

Hydroxydfluoride von Kupfer und Cadmium

(Präparative Homogenfällung durch Komplexacidolyse
3. Mitt.¹⁾)

Von

E. Hayek, P. Inama und B. Schatz †

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Juni 1963)

Aus fluoridhaltigen Ammin-Komplexlösungen wurden durch Wegkochen des Ammoniaks die röntgenographisch scharf erfaßbaren Salze $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$ und $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$ isoliert. Diadochie der Ionen OH und F tritt nicht auf.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe² wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich die Methode der Homogenfällung durch Infreisetzen von Kationen aus Komplexlösungen auf dem Wege einer pH-Senkung besonders für die Darstellung von „Basischen Salzen“ eignet. Diese erhält man bekanntlich durch die üblichen Fällungs- oder Hydrolysenmethoden meist als äußerst feinteilige Produkte, oft wechselnder Zusammensetzung, die dementsprechend auch nicht röntgenographisch definierbar sind. Die behandelte Methode liefert, besonders von zweiwertigen Kationen, auch hier kristalline Präparate mit scharfen Röntgenogrammen.

Als erstes genauer zu bearbeitendes Beispiel wurden die Hydroxydfluoride von Kupfer und Cadmium gewählt, weil hier die Frage der Diadochie im Kristallgitter von OH und F von Interesse und ein Vergleich der Ergebnisse der Untersuchung mit auf anderem Weg gewonnenen möglich ist. Während ein teilweiser Ersatz von OH durch F und umgekehrt bei Silikaten, Phosphaten usw., wo diese Ionen nur Neben-

¹ 2. Mitt.: E. Hayek, P. Inama und B. Schatz †, *Mh. Chem.* **94**, 366 (1963).

² E. Hayek, M. Hohenlohe-Profanter, B. Marcic und E. Beetz, *Angew. Chem.* **70**, 307 (1958).

bestandteile sind, bekanntlich häufig vorkommt, erscheint er in Salzen, wo sie Hauptbestandteile sind, von vorneherein wegen der stark verschiedenen Polarisations-eigenschaften weniger wahrscheinlich. Tatsächlich treten die beiden Ionen in den nach unserer Methode erhaltenen einheitlichen Verbindungen nur in stöchiometrischem Verhältnis auf, zeigen also keine Diadochie.

Während von Kupfer — über das schon *Berzelius*³ bekannte $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ hinaus — auch noch $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$ als kristalline bisher unbekannte Verbindungen isoliert werden konnten, war von Cadmium nur $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$ zu erhalten. Die schon von *Feitknecht*⁴ als fehlgeordnet und instabil beschriebenen Cadmiumhydroxydfluoride II und III der wechselnden Zusammensetzung $\text{CdF}_2 \cdot 4$ bis $6 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{CdF}_2 \cdot 2$ bis $9 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ treten unter den gewählten Bedingungen nicht auf.

I. Kupferhydroxydfluoride

*Berzelius*³ erhielt $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ durch Hydrolyse von $\text{CuF}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in der Siedehitze. Nach derselben Methode stellte es *Wheeler*⁵ dar und gab auch ein Röntgendiagramm, welches mit unserem im wesentlichen übereinstimmt, nur erscheint unseres bedeutend schärfer. Das von *Wheeler* durch trockenes Erhitzen von $\text{CuF}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ erhaltene $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$ tritt in unserem System nicht auf, hingegen fand *Wheeler* die von uns festgestellten basischeren Verbindungen nicht; das $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ zersetzte sich bei 420° zu CuO .

*Gauthier*⁶ beschreibt ein $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ein nach seiner Vorschrift hergestelltes Präparat zeigt dieselbe Diffraktometeraufnahme wie unser $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$, aber wesentlich weniger scharf. Auch ist unser Präparat eindeutig wasserfrei.

Wir erhielten die verschiedenen Hydroxydfluoride durch Wegkochen des überschüssig zugesetzten Ammoniaks aus Lösungen, welche 0,3 m an Kupfer und 0,26 bis 6,5 m an Ammonfluorid waren und noch ca. 0,5 m an NH_4NO_3 , um die Ausfällung von CuO zu verhindern. Die Gebiete reiner Fällungen ergeben sich aus Tab. 1.

