

Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens.

Von

Julius Meyer.

Bei einer Reihe von gravimetrischen Selenbestimmungen nach den in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zeigte es sich, dass wir statt der zu erwartenden Selenmenge regelmäßig etwas weniger erhielten. Wir haben diese Methoden nachgeprüft und gefunden, dass sie mit einem Fehler behaftet sind, der unter Umständen recht bedenklich werden und grosse Selenverluste herbeiführen kann.

Die gravimetrische Selenbestimmung wird nach Fresenius, Treadwell, Classen und andern so ausgeführt, dass man die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure auflöst, wodurch das Selen in selenige Säure übergeführt wird. Die selenige Säure wird, nachdem sie erforderlichen Falls von anderen Elementen in geeigneter Weise getrennt worden ist, von der Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure in Gegenwart von Kalium- oder Natriumchlorid befreit, mit Wasser aufgenommen und dann durch schweflige Säure in salzsaurer Lösung zu rotem Selen reduziert, das in der Siedehitze in die gut filtrierbare, graue, kristallinische Form übergeht. Neben der schwefligen Säure werden auch Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹⁾ mit Vorteil zur Reduktion empfohlen.

Ohne auf die Frage einzugehen, ob ein geringer Gehalt von Salpetersäure bei der Reduktion der selenigen Säure störend wirkt, hat bereits B. Rathke²⁾ auf die Flüchtigkeit der selenigen Säure bei Wasserbadtemperatur hingewiesen. Diese Angabe wird durch die Tensionsmessungen, die ich mit J. Jannek³⁾ an der selenigen Säure und am Selendioxyd angestellt habe, in vollem Umfange bestätigt. Nach unsern Messungen

1) Jul. Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **31**, 400 (1902).

2) Journal f. prakt. Chemie **108**, 235 (1869); diese Zeitschrift **9**, 484.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **83**, 51 (1913).

besitzt die selenige Säure bei 100° einen Dampfdruck von 127 mm , das Selendioxyd bei derselben Temperatur einen solchen von 21 mm . Es können demnach beim Eindampfen der selenigen Säure auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Salpetersäure Verluste eintreten, die mit der Dauer des Trocknens recht erheblich werden können. So hat B. Rathke bei einem Versuche, bei dem selenige Säure, beziehungsweise Selendioxyd, sechs Stunden lang unter diesen Verhältnissen erhitzt wurde, einen Selenverlust von $1,40\%$ beobachtet. Dieser Flüchtigkeit des Selendioxyds ist trotz des Hinweises von B. Rathke nicht immer die nötige Beachtung geschenkt worden. So lässt zum Beispiel Ed. Keller¹⁾ bei einer Trennung von Selen und Tellur die salpetersaure Lösung beider Elemente sorgfältig zur Trockne eindampfen, ohne den entstehenden Fehler zu berücksichtigen. Wie gross der Verlust beim Abdampfen der Salpetersäure auf dem Wasserbade werden kann, geht aus folgender Versuchsreihe hervor.

Es wurden $2,6605\text{ g}$ Selen in dem weiter unten beschriebenen Apparate in Salpetersäure gelöst, worauf die Lösung auf 100 ccm verdünnt wurde. Je 10 ccm dieser Lösung wurden nach der weiter unten beschriebenen Methode entweder direkt mit Hydrazinhydrat reduziert, oder erst, nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand von seleniger Säure bestimmte Zeiten erhitzt worden war.

Tabelle I.

Nr.	Dauer des Trocknens	Gefundene Se-Menge	Verlust in g	in $\%$
1	Nicht eingedampft	0,2659	0,0001	0,04
2	" "	0,2658	0,0002	0,07
3	Nur eingedampft	0,2653	0,0007	0,26
4	" "	0,2654	0,0006	0,22
5	$\frac{1}{2}$ Stunde	0,2640	0,0020	0,75
6	$\frac{1}{2}$ "	0,2642	0,0018	0,68
7	1 "	0,2612	0,0048	1,8
8	1 "	0,2615	0,0045	1,7
9	2 "	0,2581	0,0079	3,1
10	2 "	0,2579	0,0081	3,1

Es ist demnach das Eindampfen einer wässrigen oder salpetersauren Lösung von seleniger Säure zur Trockne zu vermeiden, während

1) Journal of the American Chemical Society **19**, 771; **22**, 241.

eine Konzentrierung der Lösung auf dem Wasserbade ohne Gefahr von Verlusten vorgenommen werden kann, so lange man die Bildung fester Krusten vermeidet.

