

200. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XII

von W. Feitknecht.

Die Hydroxyfluoride des Cadmiums

bearbeitet von H. Bucher.

(28. X. 43.)

I. Einleitung.

In einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ ist gezeigt worden, dass sich die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle als Festkörper oder Krystallverbindungen II. Art im allgemeinen auf die Hydroxyde zurückführen lassen. Dabei konnten zwei Verbindungstypen unterschieden werden. Der eine Typus kann aufgefasst werden als ein Hydroxyd, bei dem ein Teil der Hydroxyliken durch andere Anionen ersetzt ist. Beim zweiten Typus liegt eine Doppelverbindung vor, bei der abwechselnd Schichten von Hydroxyd und Salz zum Krystall zusammengelagert sind. Sieht man von den besonderen Verhältnissen bei einigen Nitraten ab, so wurde ein Ersatz der Hydroxyliken durch andere Anionen unter Erhaltung des Schichtenbaus des Hydroxyds nur bei Chloriden und Bromiden festgestellt. Das Chlor- und besonders das Bromion ist beträchtlich grösser als das Hydroxyliken, beide sind aber leicht deformierbar und in dieser Deformierbarkeit haben wir den Grund dafür zu sehen, dass sie das Hydroxyliken ersetzen können. Dabei entstehen allerdings als Folge gesetzmässiger Anordnung der Fremdanionen und anderer Art der Zusammenlagerung der Schichten neue Strukturtypen. Für die andern beiden Halogenionen fehlen entsprechende Untersuchungen. Die Frage, ob auch das Fluorion bei einfachen Verbindungen an Stelle des Hydroxyliken in das Gitter eintreten kann, verdient aber einiges Interesse. Die Ionen O'', F' und OH' besitzen fast den gleichen Radius, O'' und F' sind zugleich nur schwer polarisierbar, während OH' ein Dipolmoment besitzt und leicht deformierbar ist. Bei komplizierten Verbindungen ist der Ersatz von F' durch O'' und OH' im Gitter erwiesen und spielt bei einer Anzahl von Mineralien eine wichtige Rolle. Es sei nur an die fluorhaltigen Silicate wie Topas und die Norbergit-Humit-Chondrodit-Gruppe erinnert. Im letzteren Falle liegen auch synthetische Versuche vor²⁾. In Übereinstimmung mit der Strukturuntersuchung ergibt sich, dass das Fluorion im Gitter

¹⁾ Vgl. Helv. **26**, 1560 (1943) und frühere Arbeiten in dieser Zeitschrift, sowie Z. Kryst. [A] **97**, 168 (1937).

²⁾ W. Jander und R. Fett, Z. anorg. Ch. **242**, 145 (1939).

an der Stelle von Hydroxylionen der Magnesiumhydroxydschichten sitzt, dass aber ein gegenseitiger Austausch der beiden Ionen nur in sehr beschränktem Masse möglich ist.

Vor einiger Zeit hat *Seifert*¹⁾ das Tatsachenmaterial über den Ersatz von O'' und OH' durch F' in komplexen Ionen und die dadurch bedingten Strukturänderungen zusammengestellt. Über einfache Hydroxyfluoride zweiwertiger Metalle hat zwar schon *Berzelius* berichtet; es fehlen aber neuere Untersuchungen.

Es sollte deshalb in der vorliegenden und in der folgenden Arbeit festgestellt werden, in wie weit bei zweiwertigen Metallen Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid möglich ist und wie sich Hydroxyl- und Fluorion im Gitter einfacher Verbindungen kristallchemisch auswirken.

II. Methodisches.

1. Die Herstellung der Hydroxyfluoride des Cadmiums.

Es ist bei früherer Gelegenheit öfters betont worden, dass man, wenn man die verschiedenen Hydroxysalze eines Metalles möglichst vollständig kennen lernen will, verschiedene Darstellungsverfahren anwenden muss. Wir haben bei der Untersuchung der Hydroxyfluoride des Cadmiums die folgenden 3 Methoden verwendet:

1. Unvollständige Fällung einer Cadmiumfluoridlösung mit Lauge.

2. Umsetzung von Cadmiumfluoridlösung mit Cadmiumhydroxyd.

3. Umsetzung von Ammoniumfluorid mit Cadmiumoxyd.

Die erste Methode gestattet es auch, die instabilen, strukturell häufig besonders interessanten Formen zu erfassen, während die beiden letzten Methoden Hydroxyfluorid in gröber kristallinen Formen liefern.

2. Die Ausgangslösungen.

Die Kenntnisse über das Cadmiumfluorid sind noch recht lückenhaft, so dass wir auch über diese Verbindung einige orientierende Versuche ausführen mussten. Die Löslichkeit in Wasser wurde von *Jäger*²⁾ bestimmt, unter Verwendung eines Präparates „Cadmiumfluorid *Kahlbaum*“, bei dem es sich wahrscheinlich um das wasserfreie Salz handelte. Er fand für die Löslichkeit bei 25° 4,35 g in 100 cm³ Wasser oder 0,29 Mol im Liter.

*Nuka*³⁾ stellte erst kürzlich fest, dass sich beim Umsetzen von konzentrierter Cadmiumnitratlösung mit Ammoniumfluorid bei gewöhnlicher Temperatur das Dihydrat CdF₂ · 2 H₂O bildet. Dieses Dihydrat löst sich sehr langsam und die in Lösung gegangene Menge ist stark abhängig von der Menge des Bodenkörpers. Beim Erwärmen scheidet sich aus einer in der Kälte hergestellten Lösung wieder festes Salz aus.

Wir haben das für unsere Lösungen benötigte Cadmiumfluorid nach der Methode von *Nuka* in einer Platinschale hergestellt. Dabei konnten wir bestätigen, dass das Dihydrat gebildet wird. Es gibt ein charakteristisches *Röntgen*-Diagramm, das in Fig. 1a wiedergegeben ist. Wir machten ebenfalls die Beobachtung, dass sich beim Erwärmen der Mi-

¹⁾ Z. Kryst. **81**, 396; **82**, 15 (1932).

³⁾ Z. anorg. Ch. **180**, 235 (1929).

²⁾ Z. anorg. Ch. **27**, 34 (1901).

schung auch nur auf 35°, an der Wandung des Gefäßes und an der Oberfläche Salz in dichten Krusten abscheidet. Dieses erwies sich röntgenographisch ebenfalls als Dihydrat, war aber trotzdem schwerer in Lösung zu bringen.

Das Dihydrat ist an der Luft beständig, gibt aber sein Krystallwasser langsam ab beim Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd. Dabei geht es, wie röntgenographisch festgestellt wurde, in das wasserfreie Fluorid mit Flussspatgitter über (vgl. Fig. 1 b). Das Dihydrat und das wasserfreie Salz scheinen die beiden einzigen Fluoride des Cadmiums zu sein.

Wir konnten die geringe Lösungsgeschwindigkeit und deren starke Abhängigkeit von der Form des Fluorids ebenfalls feststellen. Wir haben deshalb bei der Herstellung des Fluorids die Krustenbildung möglichst vermieden und den Bodenkörper nach dem Auswaschen noch feucht zum Lösungswasser gegeben und 12 Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren von Ungelöstem wurde der Gehalt der Lösung analytisch bestimmt. In dieser Weise erhielten wir Lösungen, die zwischen 0,05 bis 0,1-m. waren; die genaue Konzentration wurde vor der Verwendung analytisch ermittelt.

