

# Ueber Doppelfluoride des vierwerthigen Ceriums;

von *Eberhard Rimbach* und *Herman F. C. Kilian*.

(Eingelaufen am 7. April 1909.)

Unsere Kenntniss der Halogenverbindungen des vierwerthigen Ceriums ist in Folge der Zersetzlichkeit dieser Körper noch sehr lückenhaft. Das Chlorid  $\text{CeCl}_4$  ist bislang nur in Lösung erhalten worden, wahrscheinlich in Form einer sehr unbeständigen Cerichlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{CeCl}_6$ , von der einige schwerlösliche Doppelverbindungen mit organischen Basen bekannt sind.<sup>1)</sup> Beim Bromid und Jodid wird voraussichtlich die Zersetzlichkeit gegenüber dem Chlorid sich noch steigern, und in der That konnte bis jetzt keines dieser Halogenide dargestellt werden. Am meisten Aussicht auf Stabilität haben hier die Verbindungen mit dem elektronegativsten Halogen, dem Fluor.

So vermochte denn auch Brauner<sup>2)</sup> durch Lösen von Cerihydroxyd  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  in wässriger Fluorwasserstoffsäure das Fluorid  $\text{CeF}_4$  zu gewinnen in Form einer braunen, beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Fluorwasserstoff sich zersetzenden Masse. Ferner isolirte er ein Kaliumdoppelfluorid der Formel



in Form eines mikrokrySTALLINISCHEN, unlöslichen Pulvers durch Behandeln des unlöslichen Cerihydroxyds mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydrofluorid. Weiter reichen aber unsere Kenntnisse über Fluorverbindungen des vierwerthigen Cers vorläufig nicht. Im Nachfolgenden findet sich eine kleine Erweiterung des einschlägigen Beobachtungsmaterials.

<sup>1)</sup> Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 305 (1898).

<sup>2)</sup> Brauner, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 110 (1882).

### **Ceridoppelfluoride mit Alkalimetallen.**

Zunächst versuchten wir, ausser dem von Brauner schon beschriebenen Kaliumsalz auch die entsprechenden Verbindungen der anderen Alkalimetalle darzustellen, und zwar ein Mal an der Hand der von Brauner benutzten Darstellungsmethode, Behandeln von Cerihydroxyd mit fluorwasserstoffhaltigen Lösungen von Alkalifluoriden, dann aber auch durch directes Zusammenbringen einer fluorwasserstoffhaltigen Lösung von Certetrafluorid  $\text{CeF}_4$  mit Alkalifluoriden.

Für beide Verfahren ist ein vollständig oxydirtes, von Cerohydroxyd freies Cerihydroxyd durchaus nothwendig. Denn bei Anwesenheit von Cerohydroxyd bleiben den schwerlöslichen Ceridoppelfluoriden die entsprechenden Ceroverbindungen beigemengt, oder das Cerihydroxyd geht mit wässriger Flusssäure nur theilweise in Lösung und das entstehende unlösliche Cerofluorid lässt sich nicht abfiltriren, sondern geht durch das Filter. Zugleich scheint das suspendirte Cerofluorid katalytisch die Selbstzersetzung des Cerifluorides zu beschleunigen, sodass sich ständig immer mehr Cerofluorid abscheidet, bis schliesslich fast das ganze Cer aus dem vierwerthigen wieder in den dreierwerthigen Zustand übergegangen ist.

Die völlige Oxydation des Cerohydroxyds gestaltet sich ziemlich zeitraubend. In den aus reinem, von Lanthan und Didym freiem Ceroammonnitrat durch Fällern mit Kalilauge erhaltenen Niederschlag wurde nach Mosander's Verfahren mehrere Stunden Chlor eingeleitet. Das entstandene Cerihydroxyd löste man nach dem Auswaschen wieder in concentrirter ausgekochter Salpetersäure, fällte von Neuem mit Kalilauge, oxydirte wieder mit Chlor und wiederholte diese Operation 5—6 Mal. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Oxydation dient das Verhalten des Niederschlags gegen Flusssäure: ist nur noch  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  vorhanden, so löst er sich mit grosser Leichtigkeit zu

einer völlig klaren, in der Kälte beständigen, gelben Flüssigkeit.

Das Cerihydroxyd muss stets in feuchtem Zustande, bezw. in wenig Wasser suspendirt, zu den Lösungsversuchen verwendet werden; trocknet man es auf dem Filter an der Luft oder in gelinder Wärme, so geht die Lösung in Flusssäure sehr schwer und auch nur theilweise, nicht ohne Zersetzung, vor sich.

