

Bei dem neuen Verfahren zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der Reaktionsweisen des geschmolzenen Jodmonochlorids mit dem Wasser und anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln¹¹. Verschiedene Metalle werden von ihnen angegriffen, wobei der positive Lösungsmittelbestandteil entladen und abgeschieden wird, während das Lösungsmittelanion mit dem entstehenden Metallion zusammentritt.



Zur Durchführung der Darstellung wird fein verteiltes Vanadinpulver in einem trockenen Glasgefäß mit geschmolzenem Jodmonochlorid im Überschuß versetzt und dann über einen Rückflußkühler und einen Trockenturm mit der Atmosphäre verbunden. Man erhitzt vorsichtig durch Fächeln mit freier Flamme, bis die anfangs lebhaftere Reaktion, bei der Joddämpfe entstehen, durch die Dämpfe des siedenden Jodmonochlorids abgelöst werden. Man läßt erkalten, extrahiert mit vorher über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, filtriert im Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Das violett gefärbte Pulver ist frei von Verunreinigungen, vorausgesetzt, daß das Vanadin vollkommen zur Reaktion gebracht worden war. Durch Auflösen einer kleinen Probe in Wasser kann man sich leicht davon überzeugen. Die Analyse ergab:

Ber. für VCl_3 : V 32,4, Cl 67,6. Gef. V 32,3, 32,6, Cl 67,4, 67,5.

Herrn Professor Dr. *H. J. Emeléus*, F. R. S., University of Cambridge, danke ich für die Überlassung reinsten Vanadinmetalles.

Zur Frage der Existenz eines höheren Fluorids des Mangans.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann¹ und H. J. Emeléus.

Aus dem University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

(Eingelangt am 8. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Vor allem bei den in mehreren Wertigkeitsstufen auftretenden Übergangselementen ist im allgemeinen Fluor bestrebt, Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufen der betreffenden Elemente zu bilden. So gibt es z. B. ein Vanadinpentafluorid, Wismutpentafluorid, Kobalttrifluorid, Osmiumoctofluorid und Silberdifluorid, aber keine anderen binären Halogenide der entsprechenden Wertigkeitsstufen. Es ist daher erstaunlich, daß nur zwei Fluoride des Mangans, nämlich das Difluorid

¹¹ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹ Derzeit: Institut für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule Wien.

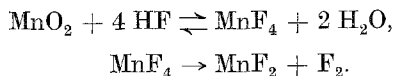
und das Trifluorid, bekannt sind, während die maximale Wertigkeit des Elementes + VII ist. Allerdings ist auch schon das höchste Oxyd Mn_2O_7 sehr unbeständig. Dazu kommt noch die Tatsache, daß beim Rhenium ein Heptafluorid ebenfalls unbekannt ist. Die Existenz eines Manganheptafluorids ist daher nicht zu erwarten. Über Versuche zur Herstellung eines Mangantetrafluorids ist nichts bekannt. *Weinland* und *Lauenstein*² stellten Fluoromanganite, also Komplexe des unbekanntem Mangantetrafluorids her. In neuerer Zeit haben *Huss* und *Klemm*³ gezeigt, daß die vierwertige Stufe die höchste in Fluorkomplexen des Mangans erreichbare Wertigkeit darstellt.

Da die meisten höheren Fluoride durch Einwirkung elementaren Fluors auf die Metalle oder die niederen Fluoride bei hohen Temperaturen entstehen, wurde die Fluorierung sowohl des Metalls als auch des Difluorids in einer Nickelröhre mit elementarem Fluor bei 700° versucht⁴. Es entstand unter diesen Bedingungen in der Hauptsache Trifluorid, das nach der Analyse etwa 8 bis 10% Difluorid enthielt. Ein flüchtiges Fluorid hatte sich nicht gebildet. Es ist also nicht einmal das Trifluorid bei 700° im Fluorstrom beständig, sondern geht teilweise in das Difluorid über.