Tabelle 1. Bodenkörper der Kupfer-Fluorid-Fällungen

Vers. Nr.	Molarität der $\text{NH}_4 \text{ F}$ -Lösung	Mol Cu/Mol F in Lösung	Bodenkörper
2	6,5 m	1:20	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Glaszersetzung)
3	5,0 m	1:15	desgl., und $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$
4 bis 7	3,3 bis 2,0 m	1:10 bis 1:7	$\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$
9	1,9 m	1:6	$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$
12 bis 13	1,1 bis 0,26 m	1:4 bis 1:1	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$

³ *J. J. Berzelius*, Pogg. Ann. **1**, (1824) 27.

⁴ *W. Feitknecht* und *H. Bucher*, Helv. chim. acta **26**, 2177 (1943).

⁵ *C. M. Wheeler* und *H. M. Haendler*, J. amer. chem. soc. **76**, 263 (1954).

⁶ *J. Gauthier*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **248**, 3170 (1959).

Ein Zusatz von NH_4NO_3 zu allen Lösungen vor dem Kochen ist notwendig, um später eine Ausfällung von CuO zu verhindern. Aus Lösungen über 5m an NH_4F fiel kein Kupfersalz mehr aus, offensichtlich bildet sich ein löslicher Fluorokomplex.

1. $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$. Ber. Cu 63,84, F 19,08. Gef. Cu 63,5, F 19,0.

Hellgrünes Pulver, traubig und einzelne Kugeln, maximal 0,06 mm Durchmesser [Röntgenpulverdiagramm vgl. Tab. 2 und Abb. 1].

(Kristalloflex IV, Cu-K α -Strahlung, relative Intensitätswerte entsprechend den Höhen der Schreiberausschläge der Goniometeraufnahme). Wheeler⁴ findet statt $d = 2,59$ und $2,54$ nur eine Linie: $2,55$.

Tabelle 2. Röntgenpulverdiagramm von $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$

θ	Intensität	d
9,35	100	4,74
16,45	9	2,72
17,3	45	2,59
17,6	40	2,54
18,4	25	2,44
19,0	8	2,36
20,9	11	2,16
22,8	28	1,99
24,0	18	1,89
28,3	10	1,63
28,9	16	1,59
29,6	8	1,56
30,6	10	1,51
31,0	9	1,49

2. $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$. Ber. Cu 64,39, F 11,23. Gef. Cu 64,4, F 11,0.

Hellgrünes Pulver, prismatisch, z. T. regelmäßig sechseckig, maximal 0,05 mm, doppelbrechend. Trotzdem läßt sich das Pulverdiagramm kubisch indizieren, es handelt sich also offensichtlich um ein pseudokubisches Gitter. Die Gitterkonstante wäre 6,6 Å.

Tabelle 3. Röntgenpulverdiagramm von $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$

θ	Intensität	d	h k l	a
9,55	100	4,65	1 1 0	6,58
16,6	25	2,70	2 1 1	6,61
19,25	45	2,34	2 2 0	6,61
26,0	20	1,76	3 2 1	6,58
29,6	10	1,56	3 3 0	6,61
31,4	9	1,48	4 2 0	6,61
35,1	5	1,34	4 2 2	6,57
36,5	6	1,29	4 3 1	6,58

