Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung.

Von

A. JAEGER.¹

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod gehören der VII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente an.

Ähnlich wie die ersten Glieder der vorhergehenden Gruppen gegenüber den anderen Gliedern derselben Gruppe größere Differenzen in ihrem Verhalten zeigen, unterscheidet sich auch das Fluor, trotz vieler Analogien, in hohem Maße von den anderen Halogenen, deren Eigenschaften unter sich sehr viel ähnlicher sind und deutlich eine allmähliche Abstufung hervortreten lassen.

Diese Sonderstellung des Fluors tritt in verschiedener Weise zu Tage:

In dem Mangel einer Sauerstoffverbindung, in der Existenz zahlreicher saurer Fluoride, in den thermischen Eigenschaften der Fluorverbindungen.

Als letztere, mit deren Studium sich namentlich MOISSAN² und DEWAR beschäftigt haben, ist z. B. hervorzuheben, daß das Fluor bis zu den tiefsten Temperaturen heftige Affinitätsäußerungen zeigt.

Insbesondere ist das abweichende Verhalten des Fluors auch ersichtlich aus den bei den Fluoriden auftretenden Löslichkeitserscheinungen, die vielfach im geraden Gegensatz zu denen der Chloride, Bromide und Jodide stehen.

Diese eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse erschienen einer eingehenden Untersuchung wert und wurden daher zum Gegenstande nachstehender Arbeit gemacht, welche dazu beitragen soll, die Stellung des Fluors in der Gruppe der Halogene näher zu charakterisieren.

¹ Aus einer Breslauer Dissertation.

² MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsche Ausgabe von Dr. Th. ZETTEL, Berlin. Verlag von M. KRAYN, 1900.

Man hat gefunden, daß die verwandten Elemente sich bezüglich ihrer Löslichkeit in direkte oder umgekehrte Reihen der Atomgewichte ordnen. So nimmt in der Gruppe Ba, Sr, Ca, Mg die Löslichkeit der Sulfate, Chloride und Nitrate mit steigendem Atomgewicht des Metalles ab, die der Hydroxyde zu, so zeigen die Jodide, Bromide, Chloride beim Kalium mit dem Atomgewicht abnehmende, bei den meisten edleren Metallen, z. B. Pb, Hg, Ag, mit abnehmendem Atomgewicht, zunehmende Löslichkeit.

Das Fluor folgt den für die Gruppe der Halogene maßgebenden Regeln bezüglich der Löslichkeit nicht. Es bildet z. B. nicht wie die übrigen Halogene mit Silber unlösliche Verbindungen, dagegen bildet es solche mit den Erdalkalien, die ihrerseits mit den anderen Halogenen lösliche Verbindungen bilden.

Derartige bei den Fluorverbindungen auftretende Ausnahmeerscheinungen sollten ermittelt werden, und zwar suchte ich das Ziel zunächst durch Bestimmung der Löslichkeit von Metalloxyden in Flußsäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu erreichen.

Es wurde für zweckmäßig erachtet, nicht eine Lösung der Metallfluoride in Wasser vorzunehmen, sondern die Metalloxyde selbst in Flußsäure zu lösen, da man nur so die Gewißheit hat, schließlich eine an Oxyd gesättigte Lösung zu erhalten. Würde man die betreffenden Metallfluoride anwenden, dann würde durch hydrolytische Spaltung, d. h. unter dem Einfluß von Wasser zwar auch Flußsäure und Metalloxyd entstehen, doch wäre es möglich, daß letzteres nicht ausfällt, sondern etwa in ungesättigter oder in kolloidaler Lösung vorhanden wäre. Wir hätten dann das Metalloxyd nicht als Bodenkörper.

Zunächst galt es, eine Schwierigkeit zu überwinden, die allen Arbeiten mit Flußsäure sich entgegenstellt, nämlich geeignete Gefäße zur Ausführung der Untersuchungen in Anwendung zu bringen.

Die Versuche, Glasgefäße zu verwenden, die mit Paraffin oder Stearin überzogen waren, scheiterten bald an dem geringen Widerstande, welchen diese Körper der dauernden Einwirkung der Flußsäure entgensetzten.

Die relativ größte Widerstandsfähigkeit beobachtete ich beim reinen Bienenwachs, das wohl wegen seiner weniger krystallinischen Struktur sich dem Glase am besten anschmiegt und so der Flußsäure den Zutritt am meisten erschwert. Daher wählte ich auch

einen Wachsüberzug für die von mir in Gebrauch genommenen Meßpipetten.

Der Überzug war hinreichend durchscheinend, so daß man die Eichmarke gut erkennen konnte.