Noch weit bedenklicher als das Eindampfen von wässrigen oder salpetersauren Lösungen ist das Eintrocknen von salzsauren Lösungen der selenigen Säure. Obwohl B. Rathke deutlich auf die schädliche Wirkung der Salzsäure mit den Worten: »Ich habe mich durch einen direkten Versuch überzeugt, dass selenige Säure, mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne eingedampft, sich zu einem grossen Teile verflüchtigt« hingewiesen hat, wird der Zusatz von Salzsäure zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade gelegentlich empfohlen. So dampft zum Beispiel W. Böttger¹⁾ nach A. A. Noyes und W. C. Bray²⁾ beim qualitativen Nachweis von Selen die salpetersaure Lösung mit konzentrierter Salzsäure ein. Treadwell³⁾ schreibt zur quantitativen Bestimmung des Selens folgendes: »Behandelt man Selen oder ein Selenid mit konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser, so geht alles Selen als selenige Säure (nicht als Selensäure) in Lösung. Nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, fällt man das Selen . . . mittels Schwefeldioxyds.« Ist schon die Anwendung von Königswasser bedenklich — denn schon B. Rathke schreibt: »Es ist hiernach ganz unstatthaft, Selen durch Königswasser zu oxydieren, wenigstens bei Abwesenheit von starken Basen« — so führt das wiederholte Eindampfen mit Salzsäure zu ganz erheblichen Verlusten. Bei Gegenwart von Salzsäure scheint sich die selenige Säure zum Teil in Selentetrachlorid umzusetzen, das noch bedeutend flüchtiger ist als das Dioxyd. Da die Selentetrachloridmenge mit der Konzentration der Salzsäure anwächst, so wird das Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure natürlich stärkere Verluste als die Anwendung verdünnter Salzsäure bedingen. Folgende Versuchsreihe gibt Aufschluss darüber.

Es wurden 2,5834 g Selen wie oben in Salpetersäure gelöst, auf 100 *ccm* verdünnt und in Portionen von 10 *ccm* zu verschiedenen Malen mit Salzsäure eingedampft. Die Bestimmung des Selens erfolgte mittels Hydrazinhydrats.

1) Qualit. Analyse, 2. Auflage, S. 481.

2) Journal of the American Chemical Society 29, 137 (1907).

3) Quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 232.

Tabelle II.

Nr.	Bemerkungen	Gefundene Se-Menge	Verlust in g	in %
1	Nicht eingedampft .	0,2582	0,0001	0,04
2	" "	0,2581	0,0002	0,08
3	Mit verd. Salzsäure	0,2496	0,0087	3,4
4	eingedampft . .	0,2489	0,0094	3,6
5	Mit konz. Salzsäure	0,1945	0,0638	24,7
6	eingedampft . .	0,1923	0,0660	25,6
7	2-mal mit konzentr.	0,1418	0,1165	45,1
8	Salzsäure eingedampft	0,1437	0,1146	44,4
9	5-mal mit konzentr.	0,0380	0,2203	85,3
10	Salzsäure eingedampft	0,0422	0,2161	83,7

Um die Verflüchtigung des Selen beim Abdampfen der salzsauren Lösung zu verhindern, wird ein Zusatz von Kalium- oder von Natriumchlorid empfohlen. So schreibt zum Beispiel A. Classen¹⁾: Enthält die Lösung der selenigen Säure Salpetersäure, so muss letztere vor der Fällung durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure entfernt werden. Dieses kann aber ohne Verlust an seleniger Säure nur dann geschehen, wenn man der Lösung Chlorkalium oder Chlor-natrium zusetzt.« Diese und ähnliche Methoden scheinen auf eine Bemerkung B. Rathkes²⁾ zurückzugehen: »Selenigsaure Salze scheinen nämlich der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zu unterliegen.« Ein experimenteller Beweis für die Nichtzersetzbarkeit der Alkaliselenite durch Chlorwasserstoffsäure ist von Rathke nicht erbracht worden. Es ist im Gegenteil schon von vornherein anzunehmen, dass sich die Salze der schwachen selenigen Säure mit der starken Chlorwasserstoffsäure umsetzen, dass sich also freie selenige Säure und dann in Gegenwart von starker Salzsäure auch das noch flüchtigere Selentetrachlorid bilden wird, das allerdings möglicherweise zu einem gewissen, wahrscheinlich nicht erheblichen Teile mit dem vorhandenen Alkalichlorid zu einem nicht- oder schwerflüchtigen Doppelsalze, zum Beispiel K_2SeCl_6 , zusammentreten wird. Erheblich kann dieser Anteil aber nicht sein, und man darf so von vornherein annehmen, dass ein Zusatz von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid zu der salzsauren Lösung der selenigen

1) Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, S. 188.

2) loc. cit.

Säure die Flüchtigkeit des Selen im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen nur wenig oder garnicht vermindern wird. Experimentelle Belege für den guten Einfluss eines solchen Zusatzes scheinen bisher nicht vorhanden zu sein. Ich habe daher diese so vielfach empfohlene Methode nachgeprüft, allerdings mit schlechtem Erfolge, da die Flüchtigkeit des Selen nicht aufgehoben war. Es wurden 1,9356 g Selen in Salpetersäure gelöst und zu 100 *ccm* aufgefüllt. Je 10 *ccm* wurden unter verschiedenen Bedingungen eingedampft, worauf der Selengehalt des Rückstandes mittels Hydrazinhydrats bestimmt wurde.

Tabelle III.

Nr.	Bemerkungen	Gefundene Se-Menge g	Verlust in g	in %
1	Nicht eingedampft.	0,1934	0,0002	0,11
2	Nur zur Trockne eingedampft	0,1928	0,0008	0,41
3	Mit verd. Salzsäure zur Trockne	0,1883	0,0053	2,75
4	Mit konz. Salzsäure zur Trockne	0,1527	0,0409	21,2
5	Mit konz. Salzsäure und 1 g K Cl	0,1755	0,0181	9,4
6	zur Trockne eingedampft	0,1792	0,0144	7,5
7	Mit 1 g K Cl und konz. Salzsäure	0,0984	0,0952	49,1
8	5-mal zur Trockne eingedampft	0,1032	0,0904	46,6
9	Mit 1 g NaCl und konz. Salzsäure	0,1708	0,0228	11,8
10	2-mal zur Trockne eingedampft	0,1698	0,0238	12,0

Es gehen also, entgegen den bisherigen Annahmen, auch in Gegenwart von reichlichen Alkalichloridmengen beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure recht beträchtliche Selenmengen verloren.

Demnach sind die bisher empfohlenen vorbereitenden Verfahren bei der Selenbestimmung fehlerhaft, und auf jeden Fall ist das Eindampfen der sauren Lösungen der selenigen Säure, vor allem in Gegenwart von Salzsäure, zu vermeiden.

Es fragte sich nun, aus welchen Gründen man bisher die Salpetersäure zu beseitigen sucht. Ein Grund scheint die Befürchtung gewesen zu sein, dass die vorhandene freie Salpetersäure das bei der Reduktion ausgeschiedene Selen wieder auflösen könnte. Zweifellos wird dies Bedenken berechtigt sein, wenn man in konzentrierten Lösungen arbeitet, in denen also hochprozentige Salpetersäure vorliegt. Da indessen verdünnte 5-prozentige Salpetersäure auf graues, kristallinisches Selen selbst in der Siedehitze nur äusserst langsam, wenn überhaupt, einwirkt,