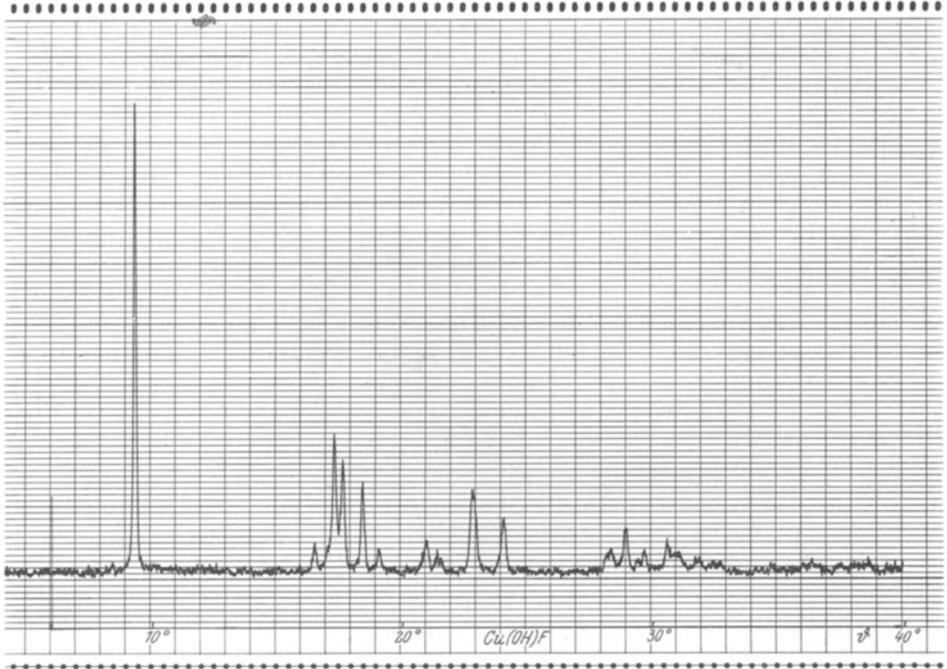


Abb. 1 a

Abb. 1. Diffraktometerkurven der Pulverdiagramme von a) Cu(OH)F; b) Cu₇(OH)₁₀F₄; c) Cu₂(OH)₃F; d) Cd(OH)F