Als Umkleidung für meine Meßkolben fand ich einen passenden, recht wirksamen Stoff in einem unter dem Namen „Französischer Marineleim“ in den Handel kommenden Dichtungsmittel.¹

Dieser Leim schmilzt leicht zu einer mäßig dickflüssigen Masse, legt sich dann dicht an die Wandungen des Glasgefäßes an und schützt dieses so vor den Angriffen der Flusssäure. Ist die Leimschicht nicht zu dick, so besteht auch hier noch genügende Transparenz zur Ablesung von Volummarken.

Zum Überziehen von Pipetten, wie überhaupt kleineren Meßgefäßen, eignet sich der „Französische Marineleim“ kaum, weil er zuviel aufrägt. Die Löslichkeitsbestimmungen selbst wurden in dichtschiessenden Flaschen von ca. 80 ccm Inhalt vorgenommen, die ich bei MERCK in Darmstadt aus dem altbewährten Guttapercha herstellen ließ.

So hatte ich, allerdings bei dem großen Nachteil, daß die Beobachtung der Reaktion unmöglich war, auch hier die Gewähr, daß die Flusssäure selbst bei dauerndem Gebrauch keinen Schaden thun konnte.

Bei meiner Arbeit benutzte ich Meßgefäße folgender Dimensionen:

Kolben: 200 ccm, 100 ccm, 50 ccm,

Pipetten: 25 ccm, 20 ccm, 10 ccm.

Der wahre Inhalt dieser Gefäße, auf Eingufs, bezw. Ausblasen bestimmt, betrug nach dem Überziehen mit der schützenden Substanz:

bezw. 180.5 ccm, 95.3 ccm, 48.0 ccm,

bezw. 24.5 ccm, 19.7 ccm, 9.6 ccm.

Da meine Untersuchungen zunächst darauf gerichtet waren, Löslichkeiten von Schwermetallen in Flusssäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu bestimmen, stellte ich mir mit Hilfe obiger Meßgefäße aus der als chemisch-rein käuflichen,

¹ Nach einer Angabe im Chemikerkalender von 1899 kann der Marineleim erhalten werden, indem man 4 Tage lang 1 Teil Kautschuk und 3 Teile Teeröl digeriert, die Flüssigkeit dekantiert und darin 3 Teile Schellack löst; mein Präparat war von der Firma DUCRETET & LEJEUNE, Paris, bezogen.

von mir nochmals destillierten, ca. 20fach normalen Ausgangssäure (I) verdünnte Flußsäure von folgenden Konzentrationen her:

I. HF	Titer	20.1
II. HF	„	2.17
III. HF	„	1.11
IV. HF	„	0.57
V. HF	„	0.24
VI. HF	„	0.12

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß es trotz aller Vorsicht bei derartigen Arbeiten kaum möglich ist, einen leichten, durch Einatmung von Flußsäuredämpfen hervorgerufenen Katarrh zu vermeiden.

I. Quecksilberfluorid.

A. Nach diesen vorbereitenden Arbeiten begann ich meine Untersuchungen mit der Bestimmung der Löslichkeit von rotem Quecksilberoxyd¹ in Flußsäure, die ich in folgender Weise ausführte.

Entsprechende äquivalente Mengen HgO wurden in je 48 ccm Flußsäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI), die sich in den Guttaperchaflaschen befanden, eingetragen. Die Versuche wurden im Schüttelthermostaten bei einer Temperatur von 25° C. vorgenommen.

Durch Elektrolyse wurde in Proben von je 9.6 ccm festgestellt, welche Mengen HgO in Lösung gegangen waren.

Die hierbei gefundenen Zahlen zeigten das Fortschreiten der Löslichkeit gemäß der Konzentration der Flußsäure und der Dauer des Versuches.

Nach längerem Schütteln ergaben sich als größte Werte für die Löslichkeit von HgO in HF, bezogen auf je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit, für die verschiedenen Konzentrationen der Flußsäure folgende Zahlen:

HF	enthielten in 9.6 ccm gelöst:
Titer	Hg in g
0.12	0.0242
0.24	0.0475
0.57	0.1210
1.11	0.2247
2.17	0.4976

¹ Nach letztthin von OSTWALD ausgeführten Versuchen (s. *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 495) ist die Löslichkeit des gelben Quecksilberoxyds etwas größer, da dasselbe eine geringere Korngröße besitzt.

Zwischen den beiden letzten Bestimmungen bei jeder Konzentration, die durch einen verhältnismäßig größeren Zeitraum getrennt waren, war die Zunahme der Löslichkeit stets nur noch sehr gering, so daß man in Anbetracht der nicht gerade übermäßig weitgehenden Genauigkeit der Analysenmethode wohl die Bezeichnung „größte Werte“ aufrecht erhalten kann. Bei monatelangem Schütteln könnte sich die Grenze der Löslichkeit vielleicht noch etwas verschieben.