etwas stärker allerdings auf rotes amorphes Selen, so dürfte dieses Bedenken hinfällig sein. Etwas gewichtiger ist dagegen der Einwand, dass die vorhandene Salpetersäure einen Teil des hinzugefügten Reduktionsmittels oxydieren könnte. Das trifft nun in der Tat zu, sodass man bei der Reduktion von salpetersauren Lösungen der selenigen Säure unverhältnismäßig mehr Reduktionsmittel bis zur quantitativen Ausscheidung des Selens verbrauchen muss, als bei salpetersäurefreien Lösungen oder auch bei solchen, in denen man den grössten Teil der Salpetersäure durch Zusatz von Ammoniak neutralisiert hat. Es verbrauchten zum Beispiel 10 *ccm* einer wässrigen Lösung von seleniger Säure zur vollständigen Ausfällung des Selens 1,5 *ccm* einer etwa 10-prozentigen Hydrazinhydratlösung, wobei 0,2134 *g* Se ausgeschieden wurden. Diese Selenmenge wurde nun in etwas konzentrierter Salpetersäure wieder aufgelöst, mit Wasser auf 25 *ccm* verdünnt und wiederum reduziert. Jetzt wurden 6,5 *ccm* Hydrazinhydratlösung verbraucht, worauf 0,2129 *g* Se erhalten wurden. Bei einem dritten Versuche wurden 10 *ccm* der selenigen Säurelösung mit 1 *ccm* konzentrierter Salpetersäure versetzt, worauf die Lösung nach dem Verdünnen auf ungefähr 20 *ccm* mit Ammoniak versetzt wurde, so dass die Lösung jedoch noch sauer blieb. Diesmal wurden zur Reduktion 2,5 *ccm* Hydrazinhydratlösung verbraucht und 0,2136 *g* Se erhalten.

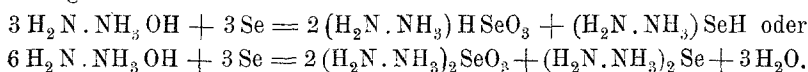
Es ergibt sich also, dass die Anwesenheit von freier Salpetersäure nur insofern schädlich ist, als sie einen, gegebenenfalls nicht unerheblichen Teil des Reduktionsmittels unbrauchbar macht, während eine auflösende Wirkung auf das ausgeschiedene Selen bei genügender Verdünnung nicht zu befürchten ist. Ebenso wie auf Hydrazinhydrat erstreckt sich die oxydierende Wirkung der freien Salpetersäure auch auf die beiden andern häufig angewendeten reduzierenden Stoffe, Hydroxylamin und schweflige Säure. Die oxydierende Wirkung der freien Salpetersäure lässt sich aber durch Neutralisation mit Ammoniak erheblich einschränken.

Das sich hieraus ergebende Verfahren der Reduktion der selenigen Säure in Gegenwart von freier Salpetersäure lässt sich mit Vorteil noch etwas abändern. Es hatte sich früher herausgestellt, dass die Gegenwart von Salzsäure bei der Anwendung von schwefliger Säure die quantitative Abscheidung sehr erleichtert. Andererseits wirkt die Anwesenheit von Salzsäure und von Chloriden auf die Umwandlung des primär ausgeschiedenen, roten, amorphen Selens in die graue kristallinische Modifikation ausserordentlich beschleunigend ein, während dies Salpetersäure

und ihre Salze nicht so ausgesprochen tun. Es empfiehlt sich daher, die salpetersauren Lösungen der selenigen Säure zuerst mit Ammoniak etwas alkalisch zu machen und dann durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Salzsäure wieder anzusäuern. In dieser Weise wurde bei sämtlichen hier angegebenen Analysen verfahren.

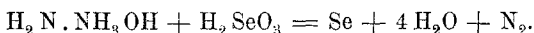
Von den drei in der Literatur empfohlenen Reduktionsmitteln, schweflige Säure, Hydrazin und Hydroxylamin, haben wir das Hydroxylamin wegen seiner geringen Reduktionswirkung nicht weiter untersucht. Von den beiden andern Substanzen verdient das Hydrazin unzweifelhaft den Vorzug. Seine Reduktionskraft ist ausserordentlich intensiv. Ausserdem wirkt es fast momentan ein und lässt sich bequem dosieren. Im Gegensatz dazu erfolgt die Reduktion durch schweflige Säure nur allmählich und ist nur unter bestimmten Bedingungen quantitativ. Ferner gehört das Arbeiten mit schwefliger Säure in erhitzten, beziehungsweise siedenden Lösungen nicht zu den Annehmlichkeiten. Wir haben uns daher schliesslich nur auf die Reduktion mit Hydrazin beschränkt und geben dem Hydrazinhydrat vor allen andern Salzen den Vorzug.¹⁾