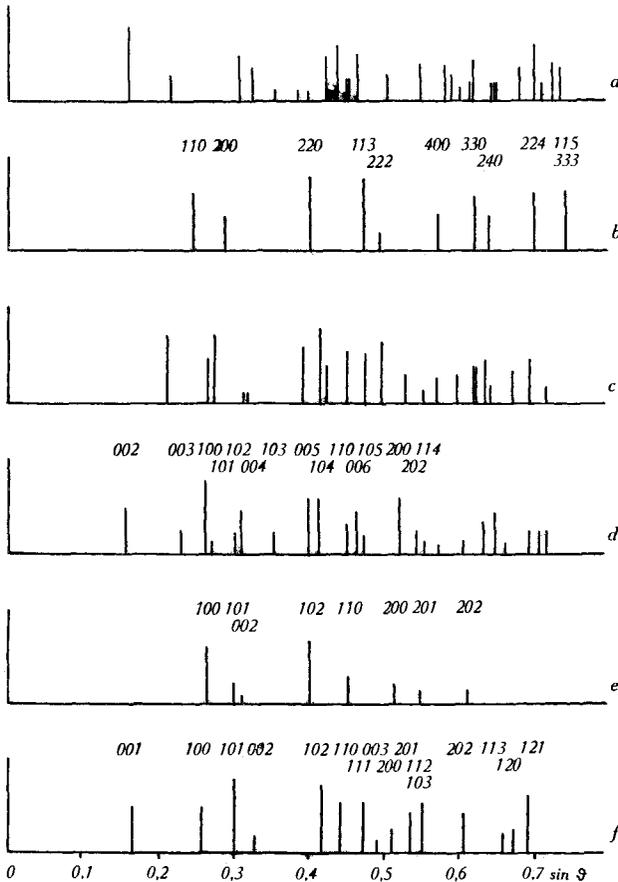


Fig. 1.

Röntgen-Diagramme von a) $\text{CdF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) CdF_2 ; c) Hydroxyfluorid I; d) Hydroxyfluorid II; e) Hydroxyfluorid III; f) Cd(OH)_2 .

Die für die Fällungen verwendete carbonatfreie Natronlauge wurde nach *Sörensen* durch Verdünnen von Öllauge hergestellt und unter Kohlendioxydabschluss aufbewahrt und in die Bürette übergefüllt.

Das für die Umsetzungen benötigte Cadmiumhydroxyd wurde durch Fällen des Nitrates mit Natronlauge hergestellt, durch Dekantieren gewaschen und als Suspension unter Kohlendioxydabschluss aufbewahrt.

3. Die verwendeten Analysenmethoden.

Da nur kleine Präparatmengen zur Verfügung standen, wurden die Analysen nach Halbmikromethoden durchgeführt.

Für die Bestimmung des Cadmiums wurde der Fluorwasserstoff mit Schwefelsäure abgeraucht und nach Glühen unter den bekannten Vorsichtsmassregeln das Cadmiumsulfat zur Wägung gebracht.

Die Bestimmung des Fluors bot gewisse Schwierigkeiten, da sie in saurer Lösung vorgenommen werden musste. Wir haben uns schliesslich für die Verwendung der massanalytischen Methode von *de Boer* und *Basart*¹⁾ entschlossen. Sie beruht auf der Titration mit Zirkon(IV)-chloridlösung mit alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator. Da Zusammensetzung und Stabilität des sich bildenden Zirkonfluorkomplexes vom p_H abhängig ist, muss auf gleiche Farbe mit einer Vergleichslösung von bekanntem Fluoridgehalt titriert werden. Die Ausführung erfolgte in der von den erwähnten Autoren angegebenen Weise. Durch Kontrollversuche überzeugten wir uns, dass die erreichte Genauigkeit für unsere Zwecke genügte.

III. Unvollständige Fällung von Cadmiumfluorid-Lösung und die dabei entstehenden Hydroxyfluoride.

1. Die frischgefällten Niederschläge.

Zur Feststellung der Natur der Niederschläge wurden die Versuche in der üblichen Weise durchgeführt. Zu einer bestimmten Menge Cadmiumfluoridlösung, meistens 10 cm³, wurde unter intensiver Rührung ein bestimmter Prozentgehalt der 0,1-n. Natronlauge aus einer Bürette zufließen gelassen. Die Geschwindigkeit, mit der die Lauge zufluss, war u. U. von grösserem Einfluss auf den ausfallenden Niederschlag, so dass zu unterscheiden ist zwischen Versuchen mit rascher Fällung (1–2 Min.) und solchen mit langsamer Fällung (5–10 Min.).

Bei einem Laugenzusatz bis zu 40 % entstand zuerst ein bläulich durchscheinender Niederschlag, der sich rasch verdichtete und zu Boden setzte. Bei mittleren Laugenmengen (50 und 60 %) blieb der Niederschlag kolloid verteilt und konnte auch durch Zentrifugieren nicht abgetrennt werden, flockte aber beim Zufügen von Aceton aus. Bei höheren Laugenzusätzen trat wiederum Ausflocken und rasche Sedimentation ein. Es ist charakteristisch, dass das Hydroxysalz gerade bei den Mischungsverhältnissen kolloid in Lösung bleibt, bei denen die Hauptmenge der Cadmiumionen verschwunden sind, aber noch kein Überschuss an Hydroxylionen vorhanden ist.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **152**, 213 (1926).

Zur raschen Isolierung wurden die Niederschläge abzentrifugiert, zuerst mit Wasser, dann mit Wasser-Acetonmischungen und schliesslich mit Aceton ausgewaschen und getrocknet.

Es wurden bei diesen Fällungsversuchen zwei stabile Krystallarten mit charakteristischem *Röntgen*-Diagramm gefunden, von denen die fluoridreichere als Hydroxyfluorid I, die fluoridärmere als Hydroxyfluorid II bezeichnet werden soll. Nebstdem wurde ein Produkt mit sehr unvollkommenem Gitter erhalten, das sich unter den meisten Lösungen weiter umwandelte und als Hydroxyfluorid III bezeichnet werden soll; zwischen diesem und den stabilen wurden zudem Übergangsformen erhalten.

Bei rascher Fällung bestanden die Niederschläge bis zu einem Laugenzusatz von 50 % aus unvollkommen gebautem Hydroxyfluorid I. Die Abweichungen des *Röntgen*-Diagramms solcher Fällungen von demjenigen eines gröber krystallinen und vollkommen gebauten Präparates sind aus der Fig. 2c ersichtlich. Bei einem Laugenzusatz von 60 und bis zu 100 % gaben die Präparate das linienarme Diagramm der instabilen Form (Hydroxyfluorid III, Fig. 1e und 2e).

Bei langsamer Fällung bestanden die Niederschläge bis zu 70 % Natronlauge ebenfalls aus Hydroxyfluorid I, das etwas weniger stark fehlgeordnet war (Fig. 2b), bei Zusatz von 80 und 90 % Lauge bestanden die Präparate aus stark fehlgeordnetem II neben etwas I und bei 90—100 % und 120 % Lauge bildete sich wenig fehlgeordnetes Hydroxyfluorid II (Fig. 2f).

Diese Beobachtungen lassen sich deuten, wenn folgende Annahmen über den Fällungsvorgang gemacht werden. Als erstes Fällungsprodukt entsteht Hydroxyfluorid III mit unvollkommenem Gitter. Da es offenbar dem Hydroxyfluorid I strukturverwandt ist, man vergleiche die beiden Diagramme auf Fig. 2, wandelt es sich sehr rasch in dieses um und kann bei geringem Laugenzusatz nicht isoliert werden.