Obige Zahlen habe ich in Grammatome umgerechnet und beziehe dieselben auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

Kurve I (s. S. 27) veranschaulicht die so erhaltenen Werte. Um die gefundenen Zahlen für die Löslichkeit von HgO in HF mit den theoretischen, d. h. den je 1000 ccm der entsprechend konzentrierten Flufssäure äquivalenten Mengen HgO vergleichen zu können, habe ich die diesbezüglichen Werte in Tabelle I zusammengestellt.

Die Zahlen in der dritten Kolumne sind die der angewandten Flufssäure entsprechenden Äquivalente.

Tabelle I.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Hg		berechnet
	gefunden	berechnet	gefunden
0.12	0.01258	0.06	4.8
0.24	0.0247	0.12	4.9
0.57	0.0629	0.285	4.5
1.11	0.1168	0.555	4.8
2.17	0.2586	1.085	4.2

Wir ersehen aus Tabelle I, daß die thatsächliche Löslichkeit von HgO in HF weit hinter der theoretisch möglichen zurückbleibt, sie beträgt, wie die Kolumne IV der Tabelle zeigt, nur ca. 20 bis 25% derselben.

Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Flufssäure annähernd proportional der Konzentration der Flufssäure zunimmt; die entsprechende Kurve verläuft fast linear. Hieran knüpft sich folgende Überlegung. Die zutreffende Reaktionsgleichung sei:

dann wäre:

$$[\text{HgF}_2] = k \cdot [\text{HF}]^2,$$

d. h. die Löslichkeit müßte mit dem Quadrate der Flußsäurekonzentration zunehmen. Das gefundene Resultat dagegen führt zu der Reaktionsgleichung:

Es ist demnach durch vorstehende Versuche ein weiterer Beweisgrund erbracht worden, H_2F_2 als die Molekularformel der Fluorwasserstoffsäure anzunehmen.

Für die Annahme einer zweimolekularen Volumzusammensetzung der Flußsäure sprechen auch die Leitfähigkeit der HF-Lösungen und nach VERNON¹ der Siedepunkt des kondensierten Gases, sowie dessen zwischen H_2F_2 und HF liegende Dampfdichte.

B. Es wurden nunmehr Versuche angestellt, wie sich die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Flußsäure gestaltet, wenn man dieser vorher eine Lösung von Alkalifluorid zusetzt.

Die Wirkung solchen Zusatzes könnte entweder eine Löslichkeitserhöhung des HgO sein, falls sich analog, wie bei den anderen Halogenen komplexe Salze bildeten (z. B. KHgF_3), oder es würde eine Löslichkeitsverminderung eintreten, wenn die aktive Masse der Flußsäure durch Bildung von saurem Alkalifluorid verringert wird. Das letztere ist nach meinen Versuchen der Fall.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Je 24.5 ccm Flußsäure verschiedener Konzentration wurden mit 19.7 ccm ca. Normalfluorkaliumlösung versetzt, dazu wurden die der nunmehrigen Konzentration der Flußsäure entsprechenden Mengen Quecksilberoxyd gethan und die Flüssigkeit auf 48.0 ccm aufgefüllt.

Die Bestimmungen wurden gleichfalls in Guttaperchaflaschen, die sich bei 25° C. im Schüttelthermostaten befanden, vorgenommen.

Durch obige Verdünnung der Flußsäure erhielt ich zunächst die HF-Titer: 0.12, 0.29, 0.57, 1.11, alle außerdem 0.41 normal an KF.

Die gefundenen Löslichkeiten in HF mit KF-Gehalt schwanken in unregelmäßiger Weise von 0.4—0.02 der Löslichkeiten ohne KF.

¹ NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 314.

Da die Zahlen keine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen, so sei auf ihre Wiedergabe verzichtet. Sie beweisen jedenfalls das Fehlen einer Komplexbildung, wie sie bei den anderen Halogenen bekannt ist.

II. Kupferfluorid.

Als zweites Metall für meine Untersuchungen wählte ich das Kupfer.

Es ist bekannt, daß metallisches Kupfer von Flußsäure so gut wie gar nicht angegriffen wird; es lag mir daran, zu ermitteln, wie sich die Löslichkeit von CuO in HF bzw. in HF + KF gestaltet.

Die Versuche führte ich in ganz analoger Weise wie bei I aus.

A. Wiederum wurden je 48 ccm Flußsäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI) mit den äquivalenten Mengen CuO versetzt.