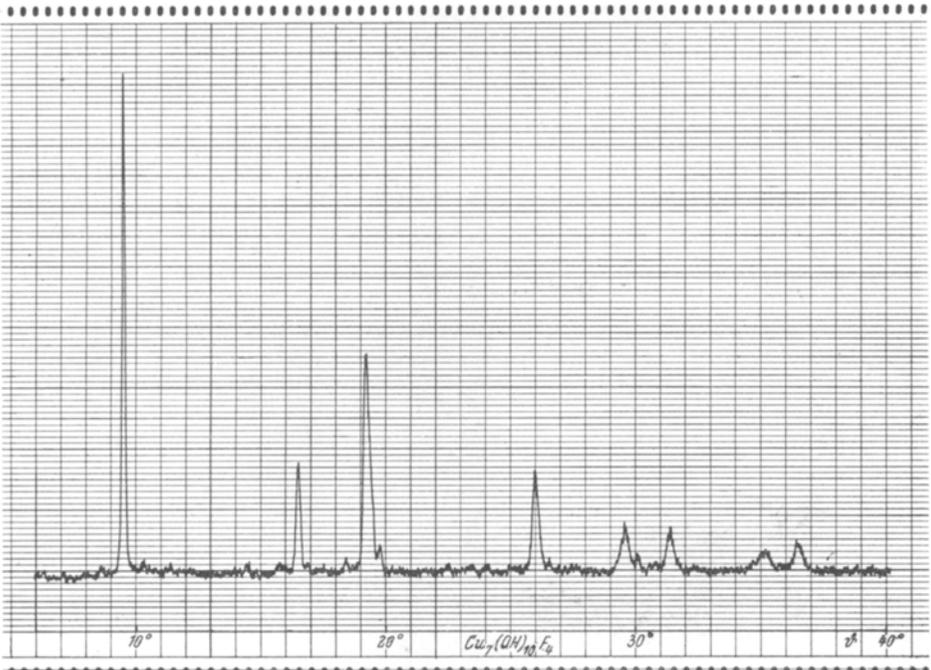


Abb. 1 b

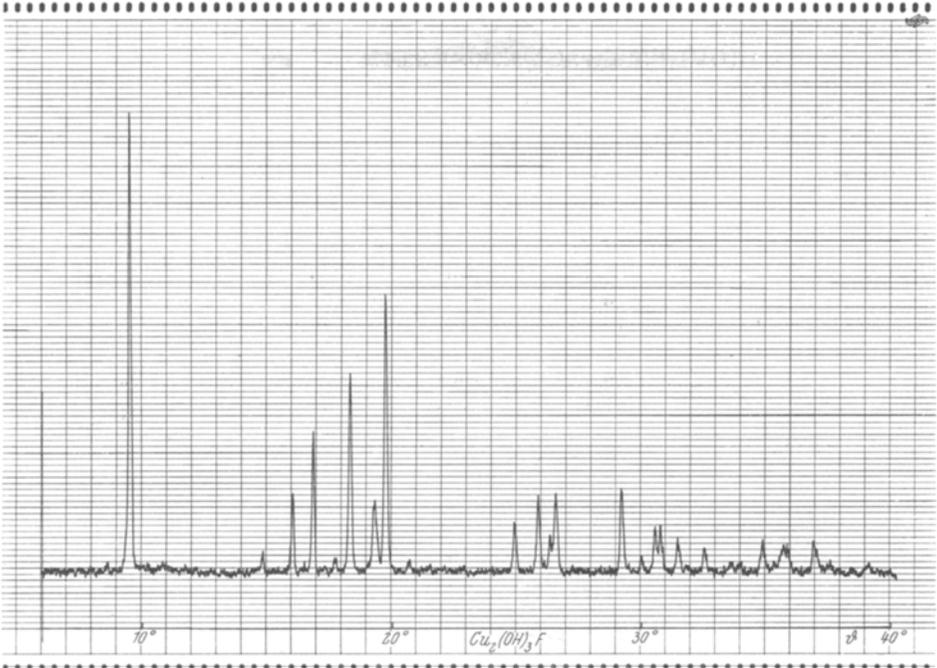


Abb. 1 c

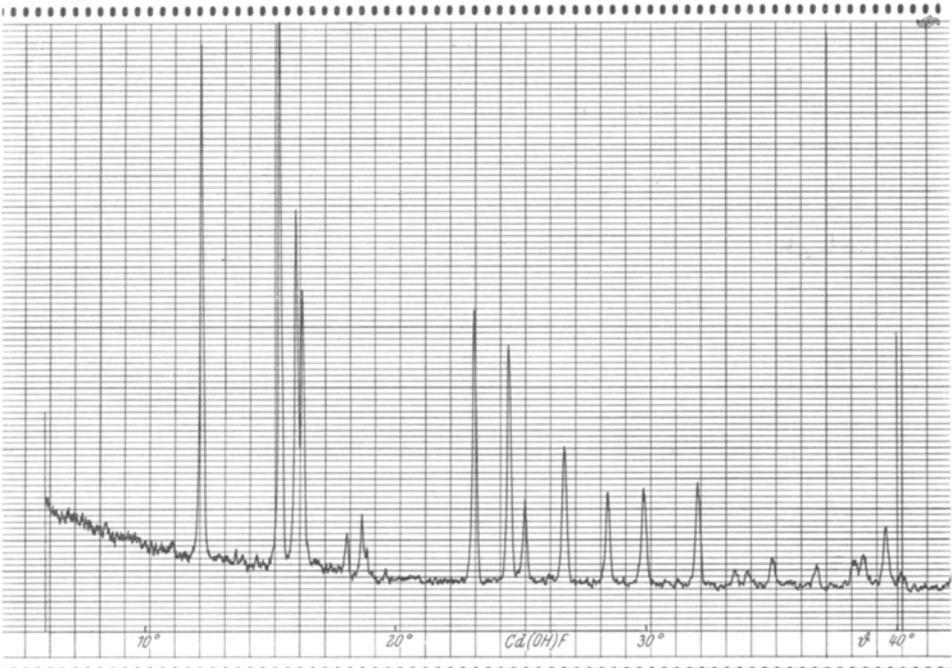


Abb. 1 d

3. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$. Ber. Cu 64,46, F 9,64. Gef. Cu 64,5, F 10,0.
Hellgrünes Pulver, länglich prismatische Kristalle, max. 0,015 mm.

Tabelle 4. Röntgenpulverdiagramm von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$

θ	Intensität	d
9,55	100	4,65
16,0	20	2,79
16,9	30	2,65
18,2	45	2,47
19,4	15	2,32
19,8	60	2,27
24,9	10	1,83
25,8	15	1,77
26,3	8	1,74
26,6	18	1,72
29,2	20	1,58
30,0	5	1,54
30,5	10	1,52
30,7	10	1,51
31,4	8	1,48
32,5	5	1,43
34,8	8	1,35
35,7	8	1,32
36,9	8	1,28

Die Schärfe der Diagramme ergibt sich aus Abb. 1.

Kupfer wurde komplexometrisch bei $\text{pH} = 10$ gegen Murexid titriert⁷. Fluorid wurde nach *de Boer* und *Basart*⁸ mit Zirkonylchlorid und Alizarin bestimmt, unter Verwendung einer $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -haltigen Vergleichslösung.