Wird rasch mehr als 60 % Lauge zugesetzt und der Lösung damit das zur Bildung von I notwendige Cadmiumfluorid entzogen, so bleibt Hydroxyfluorid III zunächst bestehen. Bei langsamem Zufügen der Lauge hat III Zeit, sich während der Fällung in I umzuwandeln.

Fügt man nach vollständiger Fällung weiter Lauge zu, so wird Hydroxyfluorid I zunächst (bei 70 % Lauge) nicht umgesetzt. Bei weiterem erhöhtem Laugenzusatz bewirkt das angestiegene p_{H} eine Umwandlung in II und zwar auch, wenn mehr als die äquivalente Laugenmenge zugesetzt wird.

Es wurden auch einige Versuche darüber angestellt, was passiert, wenn in umgekehrter Weise gefällt wird, d. h. wenn zu Natronlauge ein Überschuss an Cadmiumfluoridlösung gegeben wird. Es

ergab sich, dass, wenn soviel Fluorid zugesetzt wird, dass die verwendete Lauge 20% der äquivalenten Menge entspricht, der Bodenkörper schon gleich nach der Fällung aus einem nur wenig fehlgeordnetem Hydroxyfluorid I besteht, d. h. das zuerst ausfallende aktive Hydroxyd wandelt sich in der relativ konzentrierten Lösung

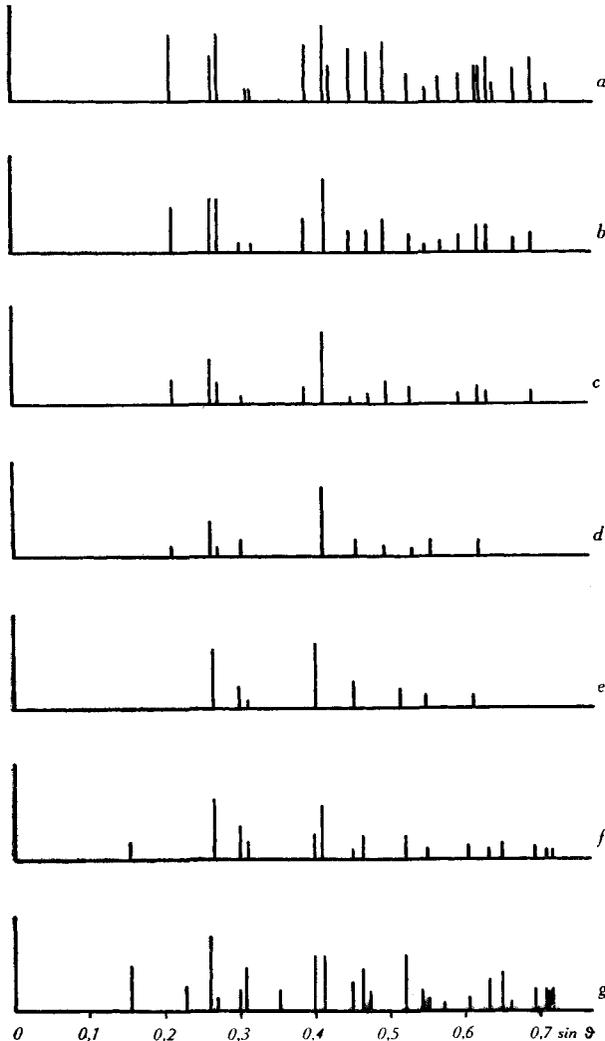


Fig. 2.

Röntgen-Diagramme von a) Hydroxyfluorid I, Standardpräparat; b) Hydroxyfluorid I, fehlgeordnet (20—70% NaOH, langsam gefällt; dito gealtert); c) Hydroxyfluorid I, stark fehlgeordnet (70%, mittelrasch gefällt); d) Hydroxyfluorid I, Übergang zu III (70%, rasch gefällt, gealtert); e) Hydroxyfluorid III (60—100%, rasch gefällt); f) Hydroxyfluorid II, fehlgeordnet (80—90%, rasch gefällt, gealtert); g) Hydroxyfluorid II, Standardpräparat.

sofort in Hydroxysalz um. Wird nur soviel Cadmiumfluorid zugesetzt, dass die Lauge 80 % der äquivalenten Menge entspricht, dann besteht der Bodenkörper aus stark fehlgeordnetem Hydroxyd und nur sehr wenig Hydroxysalz. Er verändert sich auch nach sehr langer Alterung (1 Jahr) kaum. Folglich wandelt sich das Hydroxyd in der verdünnten Fluoridlösung nur zu einem sehr kleinen Teil in Hydroxysalz um, andererseits verhindert aber die Fluoridlösung eine Gitterausheilung des Hydroxyds.

Wir haben auch einige Fällungen mit Kalilauge und Ammoniak vorgenommen. Bei ersterer waren die Ergebnisse genau gleich wie bei der Natronlauge. Bei Ammoniak waren die frischen Fällungen auch bei einem Zusatz von 20 % sehr stark fehlgeordnet, ungefähr entsprechend Fig. 2c, alterten aber rasch und ergaben ein recht gut geordnetes Produkt. Infolge der puffernden Wirkung der NH_4 -Ionen wurde erst bei hohem Ammoniakzusatz die Bildung von Hydroxyfluorid II beim Altern beobachtet und zwar wiederum in sehr vollkommener Ausbildung. Dagegen trat auch bei einem Zusatz von 150 % der äquivalenten Ammoniakmenge keine Bildung von Hydroxyd ein. Die Bildung gut geordneter Produkte unter ammoniakalischer Lösung ist wohl auf die lösende Wirkung des Ammoniaks als Folge der Komplexbildung zurückzuführen.

2. Alterung der Niederschläge.

Um die Alterung zu verfolgen und die dabei auftretenden Verbindungen festzustellen, wurden die wie oben angegeben hergestellten Niederschläge in verschlossenen Reagensgläsern unter der Mutterlauge stehen gelassen. Äusserlich machte sich die Alterung der Hydroxyfluoride nur wenig bemerkbar, indem sich das von vornherein nur kleine Endvolumen des Bodenkörpers fast gar nicht veränderte. In den Fällen, wo das Hydroxyfluorid nach der Fällung ganz oder teilweise kolloid in Lösung blieb, fand im allgemeinen eine Ausflockung statt, nur bei einem Zusatz von 60 % Lauge sedimentierte der Niederschlag auch bei langer Alterung nicht. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Lauge machte sich die Umwandlung des Hydroxyfluorids in Hydroxyd in einer Vergrößerung des Endvolumens bemerkbar.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit rasch gefällten Niederschlägen, die während 20 Tagen unter der Mutterlauge standen hatten, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bis zu einem Laugenzusatz von 60 % bestanden die Bodenkörper aus ziemlich stark fehlgeordnetem Hydroxyfluorid I. Bei 70 % Laugenzusatz gaben die Präparate ein *Röntgen*-Diagramm, das neben den Linien von Hydroxyfluorid III wenige weitere zeigte, die z. T. mit solchen von I übereinstimmen (Fig. 2d). Da auch I Linien von III aufweist, müssen diese Präparate als Übergangsformen von III zu I

aufgefasst werden. Bei 80 und 90 % Laugenzusatz gaben die Präparate das *Röntgen*-Diagramm eines fehlgeordneten Hydroxyfluorids II (Fig. 2f).