Die Guttaperchaflaschen wurden wiederum bei 25° C. im Thermostaten geschüttelt.

Bei den Elektrolysen der Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit ergaben sich für die verschiedenen Konzentrationen der Flußsäure nachstehende „größte Werte“:

HF Titer:	abgeschieden Cu in g aus je 9.6 ccm
0.12	0.0187
0.28	0.0709
0.57	0.1519
1.08	0.2215 ¹
2.28	0.2646 ¹

Diese Werte, ausgedrückt in Grammatomen Cu auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit, habe ich mit den „theoretischen“ Werten für die Löslichkeit (d. h. der äquivalenten Mengen) von CuO in HF zu Tabelle III vereinigt.

Kurve III (s. S. 30) veranschaulicht diese Zahlen.

Tabelle III.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu	
	gefunden	berechnet
0.12	0.0307	0.06
0.28	0.1164	0.14
0.57	0.2494	0.285
1.08	0.388	0.54
2.28	0.463	1.14

¹ Die für HF_{1.08} und HF_{2.28} angegebenen Zahlen beziehen sich auf je 9 ccm Lösungsflüssigkeit, da für die fragliche Pipette eine Erneuerung des Überzuges notwendig geworden war.

Aus Tabelle III geht zunächst hervor, daß das Lösungsvermögen der Flußsäure dem Kupferoxyd gegenüber weit größer ist, als gegenüber dem Quecksilberoxyd wie es auch nach den Löslichkeiten beider Oxyde¹ zu erwarten war.

Die für $\text{HF}_{0.28}$ und $\text{HF}_{0.57}$ gefundenen Zahlen kommen den theoretischen recht nahe; dagegen nimmt für die stärkeren Konzentrationen der Flußsäure die Löslichkeit nur wenig zu: Wir können hier die starke Abnahme der Dissoziation mit zunehmender Konzentration der Flußsäure beobachten.

B. Entsprechend I B habe ich auch Löslichkeitsbestimmungen für CuO in $\text{HF} + \text{KF}$ ausgeführt, bei denen ich mein Augenmerk wiederum insbesondere auf Beobachtung eventueller Komplexsalzbildungen richtete, zu denen das Kupfer im allgemeinen große Neigung hat.

Die Versuchsanordnung war derjenigen ad I B analog.

Bei den Elektrolysen von je 9.6 ccm der resp. Lösungen erhielt ich in dieser Versuchsgruppe folgende Werte:

HF Titer	abgeschieden Cu in g auf je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit
0.12	0.0217
0.28	0.0392
0.57	0.0878
1.11	0.1493
2.17	0.1533

Die in Kolumne II dieser Tabelle aufgeführten Zahlen ergeben Kurve IV (s. S. 30).

Tabelle IV.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu	
	mit KF	ohne KF
0.12	0.0356	0.0307
0.28	0.06437	0.1164
0.57	0.1442	0.2494
1.11 (1.08)	0.2451	0.388
2.17 (2.28)	0.2517	0.4632

Aus Tabelle IV ersehen wir, daß auch für Kupferoxyd durch Zusatz von Alkalifluorid die Löslichkeit vermindert wird.

¹ Vergl. IMMERWAHR, *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1901), 477.

Man kann demnach auch hier annehmen, daß eine Komplexsalzbildung nicht stattfindet. Die Ausnahme für $\text{HF}_{0.12}$, wo geringe Zunahme der Löslichkeit beobachtet wurde, ist wohl nur scheinbar und auf die bei dieser geringsten Konzentration der Flußsäure am stärksten hervortretenden Versuchsfehler zurückzuführen.

Leider ist eine analoge Untersuchung der Löslichkeit des Kupferoxyduls, die vielleicht eine Aufklärung der interessanten Erscheinungen gewährt hätte, nicht möglich gewesen.

Das Kupferoxydul zersetzte sich stets unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung des Oxydsalzes:

Wenn BERZELIUS¹ angiebt, Kupferfluorür erhalten zu haben, als er Kupferoxydul zu einem Überschuß von Fluorwasserstoffsäure fügte, und dasselbe als eine Substanz von roter Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol und Fluorwasserstoffsäure, beschreibt, so ist er bereits, durch Versuche von FRANCESCO MAURO² widerlegt worden.

Bevor ich meine Untersuchungen über das Kupferfluorid abschliesse, möchte ich noch einen Versuch erwähnen, den ich ausführte, um unmittelbar einen Maßstab zu gewinnen für die Wirksamkeit der Flußsäure im Vergleich zu anderen Säuren.

I. Ich brachte zunächst 50 ccm Normaleessigsäure mit der äquivalenten Menge Kupferoxyd zusammen und schüttelte im Thermostaten bei 25° C.

