, Dtsch. Reichs-Pat. angem. 448929 [1932].

²⁸⁾ Dissertat. I. Staub, Breslau 1931.

meine Veröffentlichungen nicht aufgenommen; denn eine erneute Bearbeitung hat uns gezeigt, daß in der sogenannten NF_5 -Fraktion O_3 enthalten sein konnte, dessen Jodwert sich zu demjenigen des NF_2 addierte und so eine höher fluoridierte N-Verbindung vortäuschte. Die Existenz eines NF_5 ist auch unwahrscheinlich, weil das Radienverhältnis zwischen Stickstoff und Fluor bereits bei 3 Fluoratomen zu einer vollständigen Abschirmung des 3-wertigen Stickstoff-Ions führt. Das noch kleinere, 5-wertige Stickstoff-Ion kann dementsprechend keine 5 Fluor-Ionen um sich herum gruppieren. Da die Radien von Sauerstoff und Fluor fast gleich sind, entspricht dem NF_5 die $(\text{NO}_3)'$ -Gruppe.

Auch in der Frage nach der Möglichkeit des Bestehens eines Mono-fluorids NF als dem Analogon zu NO haben wir uns des öfteren bemüht. Wir haben z. B. sowohl den Stickstoff wie das Fluor durch elektrische Entladungen aktiviert, ohne einen sicheren Anhalt für die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung zu gewinnen. Sie dürfte wegen der überaus großen Bildungswärme des N_2 -Moleküls stark endotherm — noch mehr als das NF_2 — sein.

Wenn nun auch unsere Kenntnis von den reinen Stickstoff-Wasserstoff/Fluor-Verbindungen in den letzten Jahren wenig gefördert werden konnte, so haben wir doch wenigstens die Kenntnis von den C-N-F-Verbindungen, also gewissermaßen den substituierten Abkömmlingen des NF_3 , erweitern können. Wir konnten das CF_3NF_2 , das $\text{F}_2\text{N}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CF}_3$ und das $\text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$ gewinnen und uns über die relativ große thermische Beständigkeit dieser Verbindungen wundern. Es war uns auch möglich, Azoverbindungen — so das $(\text{CF}_3\text{N}:\text{N}:\text{C})_2$, das $(\text{CCl}_3\cdot\text{CF}_2\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C})_2$ zu erzeugen — Verbindungen, die bei der Behandlung mit Fluor — das erstere viel schwerer als das zweite — unter Stickstoff-Entwicklung reine Kohlenstoffhalogenide liefern.

Eine andere interessante Kohlenstoff-Fluor-Stickstoff-Verbindung ist das Trifluor-nitrosomethan, ein tiefblaues, bei -125° verflüssigtes und merkwürdig beständiges Gas. Ich habe ein Rohr davon schon seit 3 Jahren im Besitz. Die lange Zeit hat die Intensität der Färbung bis heute nicht gemindert (Demonstration). Trotzdem ist die Umlagerung der Nitroso-Verbindung zu einer noch beständigeren isomeren Verbindung, die wir nur als $\text{COF}\cdot\text{NF}_2$ formulieren können, verhältnismäßig leicht zu erreichen. Eine eingehendere Untersuchung des Ihnen vorgezeigten Gases hat uns bewiesen, daß es von diesem Isomeren etwa 50% enthält. Die Intensität der Färbung der reinen Nitroso-Verbindung ist also doppelt so stark.

Bei der Untersuchung dieser Stoffe haben wir uns auch das sogenannte Fluor-cyan der Literatur etwas näher besehen, das von verschiedenen Seiten zu physikalisch-chemischen Untersuchungen Verwendung gefunden hat. Es erwies sich als ein Gemisch verschiedener Gase wie CO_2 , SiF_4 und vielleicht ein klein wenig $(\text{CNF}_3)_2$ u. a. — nur CNF enthielt es nicht. Erhitzt man Jod-cyan mit AgF , so entsteht eine feste Verbindung, wohl der Zusammensetzung CF_2NAg , mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Die kleinen Gasmengen, welche nebenbei gebildet werden, verdanken sekundären Reaktionen mit Spuren Feuchtigkeit und mit der Glaswand des Reaktionsgefäßes ihre Entstehung.