II. Cadmiumhydroxydifluorid

*Feitknecht*⁴ beschreibt drei Cadmiumhydroxydifluoride:

- I $\text{CdF}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ rhombisch
- II $\text{CdF}_2 \cdot 4$ bis $6 \text{Cd}(\text{OH})_2$ hexagonal
- III $\text{CdF}_2 \cdot 2$ bis $9 \text{Cd}(\text{OH})_2$ hexagonal

Er erhielt die Salze durch Umsetzung in wäßriger Lösung bzw. Suspension und zwar alle drei aus CdF_2 mit Lauge, I außerdem auch aus CdF_2 mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und aus NH_4F mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Nach unserer Homogenfällungsmethode erhielten wir nur das Salz I, $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$. Aus verdünnten Lösungen entstehen u. U. basischere Fällungen mit dem primären Anion, wenn CO_2 nicht ferngehalten wird auch Carbonat, bei stärkerer Verdünnung auch $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$. Die erhaltenen Bodenkörper sind aus Tab. 5 zu entnehmen.

⁷ G. Schwarzenbach, Die komplexometr. Titrat., Stuttgart 1955, S. 68.

⁸ J. H. de Boer und J. Basart, Z. anorg. Chem. **152**, 213 (1926).

Tabelle 5. Bodenkörper der Cadmium-Fluorid-Fällungen

Cadmiumsalzes	Konzentration des Ammonfluorides	Bodenkörper
Nitrat 1 m	1 m	Cd(OH)F
Nitrat 1 m	0,5	Cd(OH)F
Nitrat 1 m	0,28	Cd(OH)F und bas. Nitrat
Nitrat 1 m	0,14	bas. Nitrat und β -Cd(OH) ₂
Acetat 1,0 m	2,3	Cd(OH)F
Acetat 1,0 m	1,0	keine Fällung
Formiat 0,2 m	0,8	Cd(OH)F
Formiat 0,2 m	0,08	Cd(OH)F
Formiat 0,2 m	0,03	Cd(OH)F u. bas. Formiat
Oxyd 0,05 m	0,3	Cd(OH)F
Oxyd 0,033	0,036	Cd(OH)F und β -Cd(OH) ₂
Oxyd 0,033	0,024	β -Cd(OH) ₂
Oxyd 0,05 m	0,00	β -Cd(OH) ₂

Tabelle 6. Röntgenpulverdiagramm von Cd(OH)F

θ	Intensität	d
12,25	85	3,63
15,3	100	2,92
16,0	60	2,79
16,2	48	2,76
17,9	8	2,50
18,6	10	2,41
23,2	45	1,95
24,6	40	1,85
25,25	15	1,80
26,7	25	1,71
28,4	15	1,62
29,85	17	1,55
31,9	18	1,46
33,5	3	1,40
34,0	3	1,38
34,9	5	1,35
36,7	4	1,29
38,1	4	1,25
38,5	5	1,24
39,4	10	1,21
40,0	3	1,20

Cadmiumoxyd löst sich auch in konz. NH_3 nur sehr wenig, durch Zusatz von Ammonsalz wird die Löslichkeit aber, wie auch bei anderen Oxyden bekannt, stark erhöht. Es ist anzunehmen, daß durch die Senkung des pH-Wertes zunächst die Konzentration der gelösten Cd-Ionen erhöht wird, welche dann der Komplexbildung unterliegen. Da in vorliegendem Fall keine anderen Anionen als Fluorid verwendet werden

konnten, da sonst diese basische Salze bildeten, wurden — auch mit konz. Ammoniak — nur Lösungen bis etwa 0,5 g CdO/100 ml erhalten. Bei allen Fällungen wurde nach dem Absaugen, um Hydrolyse zu vermeiden, mit Äthanol nachgewaschen.

Cd(OH)F. Ber. Cd 75,75, F 12,80.
Gef. Cd 75,0, F 12,7.

Weißes Pulver, sechseckige primatisch erscheinende Platten, max. 0,05 mm aus verd. Lösung auch traubig-kugelig bis 0,25 mm.

*Feitknecht*⁴ bestimmte aus den optischen Daten die Zugehörigkeit zur Klasse D₂ des rhombischen Systems und brachte ein Strichdiagramm, welches mit unseren Diffraktometerdaten im wesentlichen übereinstimmt.

Cadmium wurde komplexometrisch bei 50°, pH = 10, gegen Erio T über- und mit MgCl₂ zurücktitriert.