Bei der Elektrolyse der einzelnen Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit erhielt ich hierbei abgeschiedenes Kupfer 0.1021 g, d. h. 0.1677 g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

II. Einen analogen Versuch führte ich aus, um die Löslichkeit von Kupferoxyd in Normalsalpetersäure zu ermitteln. Die Bestimmung ergab, daß nach mehrtägigem Schütteln in 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.2742 g Cu enthalten waren. Diese Zahl entspricht 0.4802 g-Atomen Cu auf 1000 ccm.

Der Theorie nach müßte man für ein zweiwertiges Metall einer normalen, einbasischen Säure gegenüber eine Löslichkeit von 0.5 g-Atomen auf 1000 ccm erwarten; die weitere Zunahme der

¹ *Pogg. Ann.* 1, 28.

² *Z. anorg. Chem.* 2, 25.

Löslichkeit bis zur Einstellung des völligen Gleichgewichtes, soweit dieselbe nicht überhaupt z. B. durch Hydrolyse beeinflusst ist, scheint nur recht langsam fortzuschreiten.

Die gefundenen Werte für die Löslichkeit des Kupferoxyds sind demnach folgende:

Säure:	g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit
$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	0.1677
HF	0.388
HNO_3	0.4802

Vergleicht man diese für Normalelessigsäure bzw. Normalsalpetersäure ermittelten Zahlen mit der für Flufssäure HF_{108} gefundenen, so ergibt sich, daß die Flufssäure in ihrer Wirksamkeit der Salpetersäure weit näher steht als etwa der Essigsäure.

Die mangelnde Gesetzmäßigkeit in den CuO-Löslichkeiten rührt wahrscheinlich von der sehr variablen Löslichkeit des Oxyds je nach seiner Modifikation her, wie auch IMMERWAHR (loc. cit.) fand.

III. Cadmiumfluorid.

Das Cadmiumfluorid erschien für Löslichkeitsbestimmungen besonders geeignet, weil für das Chlorid, Bromid und Jodid des Cadmiums bereits ähnliche Versuche ausgeführt worden sind und erwartet wurde, durch ergänzende Untersuchungen und Ausdehnung der sich anschließenden Überlegungen auf die ganze Gruppe der Halogene die hier bestehende Lücke ausfüllen zu können.

Da das Cadmiumoxyd ebenso wie das metallische Cadmium von Flufssäure nur bei Rotglut in Cadmiumfluorid übergeführt wird, mußte hier eine andere Anordnung der Versuche Platz greifen.

A) KAHLBAUM'sches chemisch-reines Cadmiumfluorid wurde in Wasser eingetragen und seine Löslichkeit bei 25°C . bestimmt.

Das Gleichgewicht suchte ich einerseits durch dauerndes Schütteln im Thermostaten zu erreichen, andererseits führte ich den Versuch auch so aus, daß ich das Cadmiumfluorid mit Wasser erhitze und dann die heiße Lösung bei 25° stehen liefs bis zur Konstanz des Gehaltes an CdF_2 .

Die in Lösung gegangene Menge CdF_2 wurde in beiden Fällen durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels bestimmt.

Die größten Mengen gelöstes CdF_2 fand ich nach den beiden Versuchsmethoden nicht völlig übereinstimmend.

Die Bestimmung der Löslichkeit von CdF_2 in H_2O durch Erhitzen, nachheriges Abkühlen auf 25° und Stehenlassen, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr abnimmt, ergab als Maximum in einer Probe von 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.3931 g CdF_2 .

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von CdF_2 in H_2O nur durch Schütteln bei 25° fand ich als größte Menge 0.4107 g CdF_2 in einer Probe von 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit.

In Mol auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit ausgedrückt, ergaben die beiden Methoden:

$$\begin{array}{c} 0.292 \text{ Mol } \text{CdF}_2 \\ \text{bezw. } 0.286 \text{ Mol } \text{CdF}_2. \end{array}$$

Die geringe Differenz der beiden Resultate beruht wahrscheinlich auf Versuchsfehlern, und ich werde zum Vergleich den sich ergebenden Mittelwert heranziehen.

Was das Vergleichsmaterial betrifft, so liegen über die Löslichkeit der Halogensalze des Cadmiums neben einzelnen Angaben älterer Chemiker hauptsächlich solche von ETARD¹ und in neuerer Zeit von DIETZ² vor, welch letzterer bei seinen Bestimmungen insbesondere die verschiedenen Hydratzustände der betreffenden Salze berücksichtigt.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser und bildet Hydrate. DIETZ giebt außer dem Monohydrat $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ noch die beiden Hydrate $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ an.