Das bei langsamer Fällung gebildete Hydroxyfluorid I zeigte beim Altern ebenfalls nur eine sehr geringe Ausheilung des Gitters. Besonders bemerkenswert ist, dass sich Hydroxyfluorid II auch nach Zufügen der äquivalenten Laugenmenge oder sogar bei einem kleineren Laugenüberschuss nicht in Hydroxyd umwandelt. Erst ein grösserer Laugenüberschuss (20—50 %) vermag diese Umsetzung hervorzurufen.

3. p_H -Messungen.

Wie bei anderen ähnlichen Untersuchungen haben wir, um weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Fällung und Alterung der Hydroxyfluoride zu erhalten, das p_H der überstehenden Lösung nach dem Abtrennen des Bodenkörpers bestimmt. Wir bedienten uns dazu eines Keilkolorimeters nach *Arrhenius-Bjerrum*; für die hohen p_H , wo es nicht mehr auf grosse Genauigkeit ankam, verwendeten wir Lyphanpapier.

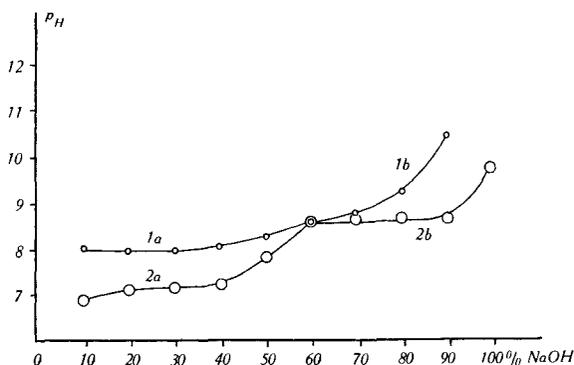


Fig. 3.

Änderung des p_H beim Fällen (1a und 1b) und Altern (2a und 2b).

In Fig. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Wie man sieht, zerfällt Kurve 1 für frischgefällte Niederschläge in zwei Äste. Nach den röntgenographischen Untersuchungen entspricht Kurvenstück 1a dem p_H über Hydroxyfluorid I, 1b demjenigen über III.

Nach 20-tägigem Altern der Niederschläge unter der Mutterlauge zeigte diese p_H -Werte, wie sie in Kurve 2 wiedergegeben sind. Die Kurve zeigt ebenfalls zwei Äste, doch liegen die Werte mit Ausnahme desjenigen bei 60 % Lauge beträchtlich unterhalb denjenigen der frischen Niederschläge.

Nach der Theorie der Fällung von Metallsalzlösungen bei Bildung von Hydroxysalzen¹⁾ entspricht der beobachtete

¹⁾ Feitknecht, *Helv.* **16**, 1302 (1933).

Knickpunkt der Titrationskurve dem Mischungsverhältnis, bei dem zwei verschiedene Hydroxysalze miteinander im Gleichgewicht sind. Aus dem Anstieg der Kurvenstücke 1a und 2a bei ca. 50% ist zu schliessen, dass Hydroxyfluorid I eine Zusammensetzung nahezu CdF_2 , 1 Cd(OH)_2 besitzt und erst in praktisch cadmiumfluoridfreier Lösung instabil wird.

Der starke Abfall der OH-Ionenkonzentration beim Altern von Hydroxyfluorid I um rund eine Zehnerpotenz ist bemerkenswert, weil röntgenographisch keine weitergehende Ausheilung des Gitters festzustellen ist. Es ist dies wahrscheinlich so zu deuten, dass das Gitter nur in einer dünnen Oberflächenschicht ausheilt und dies zu der beobachteten Löslichkeitsverminderung führt.

Der allmähliche Anstieg des Kurvenastes 1b bedeutet, dass sich die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III mit zunehmendem Laugenzusatz ändert. Falls sich beim Altern Gleichgewicht zwischen verschiedenen konstant zusammengesetzten Phasen einstellt, müsste nach dem ersten Knickpunkt ein ebenes fast wagrechtes Kurvenstück folgen, entlang welchem sich das Hydroxyfluorid I in das höher basische II umwandelt. Hierauf müsste nach einem weiteren steilen p_{H} -Anstieg wieder ein flaches Stück entsprechend der Umwandlung von Hydroxyfluorid II in Hydroxyd folgen. Hydroxyfluorid II würde, wenn es konstant zusammengesetzt wäre, nur bei einem ganz bestimmten, der Zusammensetzung entsprechenden Mischungsverhältnis, vorliegen.

Die wirklichen Verhältnisse sind nun so, dass an Stelle des Gemisches von I und II ein sehr stark fehlgeordnetes Produkt auftritt und nachher bei fast konstant bleibendem p_{H} über ein Mischungsverhältnis von ca. 75—95% Lauge Hydroxyfluorid II, das demnach eine wechselnde Zusammensetzung haben muss. Erst bei einem Zusatz der äquivalenten Laugenmenge bildet sich bei einem p_{H} von rund 9,5 aus dem Hydroxyfluorid III Hydroxyd neben wenig Hydroxyfluorid II.

Bei langsamer Fällung stellen sich bei höherem Laugenzusatz die definitiven p_{H} -Werte nur sehr langsam ein und schon kleine Unterschiede in der Ausführung der Fällung bewirken, dass die nach einer bestimmten Zeit erhaltenen Resultate unregelmässig sind. Es werden, bei der Bildung von II über I häufig p_{H} -Werte beobachtet, die höher sind als die Kurve 2b von Fig. 3.

Aus den röntgenographischen Daten und den p_{H} -Messungen lassen sich nun noch einige nähere Angaben über die Beständigkeit der verschiedenen Hydroxyfluoride machen. Zunächst lässt sich, ähnlich wie beim Hydroxychlorid I, das Löslichkeitsprodukt berechnen¹⁾. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, stellt sich beim Fällen einer

¹⁾ Feitknecht und Gerber, *Helv.* **20**, 1344 (1937).

0,0625-m. CdF_2 -Lösung beim Versetzen mit 20% Natriumhydroxyd ein p_{H} von 7,1 ein. Aus der Konzentration der Ausgangslösungen, dem Mischungsverhältnis und der Zusammensetzung des Bodenkörpers, ergeben sich für die Konzentration der Ionen in der überstehenden Lösung die folgenden Werte:

$$[\text{Cd}^{\cdot\cdot}] = 2,8 \times 10^{-2}, [\text{F}'] = 8,0 \times 10^{-2}$$

Wie aus dem folgenden Abschnitt zu entnehmen ist, haben wir für die Zusammensetzung der mit der Lösung in Berührung befindlichen Oberfläche der Teilchen die Formel CdOHF anzunehmen. Demnach erhält man für das Löslichkeitsprodukt von Hydroxyfluorid I:

$$[\text{Cd}^{\cdot\cdot}] \times [\text{OH}'] \times [\text{F}'] = 2,8 \times 10^{-2} \times 8 \times 10^{-2} \times 10^{-7} = 2,2 \times 10^{-10}$$

Das Hydroxyfluorid I hat ein um rund eine Zehnerpotenz grösseres Löslichkeitsprodukt als das gleich zusammengesetzte Hydroxychlorid I, und deshalb stellt sich in der Lösung über dem Niederschlag des letzteren ein höheres p_{H} ein¹⁾. Für die Beständigkeitsgrenze von Hydroxychlorid I, d. h. für die Konzentration von Cadmiumchlorid, bei dem Hydroxychlorid I und II miteinander im Gleichgewicht sind, wurde ungefähr 1×10^{-2} gefunden. Für das Hydroxyfluorid I lässt sich ein entsprechender Wert nicht berechnen, da sich zwischen das Beständigkeitsgebiet von Hydroxyfluorid I und II ein Gebiet einschleibt, in dem Übergangsformen auftreten. Aus der Tatsache, dass diese Übergangsformen erst bei einem p_{H} von 8,5 in Hydroxyfluorid II übergehen, lässt sich ableiten, dass Hydroxyfluorid I bis zu einer Cadmiumfluoridkonzentration von 10^{-3} — 10^{-4} beständig ist.