Es war daher von Interesse, eine Reaktion zu studieren, bei der man von einer vierwertigen Verbindung ausging und allzu hohe Temperaturen vermeiden konnte. Mangandioxyd reagierte in strömendem, wasserfreiem Fluorwasserstoff⁵ bei 450°. Die Umsetzung war vollkommen, wenn man gegen Ende der Reaktion die Temperatur auf 500° steigerte. Ein flüchtiges Fluorid entstand unter diesen Bedingungen nicht. Der im Platinschiffchen verbleibende Rückstand bestand hauptsächlich aus Mangandifluorid. Die Analyse ergab folgende Werte:

Ber. für MnF_2 , Mn 59,2, F 40,8. Gef. Mn 59,0, 59,4, 58,6, F 40,6, 40,3, 41,2.

Es wird anzunehmen sein, daß intermediär Mangantetrafluorid entsteht, das aber ähnlich dem Mangantetrachlorid sehr unbeständig ist und eine Halogenmolekel abspaltet:



² *R. F. Weinland* und *O. Lauenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **20**, 40 (1899).

³ *E. Huss* und *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 25 (1950).

⁴ Die Nickelröhre wurde vorher bei 640° mit elementarem Fluor durchspült, wobei eine dünne Schicht von Fluorid entstand, die auf der Metallunterlage fest anhaftete. Beim Versuch bei 700° war es jedoch nicht zu vermeiden, daß das Reaktionsrohr stärker angegriffen wurde, wodurch das Reaktionsprodukt durch Nickelfluorid etwas verunreinigt war.

⁵ Versuchsordnung und Durchführung der Versuche wie bei *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1949**, 2979; **1950**, 2115.

Das Verhalten des Mangantetrafluorids ist ähnlich dem von Silberdifluorid, Bleitetrafluorid, Kobalttrifluorid, Platintetrafluorid, Ruthenium-pentafluorid, Osmiumoctofluorid⁶ und Rheniumtrifluorid⁷, die alle Fluor abspalten. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reaktion zur Gewinnung von Fluor auf chemischem Wege heranzuziehen. Das entstehende Fluor reagiert sofort mit dem gleichzeitig entstehenden Wasserdampf oder auch mit der Platinauskleidung des Reaktionsgefäßes. In einer Reihe von Versuchen wurde an das Reaktionsrohr ein in flüssiger Luft gekühltes Kupfergefäß angeschlossen. Nach Zersetzung des hauptsächlich Fluorwasserstoff enthaltenden Kondensates mit wäßriger Kaliumjodidlösung konnte wohl qualitativ Jodausscheidung beobachtet werden; jedoch zeigte sich beim Versuch einer quantitativen Auswertung, daß sie um mehr als 2 Zehnerpotenzen unter dem berechneten Wert lag. Die Platinauskleidung des Reaktionsrohres zeigte an der Stelle, an der sich das Platinschiffchen mit der Manganverbindung befand, eine Schwärzung, die durch Angriff entstehenden Fluors auf das Platin bei 450° zurückgehen dürfte.

Versuche der Reaktion des Metalles mit Bromtrifluorid führten ebenso wie die von *Emeléus* und *Woolf*⁸ beschriebenen Reaktionen des Mangandioxyds mit Bromtrifluorid stets zu sehr unvollkommener Bildung der beiden bekannten niederen Fluoride des Mangans.

Die thermische Unbeständigkeit höherer Fluoride des Mangans schließt jedoch die noch nicht untersuchte Möglichkeit ihrer Existenz bei tiefen Temperaturen nicht aus.

Das Verhalten von Schlippeschem Salz und Natriumthioarsenat an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Im Verlauf der polarographischen Untersuchung von Antimonverbindungen beider Wertigkeitsstufen in Grundelektrolyten von verschiedenem pH wurde von uns auch das *Schlippesche Salz* (Sch. S.) $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Alkalilauge aufgenommen. Die Reinheit der leicht

⁶ O. Ruff, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 187 (1936).

⁷ H. J. Emeléus und V. Gutmann, J. chem. Soc. London **1950**, 2116.

⁸ H. J. Emeléus und A. A. Woolf, J. chem. Soc. London **1950**, 164.