Es seien mir bei dieser Gelegenheit noch einige besondere Worte über die Fluorierung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen gestattet. Sobald diese Fluorierung unter Feuererscheinung vor sich geht, findet sich

unter den Reaktionsprodukten das Kohlenstofftetrafluorid. Die Temperaturbeständigkeit des CF_4 ist so groß, daß man sie benutzen kann, um z. B. CF_4 von NF_3 zu trennen; deren Siedetemperaturen liegen so nahe beieinander, daß eine Trennung durch Fraktionieren der verflüssigten Gase kaum möglich ist. Man leitet das Gasgemisch nach Zusatz von Wasserstoff durch ein glühendes Kupferrohr; dann wird das NF_3 zu N_2 und HF umgesetzt; das CF_4 bleibt erhalten. Einen Abbau des CF_4 -Moleküls durch Kohlenstoff haben wir erst bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens erhalten²⁹⁾. Er führte über die Radikale CF_3 und CF_2 weg zu den Molekülen C_2F_6 und C_2F_4 .

Das Fluor hat wegen der homogenen Beschaffenheit der es einschließenden Ladungswolke wie all die zweiatomigen Elementargase zur Einleitung seiner Reaktionen eine relativ große Aktivierungsenergie nötig. Auf der anderen Seite ist seine starke Affinität zu den anderen Elementen für den freiwilligen Ablauf der Reaktionen mehr als ausreichend. Um die Reaktionen mit elementarem Fluor einzuleiten, ist deshalb entweder die Wärmebewegung der Fluormoleküle so weit zu verstärken, daß ihr Zusammenprall die Aktivierungsenergie liefert oder für die Gegenwart polarisierend-vermittelnder Fremdmoleküle Sorge zu tragen. Die Folge der Reaktionshemmungen ist, daß das Fluor wie kaum eine andere Substanz, wenn die Reaktion erst einmal eingeleitet ist, in außerordentlich rasch verlaufenden Reaktionen wirksam wird und daß u. U. scheinbar geringfügige Anlässe heftige Explosionen in Reaktionsgemischen veranlassen. Beispielsweise kann man Fluor mit Tetrachlorkohlenstoff-Dampf mischen, ohne eine Explosion fürchten zu müssen. Erhitzen des Reaktionsgemisches oder ein elektrischer Funke veranlassen sie sofort in brisanter Form.

Versuche: Ein CCl_4 -Kügelchen, in einer Fluor-Atmosphäre zertrümmert, veranlaßt keine Explosion; sie tritt sofort ein, wenn ein Funke durchschlägt. CHCl_3 und Fluor reagieren sofort mit schöner Flamme.

Viel beständiger als das Chloroform ist das Fluoroform. Man sollte erwarten, daß sich aus diesem Gas der Fluorwasserstoff rein thermisch verhältnismäßig leicht abspalten lassen müßte. Dies ist aber nicht der Fall. Man kann Fluoroform-Dampf auf Rotglut erhitzen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen.

Noch mancherlei andere Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen haben wir gemacht. Über sie zu reden, würde hier zu weit führen. Wer sich für diese Verbindungen interessiert, der mag beispielsweise unsere Arbeiten über die Fluorierung des Silbercyanids nachlesen³⁰⁾. Er wird dann auch ein hübsches Bild von der Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen bekommen, die eine solche Fluorierung liefert. Allein von einem einzigen Reaktionsprodukt, der Molekulargröße und Zusammensetzung $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$, haben wir nicht weniger als 5 Isomere beobachtet.

Es ließe sich noch viel zu dem Thema sagen. Ich verzichte darauf, nicht bloß aus Mangel an Zeit, sondern auch deshalb, weil das Gesagte genügen dürfte, um zu beweisen, ein wie großes Interesse die Fortsetzung unserer Bemühungen um den Ausbau der Fluorchemie verdient. Wer hier weiter zu bauen wünscht, wird in unseren Originalmitteilungen genügend Anregung finden; mir wird nur noch kurze Zeit vergönnt sein, mitzutun.

²⁹⁾ O. Ruff u. O. Bretschneider, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **210**, 173 [1933].

³⁰⁾ O. Ruff u. H. Giese, B. **69**, 598, 604, 684 [1936].