Hydroxyfluorid II scheint bei den verwendeten Lösungen bei einem p_{H} von ungefähr 9,5 mit Hydroxyd im Gleichgewicht zu sein. Einmal gebildet, ist es aber auch in stärker alkalischer Lösung sehr lange haltbar.

4. Zusammensetzung der Hydroxyfluoride.

Um genügend Material für die Analysen zu erhalten, mussten grössere Ansätze gefällt werden. Die Fällungsbedingungen waren hier nicht mehr ganz die gleichen wie bei den kleinen Ansätzen. Der Laugenzufluss war so, dass eine mittlere Fällungsgeschwindigkeit resultierte; die meisten Präparate wurden nach kurzer Alterung isoliert. Von jedem analysierten Präparat wurde eine röntgenographische Kontrollaufnahme hergestellt. Fällungsbedingungen, Struktur, das am nächsten kommende Röntgen-Diagramm und Zusammensetzung sind in der Tabelle I zusammengestellt. Cadmium und Fluor wurde in der früher angegebenen Weise bestimmt, wobei für das Fluor 3—5 Bestimmungen gemacht und der Mittelwert daraus genommen wurde. Der Prozentgehalt an OH' wurde berechnet

¹⁾ Feitknecht und Gerber, Helv. 20, 1344 (1937).

unter der Annahme, dass die Anzahl Mole F' und OH' auf 1 Cd gleich 2 sind. Addiert man die so erhaltenen Prozentzahlen, so erhält man etwas weniger als 100%; dieser Rest, der bei einigen Präparaten mehrere Prozente betrug, ist wohl auf adhäreres Wasser, und in den Fällen, wo vorangehend der Analyse die Dichte bestimmt wurde, auf adhäreres Xylol zurückzuführen.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzt das durch Fällen mit 20% Ammoniak und Altern lassen erhaltene Hydroxyfluorid I, ziemlich genau die Zusammensetzung $1 \text{ CdF}_2, 1 \text{ Cd(OH)}_2$. Die in ähnlicher Weise durch Fällen mit Natronlauge hergestellten Präparate enthalten aber rund $1,5 \text{ Cd(OH)}_2$ auf 1 CdF_2 , sind aber auch stärker fehlgeordnet. Nach Fällung mit 60% Lauge kann Hydroxyfluorid I bei noch stärkerer Fehlordnung noch mehr Hydroxyd enthalten.

Tabelle 1.
Zusammensetzung der Cadmiumhydroxyfluoride.

Nr.	Herstellung	Struktur	% Cd	% F	% OH	% Rest	Zusammensetzung $\text{CdF}_2 : \text{Cd(OH)}_2$
21 V	Umsetzung von CdF_2 mit Cd(OH)_2	I (Fig. 2a)	74,82	12,43	11,12	1,6	1 1,03
23 I	Fällung mit: 20% NH_3	I (Fig. 2a)	74,48	12,54	11,23	1,7	1 1,01
26.2	20% NaOH	I (Fig. 2b)	72,13	9,73	13,15	5,0	1 1,51
29	25% NaOH	I (Fig. 2b)	70,5	9,42	13,5	6,6	1 1,53
26.6	60% NaOH	I (Fig. 2b-c)	74,95	8,95	14,65	1,5	1 1,83
23 IV	80% NH_3 , gealtert	I (Fig. 2c)	74,97	7,26	16,18	1,6	1 2,48
26.7	70% NaOH	I (Fig. 2c)	73,99	6,50	16,51	4,0	1 2,85
26.8 II	80% NaOH	II (Fig. 2f)	73,90	4,95	17,90	3,2	1 4,05
13.1	~80% NaOH	II (Fig. 2g)	74,5	4,26	18,72	2,5	1 4,92
26.8 I	~85% NaOH	II (Fig. 2g)	74,16	3,57	19,35	3,0	1 6,00

Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid I ist nach der Analyse der Präp. 21 V und 23 I $1 \text{ CdF}_2, 1 \text{ Cd(OH)}_2$ oder CdOHF . Die Abweichung von dieser Idealformel bei den Präparaten 26.2 und 29 ist darauf zurückzuführen, dass bei der Fällung ein hydroxyreicherer unvollkommen geordnetes Produkt entsteht, dessen Teilchen beim Altern, wie schon aus den p_{H} -Messungen und den röntgenographischen Beobachtungen geschlossen wurde, nur oberflächlich ausheilen. Unter den noch Cadmiumfluorid enthaltenden neutralen Lösungen dürfte nur das Hydroxyfluorid mit der Idealformel beständig sein¹⁾. Dagegen scheinen sich nach vollständigem Ausfällen des Cadmiumfluorids mit steigendem p_{H} Gleichgewichtszustände

¹⁾ Vgl. die analogen Beobachtungen beim Altern der Hydroxychloride des Zinks, Feitknecht und Weidmann, Helv. **26**, 1911 (1943).

einzustellen, bei denen das Hydroxyfluorid I mehr Hydroxyd enthält. Die Übergangsformen zwischen III und I sind noch hydroxydreicher (Präp. 23 IV und 26.7).

Beim Hydroxyfluorid II schwankt der Hydroxydgehalt bei annähernd gleicher Fehlordnung des Gitters zwischen 4 bis mindestens 6 Formelgewichten $\text{Cd}(\text{OH})_2$ auf 1 CdF_2 .

Die Zusammensetzung des instabilen Hydroxyfluorid III konnte nicht direkt ermittelt werden, da es bei der Herstellung grösserer Präparatmengen schon beim Isolieren altert. Sie kann aber aus der Fällungskurve und der Zusammensetzung der gealterten Präparate erschlossen werden. Es ist schon erwähnt worden, dass nach der Änderung des p_{H} beim Fällen die Zusammensetzung variabel sein muss. Der obere Grenzwert für den Fluoridgehalt muss ungefähr gleich sein wie bei dem durch Fällung mit 60 % Lauge und Alterung erhaltenen stark fehlgeordnetem I (Präp. 26.6), da die Lösung über beiden den gleichen p_{H} -Wert besitzt und praktisch frei von Cadmiumionen ist. Der p_{H} -Wert bei Fällung mit 100 % Lauge ist unsicher. Da aber bei 90 % Lauge das p_{H} 10,4 beträgt, ergibt sich, dass praktisch alle zugefügten Hydroxylionen sich im Niederschlag befinden, dieser also die ungefähre Zusammensetzung $1 \text{ CdF}_2 \cdot 9 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ hat. Demnach kann die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III ungefähr in den Grenzen 1 CdF_2 , $1,8 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ bis 1 CdF_2 , $9 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ schwanken.

IV. Bildung von Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumfluorid.

Um Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Cadmiumfluorid herzustellen, wurde eine Suspension des ersteren mit einer Lösung des letzteren in bestimmten Verhältnissen gemischt. Die eine Versuchsreihe wurde in der Kälte durchgeführt; zu diesem Zwecke wurden die Mischungen in *Erlenmeyer*-Kolben, die innen mit Paraffin überzogen waren, aufbewahrt. Die Umsetzung erfolgte sehr langsam und war auch bei Mischungen mit einem grossen Fluoridüberschuss erst nach mehreren Wochen vollendet. Bei den Präparaten mit einem Hydroxydüberschuss stellte sich erst nach mehr als einem Jahr ein stationärer Zustand ein.