Für diese drei Hydrate hat er Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch führten seine Versuche, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes zu bestimmen, zu keinem Resultat, da das Anhydrid immer unter Aufnahme von Krystallwasser in das Monohydrat überging.

Das Cadmiumbromid ist wasserfrei und als bis ca. 36° beständiges Tetrahydrat bekannt. Letzteres geht oberhalb 38° in $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ über.

Löslichkeitsbestimmungen sind von DIETZ nur für das Monohydrat $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und für das Tetrahydrat $\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausgeführt worden.

Das Cadmiumjodid ist ebenso wie das Cadmiumfluorid nur wasserfrei bekannt. DIETZ hat für das erstere Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch ist auch hier ein unmittelbarer Ver-

¹ *Ann. Chim. Phys.* 2, 503.

² *Z. anorg. Chem.* 20, 240.

gleich nicht angängig, da DIETZ, der auch bei verschiedener Temperatur gearbeitet hat, seine Zahlen in Gewichtsprozenten der gesättigten Lösung angiebt.

ETARD bezieht alle seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne überhaupt die Existenz der Hydrate zu erwähnen, so daß man nichts darüber erfährt, welcher Bodenkörper für die Löslichkeit anzunehmen ist.

B) Nach einer Angabe von BERZELIUS ist das Cadmiumfluorid in Flußsäure stärker löslich als in Wasser.

Für diese Erscheinung, die in dem Verhalten von HgCl_2 zu HCl eine Analogie findet, war wohl ein quantitativer Beweis bisher noch nicht erbracht worden, daher machte ich neben der vorstehenden Bestimmung der Löslichkeit von Cadmiumfluorid für Wasser auch eine solche für Flußsäure.

Die Versuchsanordnung war folgende:

48 ccm Flußsäure ($\text{HF}_{1.08}$), die sich in einer der erwähnten Guttaperchaflaschen befanden, wurden mit der äquivalenten Menge Cadmiumfluorid versetzt und im Thermostaten bei 25° mehrere Tage geschüttelt.

Von Zeit zu Zeit wurde durch elektrolytische Abscheidung die Menge Cadmium bestimmt, welche in einer Probe von je 9 ccm Lösungsflüssigkeit enthalten war.

Für diese Elektrolysen wurde die Form des Doppelcyanids gewählt, aus welcher sich das Cadmium als taubengrauer, festhaftender Überzug abscheidet, der sich bequem auswaschen und trocknen läßt.

Die Versuche ergaben als größten Wert 0.3739 g abgeschiedenes Cadmium aus 9 ccm Lösungsflüssigkeit, d. h. 0.372 Mol CdF_2 auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

Man hat demnach:

	gelöst CdF_2 in Mol auf
Lösungsmittel	1000 ccm Lösungsflüssigkeit
$\text{HF}_{1.08}$	0.372
H_2O	0.289

d. h. die Löslichkeit des Cadmiumfluorids in Flußsäure ist größer als in Wasser. Diese Erscheinung kann man wohl nur durch Bildung eines sauren Cadmiumfluorids oder einer Komplexverbindung, Cadmiumfluorwasserstoffsäure erklären.

IV. Bleifluorid.

Als vierten Körper zur Untersuchung der Löslichkeit wählte ich das Bleifluorid.

Die Stellung des Bleies in der Mitte der Metalle liefs vermuten, daß sich einer Untersuchung dieses Körpers gröfsere Schwierigkeiten entgegenstellen, als einer solchen irgend eines anderen mit vorzüglicher Neigung entweder zur Komplexbildung oder zur Bildung von Einzelionen.

Es war demnach vorauszusehen, daß bei dem Blei, eigenartige, verwinkelte Erscheinungen zu Tage treten werden.

A) Um die Löslichkeit von Bleioxyd in Flufssäure zu untersuchen, brachte ich, analog der vorstehend unter I und II angegebenen Methode, äquivalente Mengen PbO mit $\text{HF}_{1.1}$ bzw. $\text{HF}_{0.6}$ zusammen und schüttelte bei 25° im Thermostaten. Nach mehrtägigem Schütteln nahm ich Proben von je 9 ccm heraus, um die in Lösung gegangene Menge PbO zu bestimmen.

Es wurde die elektrolytische Bestimmung des Bleies in Form von Bleisuperoxyd gewählt.

Trotzdem ich unter Beobachtung aller Vorschriften den elektrischen Strom mehrere Stunden durch die Flüssigkeit hindurchführte, wurde keine Abscheidung von Bleisuperoxyd bemerkt; eine Gewichtszunahme der als Anode dienenden Platinschale fand nicht statt.