Es kommt in hochprozentiger flüssiger Form zu mäßigem Preise in den Handel, lässt sich sehr bequem dosieren und wird am besten in höchstens 10-prozentiger wässriger Lösung verwendet. Diese Lösung ist, wie es scheint, unbeschränkt lange haltbar. Konzentrierte Lösungen des Hydrazinhydrats anzuwenden, kann nachteilig werden. Denn wie ich mit J. Jannek gefunden habe, löst sich Selen in konzentriertem Hydrazinhydrat mit roter Farbe auf, indem sich Hydrazinsalze der selenigen Säure und des Selenwasserstoffes bilden:



Durch Zusatz von Salzsäure oder durch starkes Verdünnen wird der Vorgang wieder rückgängig gemacht und das Selen wieder ausgeschieden.

Die Reduktion mit Hydrazin hat nun aber einen Nachteil, der gegebenenfalls zu erheblichen Selenverlusten führen kann. Es entwickelt nämlich stürmisch Stickstoff:

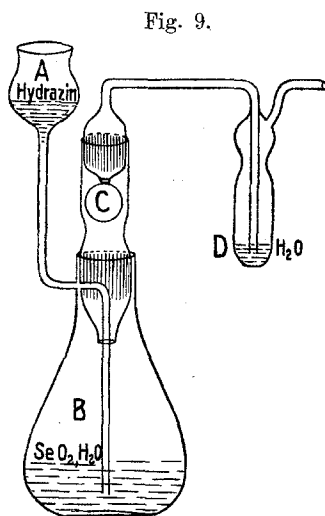


Nun wird das Selen zuerst in der roten amorphen Form ausgeschieden, die aber bald in die graue kristallinische übergeht. Bei sorgfältigem

¹⁾ Vergl. dazu J. u. l. Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **31**, 399 (1902).

Arbeiten scheidet sich diese Modifikation nicht in groben Stücken ab, sondern in Form eines sehr feinen Pulvers, das trotz des ziemlich hohen spezifischen Gewichtes dieser Selenmodifikation nicht zu Boden fällt, sondern merkwürdiger Weise auf der Oberfläche der Lösung schwimmt, wie es auch fein pulverisierte Holzkohle tut. Dieses feine Selenpulver wird nun von den Stickstoffbläschen mitgerissen und lässt sich vor allem bei siedenden Lösungen nicht durch die in solchen Fällen üblichen Hilfsmittel, wie Auflegen eines Uhrglases auf das Becherglas u. s. w., auffangen. Die Selenverluste können unter ungünstigen Verhältnissen

mehrere Prozente betragen. Um den mit Selenpulver beladenen Flüssigkeitsstaub quantitativ aufzufangen, hat J. Jannek¹⁾ bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Selen einen Apparat konstruiert, der sich bei unsern Selendioxydanalysen mittels Hydrazinhydrats in jeder Weise bewährt hat (Figur 9).



Die Lösung der selenigen Säure, deren Salpetersäuregehalt gegebenenfalls durch Ammoniakzusatz unschädlich gemacht worden ist, wird mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure versetzt und durch das Trichterrohr A in den Reduktionskolben B gespült. Die Konstruktion dieses Reduktionsapparates, der mit zwei Glasschliffen zum Auseinandernehmen und bequemen Reinigen versehen ist, bezweckt,

ein Verstäuben und Verflüchtigen der selenigen Säure und des abgeschiedenen Selen bei der Reduktion zu verhindern. Wenn das Selendioxyd durch das Trichterrohr A quantitativ in den Reduktionskolben gespült ist, lässt man durch das Trichterrohr sehr langsam 10-prozentige Hydrazinhydratlösung in die siedend heiße Lösung einfließen. Die Geschwindigkeit des Einfließens wird durch die Stellung des Schliffes geregelt. Die Gase, die sich beim Kochen und bei der Stickstoffentwicklung infolge der Einwirkung des Hydrazinhydrats auf die selenige Säure

¹⁾ J. Jannek und Jul. Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **83**, 51 (1913).