Um eine raschere Umsetzung zu erhalten, wurde eine Reihe von verschiedenen Mischungen von Cadmiumhydroxyd und -Fluorid in einer Platinschale in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Mischungen mit einem Fluoridüberschuss war die Umsetzung nach einigen Stunden beendet.

In beiden Versuchsreihen bestand der Bodenkörper bei den Mischungen, bei denen das Verhältnis Fluorid:Hydroxyd grösser als 1 war, aus Hydroxyfluorid I; bei den Mischungen mit einem Hydroxydüberschuss aus Hydroxyfluorid I und Hydroxyd. Hydroxyfluorid II oder Übergangsformen wurden nicht erhalten. Diese bilden sich demnach nur bei der Fällung.

Das so erhaltene Hydroxyfluorid I war ein sehr feinkörniger Bodenkörper; unter dem Mikroskop waren sehr kleine, abgerundete, stark doppelbrechende Teilchen zu erkennen; charakteristische

Krystallformen traten nicht auf. Das *Röntgen*-Diagramm zeigte sehr scharfe Linien, es ist für die Aufstellung des Standarddiagramms verwendet worden.

Wie aus der ersten Zeile der Tabelle 1 zu ersehen ist, hatte ein in der Wärme erhaltenes Präparat ziemlich genau die Zusammensetzung CdOHF .

V. Hydroxyfluorid durch Umsetzen von Cadmiumoxyd mit Ammoniumfluorid.

Im Hinblick auf die Ermittlung der Struktur von Hydroxyfluorid I haben wir versucht, grössere und gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Dazu kam eine Methode in Frage, bei der sich die gewünschte Verbindung nur langsam ausscheidet.

*Tassilly*¹⁾ hat vor längerer Zeit gezeigt, dass man Hydroxysalze auch erhalten kann, wenn man Metalloxyd in Ammoniumsalz auflöst. *Helmholtz*²⁾ hat einige Jahre später durch Auflösen von Metalloxyd, bzw. Hydroxyd in Ammoniumfluorid, Ammonium-Doppelfluoride einer Reihe von Metallen hergestellt. Beim Cadmium fand er, dass sich das Hydroxyd nur in beschränkter Menge in Ammoniumfluorid auflöst und dass sich beim Eindampfen der dabei entstehenden Lösung ein Doppelfluorid der Zusammensetzung $\text{CdF}_2, 1 \text{NH}_4\text{F}$ ausscheidet.

Wir haben bei unseren Versuchen Cadmiumoxyd in Ammoniumfluoridlösung umgesetzt. Dabei löste sich ein Teil des braunen Oxyds auf, ein Teil wandelte sich in einen weissen Bodenkörper um, der sich röntgenographisch als Hydroxyfluorid I erwies. Die Umsetzung war von einer starken Ammoniakentwicklung begleitet. Aus der vom Bodenkörper abfiltrierten Lösung schieden sich beim Stehen langsam Doppelverbindungen und später Hydroxyfluorid I aus. Wir haben mindestens zwei verschiedene Doppelverbindungen mikroskopisch und röntgenographisch identifizieren können, eine tetragonale und rhombische. Wir haben diese Doppelverbindungen chemisch nicht näher untersucht und können deshalb nicht angeben, wie weit sie identisch sind mit dem *Helmholtz*'schen Doppelsalz, oder ob eventl. auch Ammoniakate vorlagen. Wir fanden, dass die spätere Ausscheidung von Hydroxyfluorid I begünstigt wird, wenn in einer konzentrierteren Lösung von Ammoniumfluorid (ca. 25%) möglichst viel Cadmiumoxyd aufgelöst wird.

Ein einigermaßen günstiges Resultat erzielten wir bei der folgenden Versuchsführung. 25 cm³ einer 25-proz. Ammoniumfluoridlösung wurden mit 5 g Cadmiumoxyd versetzt und die Mischung von Zeit zu Zeit geschüttelt, wobei eine starke Ammoniakentwicklung eintrat. Nach 2—4 Stunden war die Umsetzung beendet und es wurde von ausgeschiedenem Hydroxyfluorid abfiltriert. Im Laufe einiger Tage schieden sich aus der klaren Lösung grössere Krystalle hauptsächlich der tetragonalen Doppelverbindung aus. Dabei traten zwei charakteristische Ausbildungsformen auf, entweder tafelförmige Kombinationen von Basis- und Pyramidenflächen oder prismatische Krystalle mit den gleichen Kombinationen. Die Krystalle sind optisch einachsigt negativ, also tetragonal und gaben

¹⁾ Ann. chim. physique [7] 17, 107 (1899).

²⁾ Z. anorg. Ch. 3, 136 (1893).

ein charakteristisches *Röntgen*-Diagramm. Nach Form und optischem Verhalten kann diese Doppelverbindung in einem Präparat leicht identifiziert werden. An der Luft trüben sich die Krystalle rasch und zerfallen allmählich.

Nebstdem schied sich gelegentlich auch die rhombische Doppelverbindung aus, die ein anderes linienreicheres *Röntgen*-Diagramm gab. Allerdings bildete sich diese Verbindung hauptsächlich bei etwas anderer Ausführung der Versuche, und wird unten noch etwas näher beschrieben.

Beim weiteren Stehen der von den Doppelverbindungen abgetrennten Lösung krystallisierte unter ständiger Ammoniakentwicklung, im Verlauf von 1 bis 2 Wochen, an der Flüssigkeitsoberfläche und am Boden des Platintiegels eine Kruste von Hydroxyfluorid I in vorwiegend niereriger Ausbildung. Zudem trübte sich die Lösung leicht infolge Ausscheidung von Hydroxyfluorid in feinsten Verteilung. Die einzelnen Kryställchen der Krusten hatten die Form unregelmässiger Doppelpyramiden, waren häufig verzwilligt und stark doppelbrechend.

Wurde diese Ausscheidung von basischem Fluorid abfiltriert, so schied sich aus der klaren Lösung von neuem ein Krystallbrei aus, der neben wenig der Doppelverbindung grössere Krystalle von Hydroxyfluorid I enthielt. Es waren dies die grössten Krystalle, die erhalten werden konnten, sie waren aber immer noch zu klein für die Herstellung von Drehkrystallaufnahmen. Sie werden weiter unten krystallographisch näher beschrieben.

Die Herstellung von zwar nur kleinen, aber schön ausgebildeten Krystallen gelang auch beim Versetzen einer Lösung von Cadmiumoxyd in Ammoniumfluorid mit wenig Alkohol. Fügt man zu einer solchen Lösung ganz wenig Alkohol (1—2 Tropfen auf 1 cm³), so scheidet sich im Laufe einiger Minuten die rhombische Doppelverbindung aus. Ist die Lösung ganz frisch, so entstehen zur Hauptsache lange feine Nadeln neben wenigen kurzen Prismen, aus gealterten Lösungen schieden sich hauptsächlich Prismen aus.

Die krystalloptische und röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich bei beiden Formen um die gleiche Krystallart handelt. Nadeln und Prismen sind optisch zweiachsig und löschen in allen Richtungsgeraden aus; sie sind demnach rhombisch. Röntgenographisch erwiesen sie sich auch identisch mit der sich gelegentlich bei einfachem Altern ausscheidenden rhombischen Doppelverbindung.

