

Über das komplexchemische Verhalten des Silberfluorides

Von

E. HAYEK

Aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingelangt am 12. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 3. 1936)

Fluoride eignen sich im Allgemeinen wenig zur Bildung von Einlagerungsverbindungen. Denn diese sind um so stabiler, je größer das außerhalb des Komplexes stehende Anion ist und das Fluorion ist gerade das kleinste in wässriger Lösung bekannte negative Ion. Nach GRIMM¹ ist die Gitterenergie der Fluoride größer als die der übrigen Halogenide, infolgedessen wird die zur Aufweitung des Gitters notwendige Arbeit sehr groß sein und durch die gewinnbare Einlagerungsarbeit nicht leicht geliefert werden können. Gerade beim Silber ist allerdings dieser Unterschied nicht sehr groß. BILTZ und RAHLFS² haben in einer grundlegenden Arbeit die Ammoniakatbildung der Fluoride behandelt und konnten in Ionengitter im Allgemeinen Ammoniak nur mit Hilfe der eleganten Methode der künstlichen Gitterweiterung durch Wasser einbauen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, diese Verhältnisse in Bezug auf die Bildung von Kationenkomplexen mit Schwermetallverbindungen als Neutralteil zu prüfen, welche mit anderen Anionen schon früher behandelt wurden³. Unter den wenigen leicht löslichen Fluoriden eignet sich hierzu das Silbersalz am besten. Es wurde das Verhalten gegen die anderen Silberhalogenide und Silberoxyd durch Löslichkeits- und Überführungsmessungen untersucht.

Beim Erwärmen von Silberjodid in konzentrierter Silberfluoridlösung auf dem Wasserbad färbt sich der Bodenkörper rubinrot und geht schließlich in ein ebenso gefärbtes Öl über. Ein Präparat welches die beiden Salze etwa im Molverhältnis 1:1 enthielt, schmolz bei etwa 90°.

¹ H. G. GRIMM, Hdb. d. Physik, 24, 573.

² W. BILTZ und H. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 351.

³ E. HAYEK, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 382.

Zur näheren Prüfung der Verhältnisse wurde die Schmelzkurve der trockenen Salzgemische aufgenommen, welche zeigte, daß AgF und AgJ im flüssigen Zustand vollkommen mischbar sind, keine Verbindung bilden und im System ein Eutektikum von der annähernden Zusammensetzung 1:1 auftritt, welches bei etwa 95° schmilzt. Es wurden zu diesem Zweck trockenes AgJ und AgF, welches erhalten wurde durch Trocknen des Dihydrates über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Bildung der roten Zwischenverbindung und schließlich mehrstündigem Erhitzen im Hochvakuum bei 300°, in den Molverhältnissen 3:1, 3:2, 1:1, 3:4 und 1:3 verschmolzen. Bei den fluorreichen Schmelzen trat Bildung von Ag₂F auf. Infolgedessen und wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Silberfluorides wurde auf eine exakte Durchführung des Schmelzdiagrammes verzichtet. Die Schmelze und auch der jodreichere feste Anteil sind in dünnen Schichten durchsichtig und prächtig rubinrot gefärbt.

Durch Abkühlen der Jodsilber enthaltenden Silberfluoridlösung konnte eine kristallisierte Verbindung gewonnen werden, welche nach der Analyse die Zusammensetzung AgJ·AgF·2H₂O besitzt:

gefunden: AgJ 58·7%	berechnet: 59·1%
AgF 32·6%	31·9% (Das lösliche Silber bestimmt.)
H ₂ O 9·5%	9·1%

Unter dem Mikroskop länglich achteckige Plättchen, doppelbrechend.

Die Löslichkeit des Silberjodids in Fluoridlösung wurde bestimmt durch Feststellung der über diesem Bodenkörper bei 20° in Lösung befindlichen AgJ-Menge. Diese Lösung war 7·4 normal an AgF und 0·8 normal an AgJ, entsprechend 10·8 Molprozenten. Zum Vergleich wurde eine Lösung von Silberjodid in Silberperchlorat über dem Bodenkörper 2 AgClO₄·AgJ⁴ analysiert. Sie war 8·5 normal in Bezug auf AgClO₄ und 1·4 normal bezüglich AgJ, entsprechend 16·1 Molprozenten. Die Löslichkeit nimmt also bei Ersatz des nicht polarisierenden Perchlorations durch das polarisierende Fluorion um über ein Drittel ab. Daß auch hier ein Kationkomplex vorhanden ist, beweist ein Überführungsversuch in der mit Jodid gesättigten Fluoridlösung. Er ergab an der Kathode Abscheidung von Silber und des oben beschriebenen Jodidfluorides, die nur durch die Wanderung des positiven Komplexes zur Kathode verursacht sein kann. Die Ausführung des Versuches stieß auf Schwierigkeiten, da sich beim Stromdurchgang in der