bilden, können durch das Trichterrohr nicht entweichen, sondern müssen ihren Weg durch das Kugelventil C nehmen, um dann die mit etwas Wasser beschickte Vorlage D zu passieren, die ausserdem auch nach Bedarf von aussen durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt werden kann. Ein Entweichen von Wasserdampf aus dieser Vorlage, durch das möglicherweise Selenverluste verursacht werden könnten, kann so mit Leichtigkeit vermieden werden. Erkalte der Apparat während eines Versuches, so wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit zurückgesaugt, sie spült dabei gleichzeitig hochgespritztes Selen und Selen-dioxyd aus dem Kugelventil wieder in den Reduktionskolben B zurück. Tritt auf erneuten Zusatz von Hydrazinhydrat keine Rotfärbung in der Lösung mehr auf, so ist die Reduktion beendet. Nach kurzem Aufkochen ist das abgeschiedene Selen in die gut filtrierbare, graue, kristallinische Modifikation übergegangen, die in einen Asbest- oder Neubauer-platintiegel hineingespült, mehrfach mit heissem Wasser gewaschen und dann nach dem Trocknen im Toluol- oder Anilinbade zur Wägung gebracht wird. Die Ergebnisse nach diesem Verfahren sind, wie die Analysen Tabelle I, Nr. 1 und 2, Tabelle II, Nr. 1 und 2 und Tabelle III, Nr. 1 und vor allem die Kontrollversuche von J. Jannek und Jul. Meyer bei der Atomgewichtsbestimmung beweisen, in jeder Weise befriedigend.

Der in Figur 9 dargestellte Apparat eignet sich auch sehr gut zum Auflösen von Selen und Seleniden durch konzentrierte Salpetersäure. Denn auch bei dieser Oxydation treten leicht mechanische Substanzverluste ein, indem die Flüssigkeit durch das Auftreten von Stickoxydbläschen zerstäubt wird und sowohl unaufgelöstes Selen als auch gelöste selenige Säure mitreisst. Die oben angewendeten Lösungen an seleniger Säure wurden daher durch Auflösen von Selen in diesem Apparate mittels konzentrierter Salpetersäure gewonnen. Die Ergebnisse lassen, wie die Analysen beweisen, nichts zu wünschen übrig.

Zusammenfassung.

Das Eindampfen von Lösungen der selenigen Säure auf dem Wasserbade führt infolge der bei dieser Temperatur schon merklichen Flüchtigkeit des Selendioxyds zu Selenverlusten, die bei Anwesenheit von Salzsäure sehr gross werden und durch den häufig empfohlenen Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorid nicht verhindert werden können. Die störende Anwesenheit von Salpetersäure lässt sich durch Zusatz von

Ammoniak und etwas Salzsäure fast unschädlich machen. Zur Reduktion der Lösungen von seleniger Säure eignet sich am besten Hydrazinhydrat, bei dessen Anwendung aber auf das Auffangen des verstäubten Selen Rücksicht genommen werden muss.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Über Silberfluorid und Silbersubfluorid

2. Mitteilung.

Von

P. Sachs und L. Vanino.

Über Silbersubfluorid.

Nach einer erneuten, eingehenden Untersuchung, die durch die Veröffentlichung von Lothar Wöhler¹⁾ veranlasst war, sei folgendes mitgeteilt.

Im Gegensatz zu Wöhler gelangten wir wiederum zu demselben Resultat, wie in der ersten Mitteilung²⁾, nämlich, dass das vermeintliche Silbersubfluorid ein Gemenge von Silber, Fluorsilber und Silberoxyd darstellt. Zu den Beobachtungen der ersten Mitteilung seien noch folgende hinzugefügt.

1. Die erneute Untersuchung hat ergeben, dass bei der Darstellung Flußsäure entweicht, was sich durch Rotfärbung von Lackmuspapier und Gelbfärbung von Fernambukpapier leicht feststellen lässt. Diese Tatsache wurde schon in der vorigen Mitteilung hervorgehoben; wichtig ist aber die jüngste Beobachtung, dass die Entwicklung von sauren Dämpfen bei zirka 50° beginnt, also bei der Temperatur, die Guntz³⁾ und Wöhler⁴⁾ als Temperaturpunkt des Beginnes der Bildung von Subfluorid beschreiben. Dieses Verhalten entspricht vollkommen der Annahme einer Zersetzung nach folgender Gleichung



1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **78**, 239 (1912).

2) Diese Zeitschrift **50**, 623 (1911).

3) Comptes rendus **110**, 1337. (1890).

4) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **61**, 54.