Dasselbe negative Resultat ergab sich auch bei meinem Versuch, Bleioxyd in circa zweifach normaler Flufssäure bzw. PbO in HF mit Zusatz von KF zu lösen. Ferner habe ich auch Bleioxyd mit ca. 30fach normaler Flufssäure stark erhitzt. Die auf 25° abgekühlte filtrierte Flüssigkeit enthielt, wie die Prüfung mit Schwefelammonium bzw. Kaliumbichromat ergab, ebenfalls kein Blei.

Es wäre nun zu entscheiden, ob Bleioxyd von Flufssäure überhaupt nicht angegriffen wird, ob etwa gebildetes Bleifluorid ausfällt und sich so der Untersuchung der filtrierten Lösungsflüssigkeit entzieht, oder ob es sich hier um eine Mantelbildung handelte, in der Weise, daß zunächst gebildetes Bleifluorid eine fernere Einwirkung von Flufssäure auf das Bleioxyd verhindert.

Ich suchte zunächst das Versuchsmaterial zu vergrößern.

Metallisches Blei wird bekanntlich von Flufssäure äußerst wenig angegriffen, so daß man häufig Flufssäure in Bleigefäßen aufbewahrt.

Bleisuboxyd konnte zur Untersuchung nicht herangezogen werden, da auch für dieses die schon beim Kupferoxydul gemachte Beobachtung gilt, daß es mit Säure unter Abscheidung von metallischem Blei in Bleioxyd übergeht bzw. Bleioxydverbindungen bildet.

Die höheren Oxyde des Bleies wurden wegen der bei ihnen auftretenden Zersetzungs- und Oxydationserscheinungen übergangen.

Dagegen führte ich die eingangs erwähnte Untersuchung noch für das Bleihydroxyd durch.

Bleihydroxyd stellte ich her durch Eintragen von Bleiacetat-lösung in Ammoniak, eine Methode, die zuerst von TÜNNERMANN ausgeführt wurde. Der schwere weißse Niederschlag wurde unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Nach DAMMER II, 2, 525 entspricht dem so hergestellten Bleihydroxyd auf Grund der gefundenen Menge Wasser die Formel $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Von dem Bleihydroxyd schüttelte ich äquivalente Mengen mit $\text{HF}_{2.72}$ bzw. $\text{HF}_{0.26}$ im Thermostaten bei 25° .

Die Untersuchung der betreffenden Lösungen ergab, daß 9 ccm Flußsäure vom Titer $0.26 : 0.0243$ g Pb gelöst enthielten, während in der Flußsäure vom Titer 2.72 quantitativ bestimmbare Mengen Blei nicht vorhanden waren.

0.02425 g Pb auf 9 ccm entsprechen 0.01302 g-Atomen Blei auf 1000 ccm. Die theoretisch mögliche Löslichkeit des Bleies in $\text{HF}_{0.26}$ beträgt 0.13 g-Atome.

Der Versuch hat demnach gezeigt, daß Bleihydroxyd wohl in schwacher Flußsäure, nicht aber in Flußsäure stärkerer Konzentration löslich ist.

Da eine Titration von $\text{HF}_{2.72}$ nach dem Versuch eine geringe Abnahme des Titors ergab, kann man wohl annehmen, daß sich hier in der That zunächst ein geringer Teil Bleifluorid gebildet hat, der in der immerhin noch sehr konzentrierten Flußsäure unlöslich ist und die weitere Menge Bleihydroxyd schützend umgiebt.

B) Behufs Ergänzung des hier gefundenen Resultates wurden weiterhin folgende Versuche ausgeführt.

1. Zunächst schüttelte ich Bleihydroxyd mit destilliertem Wasser mehrere Stunden bei Zimmertemperatur, um die eventuelle Löslichkeit zu ermitteln.

Da es schwierig ist, eine Flüssigkeit, die mit Bleihydroxyd in Berührung war, vollständig von allen Spuren Blei zu

befreien, zeigte das Filtrat stets eine, wenn auch nur sehr geringe Trübung und schwach alkalische Reaktion; auf Zusatz von Ammoniumsulfid aber entstand ein ganz bedeutender Niederschlag von Schwefelblei.

Bei längerem Stehen der Flüssigkeit und mehrmaligem Filtrieren in ganz trockene Gefäße erhielt ich doch schliesslich ein durchaus klares Filtrat, welches neutrale Reaktion zeigte und auf Zusatz von Schwefelammonium nicht einmal eine Trübung ergab.

Bleihydroxyd ist demnach in Wasser nicht merklich löslich; die vorher gemachten Beobachtungen der alkalischen Reaktion und des Niederschlages von Schwefelblei beruhten nur auf, dem Filtrat mechanisch beigemengten Spuren von Bleihydroxyd, das als solches alkalisch¹ reagiert.