Nach einiger Zeit beginnt neben der Doppelverbindung auch Hydroxyfluorid I auszukrystallisieren. Pipettiert man die Lösung vom Bodenkörper ab, so gelingt es, eine Krystallisation von reinem Hydroxyfluorid I zu erhalten. Ebenso kommt man zu fast reinem schön ausgebildetem Hydroxyfluorid I, wenn man eine gealterte Lösung, aus der sich die Doppelverbindung ausgeschieden hat, filtriert und dann mit sehr wenig Alkohol versetzt.

Die so erhaltenen Krystalle waren zu klein, um zur Aufnahme von Einkrystalldiagrammen verwendet werden zu können; auch eine genaue Winkelvermessung war nicht möglich. Dagegen lassen sie sich krystallographisch beschreiben und in Fig. 4 sind die charakteristischen Flächenkombinationen wiedergegeben¹⁾.

Die Krystalle löschen in allen Richtungen symmetrisch aus und sind optisch zweiachsig; sie sind demnach rhombisch. Die vorherrschenden Flächen müssen als Kombination zweier rhombischer Bisphenoide gedeutet werden, da ihre Schnittkante schief liegt. Die charakteristischen kleinen Parallelogramme treten viermal auf und bilden entweder zwei Pinakoide oder ein rhombisches Prisma. Das Basispinakoid hat die Flächensymmetrie C_2 . Weitere Digyren treten

¹⁾ Herr Prof. *Huttenlocher*, Direktor des mineralogischen Instituts, war uns bei der krystallographischen Untersuchung behilflich, wofür wir ihm bestens danken.

in der Mitte der schiefen Kanten aus. Die Krystalle gehören demnach der Klasse D_2 an.

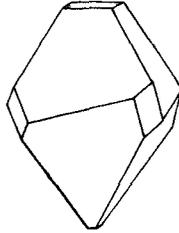


Fig. 4.

Die wichtigsten Flächenkombinationen des $CdOHF$.

Die optischen Achsen treten in den ausgeprägten Flächen der Disphenoide aus. n_α liegt bei der angenommenen Aufstellung in Richtung der c -Achse.

VI. Konstitution der Hydroxyfluoride.

1. Hydroxyfluorid I.

Das Röntgen-Diagramm des Cadmiumhydroxyfluorids I konnte nicht indiziert werden. Aus dem Diagramm lässt sich aber schliessen, dass sehr wahrscheinlich nicht eine Schicht- sondern eine *Gitterstruktur*¹⁾ vorliegt, was sich auch aus dem Habitus der Krystalle ergibt.

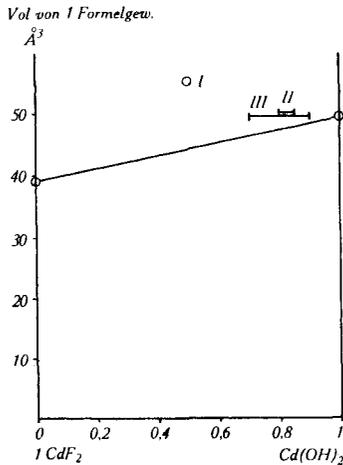


Fig. 5.

Volumina der Formelgewichte.

Von Interesse ist auch ein Vergleich der Raumausdehnung von Fluorid, Hydroxyd und Hydroxyfluorid. Für Hydroxyfluorid I

¹⁾ Vgl. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristalchemie 1941, p. 282.

wurde die Dichte pyknometrisch bestimmt und ein Wert von 4,395 gefunden. In Tab. 2 und der Fig. 5 sind die Werte für die Volumina von einem Formelgewicht Fluorid, Hydroxyd und Hydroxysalz eingetragen. Es fällt auf, dass die Volumenausdehnung des Hydroxyds wesentlich grösser ist, als diejenige des Fluorids, was z. T. darauf zurückzuführen ist, dass die Koordinationszahl kleiner ist, nämlich 6 statt 8.

Das Volumen von Hydroxyfluorid I liegt nun noch wesentlich über der Verbindungsgeraden der Volumina des Fluorids und Hydroxyds, es findet also bei der Vereinigung von Hydroxyd mit Fluorid eine beträchtliche Volumausdehnung statt. Daraus folgt, dass die Koordinationszahl höchstens 6 sein kann. Demgegenüber beobachtet man bei der Vereinigung von Cadmiumhydroxyd mit Chlorid zu Hydroxychlorid I (CdClOH) eine Volumkontraktion¹⁾, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Chlor- und Hydroxylionen im Gitter durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die grosse Volumausdehnung beim Hydroxyfluorid I spricht gegen eine Annahme von Wasserstoffbindungen im Gitter.

Tabelle 2.

Verbindung	Gittertyp	a	c bez. c'	c/a bez. c'/a	V in Å ³
CdF_2	C 1	5,40			39,0
Hydroxyfluorid I					55,3
„ II	B 8	3,42	4,95	1,45	50,1
„ III	B 8	3,38	4,98	1,47	49,4
Cd(OH)_2	C 6	3,49	4,69	1,34	49,5
CdClOH	EO 3	3,66	5,13	1,41	59,6
bas. Chlorid II	C 19	3,58	5,47	1,53	60,9

2. Hydroxyfluorid II.

Das Röntgen-Diagramm von Hydroxyfluorid II zeigt grössere Ähnlichkeit mit demjenigen des Hydroxyds. Unter Annahme hexagonaler Struktur und einer doppelt so grossen Elementarzelle wie beim Hydroxyd liessen sich sämtliche Linien indizieren. Die Zuordnung ist allerdings z. T. unsicher (vgl. Fig. 1d). Für die Dimensionen der Elementarzelle erhält man die folgenden Werte: $a = 3,42$, $c = 9,90$. a ist demnach etwas kleiner als beim Hydroxyd, c etwas mehr als doppelt so gross (vgl. Tab. 2). Daraus folgt, dass Hydroxyfluorid II ein Einfachschichtengitter besitzt wie das Hydroxyd und die Hydroxychloride, und die Elementarzelle zwei Schichten enthält ($c = 2c'$). Eine genauere Strukturbestimmung liess sich nicht durchführen.

¹⁾ Feilkecht und W. Gerber, Z. Kryst. [A] **97**, 168 (1937).

Aus den Dimensionen der Elementarzelle lässt sich das Volumen eines Formelgewichtes ermitteln. Man sieht aus Fig. 5 und Tab. 2, dass es fast gleich gross ist wie dasjenige des Hydroxyds. Unterschiede bei den hydroxydreichen und hydroxydärmern liessen sich nicht feststellen.

Von Interesse ist auch, dass der Abstand der Atome in den Schichten (a) kleiner, der Schichtenabstand ($c' = c/2$) grösser als beim Hydroxyd ist. c'/a ist auch grösser als beim Hydroxychlorid I, so dass auch bei diesem Hydroxyfluorid keine besondern Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten zu bestehen scheinen.

3. Hydroxyfluorid III.

Das *Röntgen*-Diagramm von Hydroxyfluorid III liess sich vollständig hexagonal indizieren. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 3,38$, $c = 4,95$; sie sind also ähnlich denjenigen des Hydroxyds (vgl. Tab. 2).

Das *Röntgen*-Diagramm unterscheidet sich von demjenigen des Hydroxyds vor allem durch das Fehlen von 001, die geringere Intensität von 101 und die grössere Intensität von 102. Zudem sind infolge der starken Fehlordnungen alle Reflex höherer Ordnung schwach.