Zur Herstellung des Cerikaliumfluorides nach Brauner wurde so gewonnenes reines, in Flusssäure leicht lösliches Hydroxyd mit einer Lösung von Kaliumfluorid zusammengebracht und die Mischung gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Sofort ging die gelbe Farbe des  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  in eine weisse über und es bildete sich ein schwerer Körper etwas schleimiger Natur. Durch eine Reihe von Darstellungen und Analysen dieser Substanz liess sich zwar feststellen, dass sie sowohl Kalium als auch Cerium, und zwar in der vierwerthigen Stufe, enthielt, zugleich aber ergab sich die Gewissheit, dass die Zusammensetzung mit der Darstellung wechselte.

Auch die Vereinigung in einer Lösung von  $\text{CeF}_4$  in überschüssiger Flusssäure mit einer Fluorwasserstoff enthaltenden Lösung von Kaliumfluorid führte nicht zum Ziel. Der hierbei ausfallende, weisse, schleimige Körper enthält ebenfalls Kalium und vierwerthiges Cer, ist aber wie der obige von wechselnder Zusammensetzung. Das verwendete Kaliumbifluorid war völlig chlorfrei, eine Reductionswirkung auf das vierwerthige Cer daher ausgeschlossen.

Ersetzt man bei obigen Versuchen die Kaliumverbindung durch Natriumsalz, so gelangt man zu gleichem unerfreulichem Ergebniss.

Wir beschränken uns daher darauf, kurz die Resultate der Analysen einer Anzahl von Präparaten gesonderter Darstellung mitzutheilen. Die grossen Abweichungen in der Zusammensetzung der entstehenden Salze treten hier anschaulich hervor.

## Cerikaliumfluorid.

	I	II	III	IV	V
Ce	49,04	33,44	38,94	41,08	45,98
K	12,38	22,14	27,32	24,05	16,41
F	31,16	38,80	34,03	37,39	32,08
	aus $\text{CeF}_4$ , HF und KF			aus $\text{Ce}(\text{OH})_4$ u. $\text{KFHF}$ -Lösung	
	Mittelwerthe			Atomverhältnisse aus den Mittelwerthen	
	Ce	41,69		2,00	
	K	20,46		3,03	
	F	34,69		10,58	

## Cerinatriumfluorid.

	I	II	III	IV
Ce	47,61	48,95	54,03	60,76
Na	14,44	16,53	16,33	9,98
F	41,34	34,86	31,52	28,04
	aus $\text{CeF}_4$ , HF und NaF			aus $\text{Ce}(\text{OH})_4$ u. $\text{NaFHF}$ -Lösung
	Mittelwerthe			Atomverhältnisse aus den Mittelwerthen
	Ce	52,6		2,0
	Na	14,3		3,3
	F	33,9		9,5

Ueber die Ausführung der Analysen sei Folgendes bemerkt.

Das Salz wurde mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumnatriumcarbonat längere Zeit geschmolzen, die Masse völlig mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Cer zum Dioxyd verglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Calciumchloridlösung gefällt, der Niederschlag einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt und noch heiss abfiltrirt. Derselbe konnte nach dem Glühen und Behandeln mit Essigsäure als Calciumfluorid gewogen werden.

Zur Bestimmung des Kaliums vertrieb man in einer besonderen Probe des Salzes mit conc. Schwefelsäure das Fluor, fällte das Cer mit Ammoniumoxalat und wog das im Filtrat verbleibende Kalium als Kaliumsulfat.

Zieht man, unbekümmert um die grossen Abweichungen der Einzelwerthe unter einander, aus ihnen das Mittel und berechnet hiermit das Atomverhältniss der Componenten, so gelangt man allerdings zu Zahlen (siehe oben letzte Spalte), die beim Cerikaliumfluorid ziemlich gut mit der von Brauner für das Salz angegebenen

Zusammensetzung  $2\text{CeF}_4 \cdot 3\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Atomverhältniss  $\text{Ce} : \text{K} : \text{F} = 2 : 3 : 11$ ) übereinstimmen; weniger gut ist die Uebereinstimmung beim Cerinatriumfluorid, doch ist auch hier eine gewisse Annäherung unverkennbar. Dass das von Brauner erhaltene Kaliumsalz existirt, ist hiernach wohl unzweifelhaft, aber es macht den Eindruck, als ob dieses Salz rein nur unter gewissen günstigen Bedingungen, also gewissermaassen zufällig, erhalten würde und sich sonst vielleicht analoge Doppelverbindungen von anderer Zusammensetzung in kleinerer oder grösserer Menge ihm beimengten.

Entsprechende Versuche mit den anderen Gliedern der Alkaligruppe lieferten noch weniger einheitliche Körper, so dass von jeder Berechnung abgesehen werden musste. Nachfolgende Analysen sollen lediglich ein Bild der grossen Abweichungen geben.