⁴ E. HAYEK l. c.

konzentrierten Silberfluoridlösung leicht Silbersubfluorid bildet, welches bald teilweise die Stromleitung übernimmt, so daß die Versuche nicht lange fortgesetzt werden können. Immerhin konnte im Kathodenraum eine Vermehrung des Silbergehaltes um etwa 2% festgestellt werden.

Die Löslichkeit des Silberjodids in Alkalihalogenidlösungen beruht bekanntlich auf der Bildung von Anionenkomplexen. Wendet man die bekannten Gesetzmäßigkeiten⁵ über die Stabilität von Komplexen auf diese Vorgänge an, so wird man annehmen müssen, daß das Cäsiumjodid am meisten Silberjodid zu lösen vermag — weil das große Kation die Bildung des Anionkomplexes nicht stört — Lithiumjodid unter den Jodiden am wenigsten. Für Cäsiumfluorid könnte man allenfalls die Anlagerung von AgJ an das Fluorion unter Bildung eines negativen Komplexes $[F(AgJ)_2]^-$ erwarten, mit einem negativen Zentralion. Es liegen hierfür die Verhältnisse besonders günstig, weil das große nicht polarisierende Kation die Bildung eines Komplexes um das kleinste Anion nicht stören sollte. Es wurde also versucht, eine erhöhte Löslichkeit von Jodsilber in gesättigter CsF-Lösung bei 100° nachzuweisen, jedoch mit negativem Erfolg. Cäsiumfluorid nimmt also im Verhalten gegen Silberjodid eine Mittelstellung zwischen dem kationbildenden Silberfluorid und dem anionbildenden Cäsiumjodid ein.

Auch Silberbromid ist in Silberfluoridlösung erheblich löslich, das Bromid wandelt sich dabei in einen lebhaft orange gefärbten Körper um. Eine 11·4 normale Fluoridlösung enthielt 7 Molprozent AgBr, eine 8·0 normale 5·2.

Silberchlorid wird nur mehr in ganz geringen Mengen gelöst, entsprechend der schwachen Polarisierbarkeit des Chlorions.

Verschiedene Autoren wollen eine Löslichkeit⁶ oder Verbindungsbildung⁷ von Silberfluorid mit Silberoxyd beobachtet haben, dies wäre besonders interessant, weil Silber sonst keine basischen Salze bildet. Es wurde Silberoxyd, frisch gefällt und gut ausgewaschen, sechs Stunden in gesättigter Silberfluoridlösung auf 100° erhitzt. Es konnte jedoch keine Löslichkeitsvermehrung oder Reaktion festgestellt werden. Die Reaktion der Lösung, welche vorher neutral ist, wird schwach alkalisch, da Silberoxyd ja merklich löslich und in reiner wässriger Lösung

⁵ Vgl. VAN ARKEL und DE BOER, Chemische Bindung. Leipzig 1931.

⁶ R. ABEGG und C. IMMERWAHR, Z. physik. Chem. 32 (1900) 142.

⁷ L. PFAUNDLER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 46 (1862) 258.

zu 70% dissoziiert ist.⁸ Beim Verdünnen zeigt sich aber keine Fällung. Da die angegebenen Autoren in ähnlicher Weise gearbeitet haben, existiert die vermutete Verbindung nicht. PFAUNDLER dürfte Ag_3F in Händen gehabt haben.

Auch zwischen dem Fluorid und dem Sulfid des Silbers konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Silberfluorid ist fähig Kationenkomplexe mit den anderen Silberhalogeniden, nicht aber mit Silberoxyd, zu bilden. Entsprechend der polarisierenden Wirkung des Fluorions ist die Komplexbildung gegenüber Silbersalzen mit nicht polarisierendem Anion vermindert.

⁸ A. A. NOYES und D. A. KOHN, Z. physik. Chem. 42 (1903) 336.