Eine vollständige Strukturanalyse lässt sich bei dem unvollkommenen Diagramm nicht durchführen, immerhin führen die oben erwähnten Merkmale des *Röntgen*-Diagramms zu dem folgenden Strukturvorschlag. Die Cadmiumionen befinden sich nicht wie beim Hydroxyd in den Lagen 000, sie sind vielmehr statistisch über die Lagen 000 und $00\frac{1}{2}$ verteilt, so dass die Hälfte dieser Plätze besetzt ist. Es resultiert so eine Struktur vom B8-Typ, bei der nur die Hälfte der Plätze der Metallatome besetzt sind.

Zur Prüfung dieses Strukturvorschlages haben wir die Intensitäten der wichtigsten Linien berechnet, mit der Annahme, dass die Ionen die folgenden Koordinaten haben: $\frac{1}{2}$ Cd $\cdot\cdot$ in 000 und $00\frac{1}{2}$, OH' bzw. F' in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$ und $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$. Für OH' und F' wurde das gleiche Streuvermögen angenommen. Es wurden die Strukturfaktoren für die wichtigsten Linien berechnet und unter Berücksichtigung des *Lorentz*- und des Polarisationsfaktors die in der Tab. 3 angegebenen relativen Werte für die Intensitäten erhalten.

Tabelle 3.

Index	Int. ber.	Int. gef.
100	205	stark
101	27	schwach
102	350	stark
110	180	mittel

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die berechneten mit den beobachteten Intensitäten befriedigend überein. Reflexe höherer Ordnung können wegen der starken Fehlordnung des Gitters nicht mehr berücksichtigt werden.

Die hier beschriebene Struktur verdankt ihre Entstehung offenbar den verschiedenen Tendenzen der OH' - und F' -Ionen; die OH' -Ionen streben eine Schichtstruktur, die F' -Ionen eine Gitterstruktur an. Beim Zufügen von Hydroxylionen zu Cadmiumfluoridlösung wird, wie bei den anderen Cadmiumhalogeniden, eine sehr starke Übersättigung an Hydroxysalz und deshalb eine sehr rasche Ausscheidung bewirkt. Das Fluorion bewirkt aber, dass nicht, wie etwa beim Chlorid, Schichten von $\text{Cd}(\text{OH}_x\text{Cl}_y)_2$ mit sechsfach koordiniertem Cadmium entstehen, sondern eine dreidimensionale Gitterstruktur, bei der zwar die Anionen gleich gelagert sind wie beim Hydroxychlorid, die Kationen aber nicht mehr netzartig.

Ähnlich wie in anderen Fällen¹⁾ bildet sich also beim Fällen von Cadmiumfluorid mit Lauge zuerst eine Verbindung mit einfachem unvollkommenem Gitter, das instabil ist und beim Altern in die komplizierter gebauten stabilen Verbindungen übergeht. Dabei entsteht bei Anwesenheit von Cadmiumfluorid, unter gleichzeitiger Aufnahme von Cadmium- und Fluorionen, Hydroxyfluorid I mit ausgesprochener Gitterstruktur, die offenbar derjenigen von III ähnlich ist, wie aus der nahen Übereinstimmung mehrerer Linien des Röntgen-Diagramms hervorgeht. Möglicherweise erfolgt deshalb der Übergang einphasig und führt wie bei anderen gleich verlaufenden Umsetzungen nur zu stark fehlgeordneten und nicht ideal zusammengesetzten Produkten. Bei einem Mangel an genügend Cadmiumfluorid entstehen nur Zwischenstufen (vgl. Fig. 2d).

Es ist von Interesse, dass bei diesem Übergang in die vollkommen geordnete Gitterstruktur eine beträchtliche Volumvermehrung eintritt (vgl. Fig. 5 und Tab. 2), obschon reines Cadmiumfluorid ein kleineres Molvolumen besitzt.

Bei Hydroxylionen-Überschuss geht Hydroxyfluorid III in II mit Schichtengitter über. Auch bei diesen beiden besteht eine Analogie der Gitter, wie ohne weiteres aus den praktisch gleichen Gitterabständen hervorgeht.

VII. Zusammenfassung.

1. Es werden am Beispiel der Hydroxyfluoride des Cadmiums die gegenseitige Ersetzbarkeit von Hydroxyl- und Fluorion in einfachen Krystallverbindungen und die dabei auftretenden Strukturarten untersucht.

¹⁾ Vgl. Feitknecht und Weidmann, *Helv.* **26**, 1911 (1943).

2. Einleitend werden einige Beobachtungen über das Cadmiumfluorid-Hydrat gemacht und dessen Röntgendiagramm mitgeteilt.

3. Zur Herstellung der Hydroxyfluoride wurden folgende Methoden benutzt:

1. Unvollständige Fällung von Cadmiumfluoridlösung mit Lauge;
2. Umsetzung von Cadmiumhydroxyd in Cadmiumfluoridlösung;
3. Umsetzung von Cadmiumoxyd mit Ammoniumfluorid. Dabei wurden 3 verschiedene Hydroxyfluoride (I—III) erhalten, II und III entstanden nur bei der ersten Herstellungsmethode. Bei der dritten Methode wurden zudem 2 Ammoniumdoppelverbindungen erhalten, die kristallographisch charakterisiert wurden.

4. Die Fällung von Cadmiumfluorid mit Lauge wurde eingehend untersucht und auch die p_H -Kurve aufgenommen. Als erstes Fällungsprodukt entsteht das instabile Hydroxyfluorid III, das sich in Lösungen mit überschüssigem Cadmiumfluorid sehr rasch in I umwandelt, in alkalischer Lösung längere Zeit haltbar ist, nach einiger Zeit aber in II übergeht.

5. Hydroxyfluorid I hat die Zusammensetzung $CdOHF$, es wurden zudem Produkte mit fehlgeordnetem Gitter und wesentlich höherem Hydroxydgehalt erhalten. Es besitzt ein Löslichkeitsprodukt von $2,2 \times 10^{-10}$ und ist bis zu sehr kleinen Cadmiumfluoridkonzentrationen beständig. Nach Methode 3 erhaltene grössere Krystalle wurden kristallographisch beschrieben; sie erwiesen sich als rhombisch. Die Struktur konnte nicht vollständig ermittelt werden, doch ergab sich, dass es eine Gitterstruktur mit 6-fach koordiniertem Cadmium besitzt.

6. Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid II schwankt zwischen $1 CdF_2 \cdot 4 Cd(OH)_2$ bis mindestens $6 Cd(OH)_2$. Es ist nur in sehr cadmiumionenarmen, schwach alkalischen Lösungen beständig. Es besitzt ein Schichtengitter ähnlich demjenigen des Hydroxyds.

7. Die Zusammensetzung von Hydroxyfluorid III schwankt noch mehr, nämlich zwischen $1 CdF_2$, $2 Cd(OH)_2$ bis $9 Cd(OH)_2$. Die Struktur konnte aufgeklärt werden; sie kann aufgefasst werden als eine Nickelarsenid-Struktur (B8-Typ), bei der nur die Hälfte der den Metallatomen zukommenden Plätze besetzt sind. Es kann als Zwischenstufe zwischen dem fluoridreichen I mit Gitterstruktur und dem hydroxydreichen II mit Netzstruktur aufgefasst werden.

8. Die verfügbaren kristallographischen Daten über Cadmiumfluorid, Cadmiumhydroxyd, die Hydroxyfluoride und einige Hydroxychloride werden zum Vergleich tabelliert und einige kristall- und raumchemische Betrachtungen angestellt.