Ceriammoniumfluorid.

	I	II	III
Ce	50,70	38,89	36,43
F	35,48	39,83	24,92

Cerilithiumfluorid.

	I	II	III
Ce	48,04	53,08	45,82
Li	10,52	8,62	12,28

Cerirubidiumfluorid.

	I	II	III
Ce	35,22	40,08	28,98
Rb	26,54	18,43	42,04

Cericaesiumfluorid.

	I	II	III
Ce	39,80	45,73	48,86
Cs	33,14	23,38	20,92

### Ceridoppelfluoride mit zweiwerthigen Metallen.

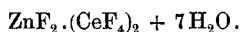
Mit zweiwerthigen Schwermetallen gelangt man hingegen auf dem angeführten Wege zu Doppelsalzen von bestimmter Zusammensetzung. Naturgemäss kamen nur solche Metalle in Betracht, deren Fluoride in Wasser oder wässriger Flusssäure löslich sind; fünf dieser Me-

talle, Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und Cadmium ergaben gut charakterisirte Doppelfluoride, Mangan hingegen, dessen Fluorür ebenfalls löslich ist, geht mit Certetrafluorid keine Verbindung ein.

Die Darstellungsweise aller dieser Doppelfluoride ist die gleiche. Frisch gefälltes, vollständig oxydirtes (siehe oben) Cerihydroxyd löst man in wässriger Flusssäure in der Kälte und giebt zu dieser Flüssigkeit eine Lösung des betreffenden Metallhydroxyds in überschüssiger Flusssäure. Schon nach wenigen Secunden beginnt das schwere, krystallinische Doppelsalz auszufallen.

Jede der nachstehend angeführten Analysen bezieht sich auf eine gesonderte Darstellung des betreffenden Körpers.

*Cerizinkfluorid,*

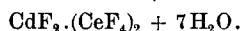


Weiss, krystallinisch, in reinem Wasser sich zersetzend.

- I. 0,6732 g gaben 0,0922 ZnS und 0,3514  $\text{CeO}_2$ .  
 0,5643 g „ 0,1037  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,8401 g „ 0,1176 ZnS und 0,4325  $\text{CeO}_2$ .  
 0,5211 g „ 0,0974  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,8023 g brauchten zur Reduction 23,9 ccm 0,1 n- $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	Ber. nach obiger Formel	I	Gef. II	Mittel
Zn	9,88	9,2	9,4	9,3
Ce	42,30	42,5	41,9	42,2
$\text{H}_2\text{O}$	19,05	18,4	18,7	18,6
$\text{Ce}^{\text{IV}}$	42,3	—	41,7	—

*Cericadmiumfluorid,*

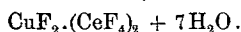


Weiss, krystallinisch, sich in Wasser zersetzend.

- I. 0,7011 g gaben 0,1128 Cd und 0,3385  $\text{CeO}_2$ .  
 1,0219 g „ 0,1757  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,6309 g „ 0,1009 Cd und 0,3053  $\text{CeO}_2$ .  
 0,9811 g „ 0,1746  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,7626 g brauchten zur Reduction 21,3 ccm 0,1 n- $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	Ber.		Gef.	
	nach obiger Formel	I	II	Mittel
Cd	15,86	16,1	16,0	16,05
Ce	39,52	39,3	39,4	39,35
H <sub>2</sub> O	17,79	17,2	17,8	17,50
Ce <sup>iv</sup>	39,52	—	39,1	—

*Cerikupferfluorid,*

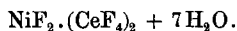


Hellblau, krystallinisch, in reinem Wasser sich zersetzend, aber schwieriger und viel weniger als die entsprechenden Verbindungen des Zinks und Cadmiums.

- I. 0,7102 g gaben 0,0844 Cu<sub>2</sub>S und 0,3690 CeO<sub>2</sub>.  
 0,8951 g „ 0,1691 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,6841 g „ 0,0822 Cu<sub>2</sub>S und 0,3466 CeO<sub>2</sub>.  
 0,9023 g „ 0,1696 H<sub>2</sub>O.

	Ber.		Gef.	
	nach obiger Formel	I	II	Mittel
Cu	9,63	9,5	9,6	9,55
Ce	42,10	42,3	42,2	42,25
H <sub>2</sub> O	19,10	18,9	18,8	18,85

*Cerinkelffluorid,*

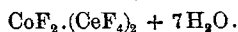


Apfelgrün, krystallinisch, in reinem Wasser zersetzlich.