2. Durch Zusatz von Bleiacetatlösung zu den wässerigen Lösungen der betreffenden Kaliumhalogensalze stellte ich die vier Halogensalze des Bleies her.

Die Niederschläge von PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 und PbF_2 wurden unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Alle vier Salze zeigten in wässriger Lösung schwach saure Reaktion, die durch hydrolytische Spaltung hervorgerufen wurde.

Bestimmungen der Löslichkeit von PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 in H_2O von v. ENDE² ausgeführt, hatten folgendes Ergebnis:

Chlorid	38.8 Millimol
Bromid	26.3 Millimol
Jodid	1.6 Millimol.

Das Fluorid scheint sich nicht in diese Reihe einzufügen, denn ein Versuch ergab für die Löslichkeit desselben 5.5 Millimol auf 1000 ccm H_2O .

Wurden die vier Bleihaloide zugleich mit Bleihydroxyd in Wasser geschüttelt, dann wurde für das Chlorid Abnahme, für das Jodid und Fluorid Zunahme des Bleigehalts beobachtet, was auf Bildung basischer oder komplexer Verbindungen deutet.

3. Eine Prüfung der vier Kaliumhalogensalze hinsichtlich ihrer Reaktion auf Lackmuspapier ergab, daß das Chlorid, Bromid und Jodid keine Färbung hervorriefen, das Fluorid rotes Lackmuspapier schwach blau, blaues schwach rot färbte.³

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 25, 396.

² Z. *anorg. Chem.* 26 (1901), 129.

³ Vergl. ABEGB und IMMERWAHR, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 143.

Zu den Lösungen der Kaliumhalogensalze fügte ich Bleihydroxyd und schüttelte mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Es ergab sich hierbei folgende Änderung der Reaktion gegen Lackmus.

Das Chlorid bzw. $\text{KCl} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ reagierte schwach alkalisch, das Fluorid deutlich alkalisch, das Bromid und Jodid zeigten starke Blaufärbung des roten Lackmuspapieres.

Beim Jodid war zugleich eine beginnende Zersetzung und Jodausscheidung wahrzunehmen.

Der Nachweis von Blei jedoch in den vier Salzlösungen war weder durch Kaliumbichromat noch durch Schwefelammonium möglich. Die Änderungen der Reaktion gegen Lackmus können demnach auch nicht auf spurenhafte Beimengungen von Bleihydroxyd zurückgeführt werden.

Den bei obigen Versuchen stattfindenden Vorgang hat man in folgender Weise darzustellen.

dem entspricht nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\text{KJ}^2 \cdot h}{\text{KOH}^2 \cdot j} = k$$

oder einfacher:

$$\frac{\text{J}^2 \cdot h}{\text{OH}^2 \cdot j} = k,$$

wenn J die Jodionenkonzentration, OH die Hydroxylkonzentration, h die Löslichkeit des Bleihydroxyd, j die des Bleihaloids bezeichnet.

Demnach:

$$\text{OH} = \text{J} \sqrt{\frac{h}{j \cdot k}}$$

oder:

$$\text{J} \sqrt{\frac{h}{k}} = \text{K} \text{ gesetzt.}$$

$$\text{OH} = \frac{\text{K}}{\sqrt{j}},$$

d. h. die Hydroxylkonzentration, und damit die alkalische Reaktion ist abhängig von der spezifischen Löslichkeit des betreffenden Bleihalogensalzes; sie ist dieser umgekehrt proportional und nimmt demnach vom Chlorid nach dem Jodid hin zu, da für das Blei die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zunimmt.

Als Ergebnis der mitgeteilten Versuche fand sich:

Mercurifluorid ist in Lösung zu ca. 80% hydrolytisch gespalten und die Hydrolyse erfordert für die Flufssäure die Formel H_2F_2 .

Cuprifluorid ist ebenfalls hydrolysiert, doch erheblich geringer. KF erniedrigt die Löslichkeit von HgO und CuO in Flufssäure, wodurch die Existenz komplexer Fluoride ausgeschlossen ist.

Cadmiumfluorid ist in Wasser etwa 0.3 Molar löslich, in Flufssäure erheblich mehr.

Bleifluorid fällt aus der Reihe der Bleihaloide durch geringe Löslichkeit heraus. Bleihydroxyd zersetzt bis zu einem Gleichgewicht mit freiem Alkali die Alkalihaloide gemäß den Bleihaloidlöslichkeiten und scheint mit den Bleihaloiden komplexe Verbindungen zu bilden.

Breslau, Chemisches Institut (phys.-chem. Abteilg.), Februar 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1901.