- I. 0,7321 g gaben 0,0666 Ni und 0,3822 CeO<sub>2</sub>.  
 0,9121 g „ 0,1732 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,6989 g „ 0,0621 Ni und 0,3640 CeO<sub>2</sub>.  
 0,9002 g „ 0,1719 H<sub>2</sub>O.

	Ber.		Gef.	
	nach obiger Formel	I	II	Mittel
Ni	8,9	9,1	8,9	9,00
Ce	42,7	42,5	42,4	42,45
H <sub>2</sub> O	19,24	19,0	19,1	19,05

*Cerikobaltfluorid,*



Hellrosa, krystallinisch, in reinem Wasser leicht zersetzlich.

- I. 0,9571 g gaben 0,0851 Co und 0,5009  $\text{CeO}_2$ .  
 0,8789 g „ 0,1669  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,6591 g „ 0,0606 Co und 0,3473  $\text{CeO}_2$ .  
 0,8998 g „ 0,1700  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.		Gef.	
	nach obiger Formel	I	II	Mittel
Co	9,00	8,9	9,2	9,05
Ce	42,74	42,6	42,9	42,75
$\text{H}_2\text{O}$	19,25	19,0	18,9	18,95

Ueber die bei den Analysen befolgten Verfahren sei Folgendes bemerkt:

Zunächst führte man stets durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure das betreffende Doppelfluorid in ein Sulfatgemenge über und versetzte die Lösung des orangerothern Rückstandes mit schwefliger Säure bis zur Farblosigkeit. Nach dieser Reduction konnten dann Zink, Kupfer, Cadmium als Sulfide, im Filtrat das Cerium als Oxalat abgeschieden werden. Beim Nickel- und Kobaltsalz erfolgte aus der neutralisirten Sulfatlösung zunächst die Fällung des Cers als Oxalat, dann im Filtrat unmittelbar die Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege. Auf gleichem Wege führte man auch das Cadmiumsulfid zur Wägung in das Metall über.

Da diese Doppelfluoride beim Erwärmen für sich neben dem Krystallwasser auch Fluorwasserstoff abspalteten, so wurde zur Wasserbestimmung das mit wasserfreier Soda überschichtete Salz in einem Glühschiffchen erhitzt und das entweichende Wasser in ein Schwefelsäuretrockenrohr übergeführt.

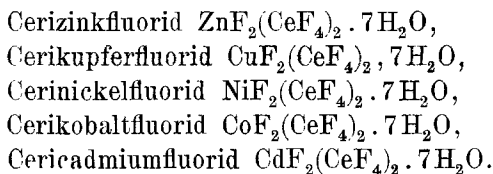
Die so gefundenen Analysenwerthe lassen kaum Zweifel bestehen, dass das Cer in den Salzen noch in der vierwerthigen Stufe verblieben ist. Trotzdem haben wir, wenigstens in den ungefärbten Zink- und Cadmiumverbindungen, nach v. Knorre's Methode durch Titration mit eingestellter Wasserstoffsuperoxydlösung, zur Controle noch den Gehalt an vierwerthigem Cer ermittelt. Auch hierfür ist das vorherige Entfernen des Fluors durch Abrauchen mit Schwefelsäure nothwendig. Be-



rücksichtigt man, dass in solchen Cerisulfatlösungen erfahrungsgemäss stets eine geringfügige Selbstreduction einzutreten pflegt, so zeigen die so für  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  gefundenen Werthe auch ihrerseits, dass die untersuchten Körper wirklich Cerverbindungen darstellen, nicht etwa Gemenge von Cero- und Cerisalzen.

### **Zusammenfassung.**

Es wurden folgende krystallinische, schwer lösliche Ceridoppelfluoride dargestellt:



Sämmtliche Verbindungen sind ganz analoger Zusammensetzung, fallen also unter einen gemeinsamen Typ allgemeinerer Geltung,  $\text{R}^{\text{II}}.\text{Ce}_2\text{F}_{10}$ , von dem bisher kein Repräsentant bekannt war. Denn das einzige bis jetzt beschriebene Ceridoppelfluorid, das von Brauner erhaltene Cerikaliumfluorid, besitzt nach diesem eine von obigen Doppelfluoriden der Schwermetalle ganz abweichende Zusammensetzung:  $2\text{CeF}_4 \cdot 3\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Unsere Versuche, dieses Salz sowie ihm entsprechende andere Alkaliverbindungen herzustellen, führten zu keinen chemisch reinen Körpern, wenn auch die durchschnittliche Zusammensetzung wenigstens der von uns erhaltenen Kaliumsalze sich der von Brauner gegebenen sehr nähert.

Es macht den Eindruck, als ob gerade bei den Alkaliceridoppelfluoriden mehrere Reihen von verschiedener Zusammensetzung existirten.

---