

278. Die Löslichkeitsprodukte der Cadmiumhydroxychloride und des Cadmiumhydroxyds

von W. Feitknecht und R. Reinmann.

(10. X. 51.)

1. Einleitung und Methodisches.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt¹⁾, dass aus der Titrationskurve von Cadmiumsalz-lösungen die Löslichkeitsprodukte der bei der Fällung entstehenden basischen Salze berechnet werden können. In einer spätern Arbeit wurden durch Aufnahme von Titrationskurven frischer und gealterter Niederschläge die Löslichkeitsprodukte verschieden aktiver Oxyde, verschiedener Modifikationen von Hydroxyd und basischer Chloride des Zinks unter Benutzung einer Glaselektrode bestimmt²⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurden nach derselben Methode die Löslichkeitsprodukte des Cadmiumhydroxyds und der fünf bekannten Hydroxychloride ermittelt³⁾. Es finden sich in der Literatur mehrere, z. T. stark voneinander abweichende Angaben über das Löslichkeitsprodukt von Cadmiumhydroxyd. Die aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Zahlen müssen wohl als wenig zuverlässig gelten. Nach Maier⁴⁾ stösst die Messung der E.M.K. einer Zelle bestehend aus Cd/CdO-Lauge-HgO/Hg auf Schwierigkeiten. Der von ihm für die freie Energie von Cadmiumhydroxyd angegebene Wert und das daraus berechnete Löslichkeitsprodukt von $3,12 \cdot 10^{-14}$ erscheinen als unsicher. Gleiches gilt für die von Ishikawa & Shibata⁵⁾ angegebenen Werte, die z. T. in ähnlicher Weise, z. T. nach einer Methode, bei der die Bildung von basischem Salz nicht ausgeschlossen war, ermittelt wurden.

Das Prinzip der von uns hier verwendeten Methode beruhte wie bei der frühern Arbeit²⁾ auf der Ermittlung der Aktivität der Hydroxylionen in Lösungen bekannter Konzentration an Cadmium- und Chlorionen. Aus den experimentellen Daten lässt sich unmittelbar ein sog. konventionelles Löslichkeitsprodukt berechnen, gebildet aus der Aktivität der Hydroxylionen, der Konzentration der Cadmium- und der Chlorionen. Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt lässt sich durch Extrapolation auf die Ionenstärke Null bestimmen⁶⁾, falls Messdaten über ein grösseres bis in kleine Konzentrationen reichendes Gebiet erhältlich sind, wie dies im vorliegenden Fall für einige Verbindungen zutrifft. In den andern Fällen haben wir die Aktivitätskoeffizienten nach der Gleichung von Debye-Hückel berechnet. Die Messungen mussten allerdings z. T. bei Konzentrationen vorgenommen werden, die an der obern Grenze des Debye-Hückel-Gebietes lagen. In den Fällen, wo beide Bestimmungsarten möglich waren, ergab sich gute Übereinstimmung.

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. **28**, 1444 (1945).

²⁾ W. Feitknecht & E. Häberli, Helv. **33**, 922 (1950).

³⁾ W. Feitknecht & W. Gerber, Helv. **20**, 1344 (1937).

⁴⁾ Ch. G. Maier, Am. Soc. **51**, 195 (1929).

⁵⁾ Ishikawa & Shibata, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **21**, 499 (1932).

⁶⁾ Vgl. R. Näsänen & V. Tamminen, Am. Soc. **71**, 1994 (1949).

Wie bei den Hydroxyverbindungen des Zinks, traten bei den durch direkte Fällung erhaltenen Produkten zunächst instabile aktive Zustände auf, und der stabile Endzustand wurde u. U. nur sehr langsam erreicht. Wo möglich, wurde das Löslichkeitsprodukt für die aktivste und inaktivste Form einer Verbindung ermittelt.

2. Versuchsmethodik.

Die Durchführung der Versuche erfolgte ähnlich wie bei den Hydroxyverbindungen des Zinks. Eine bestimmte Menge reiner Cadmiumchlorid- oder Cadmiumnitratlösung 0,05- oder 0,02-m. wurde mit der vorgesehenen Menge (10–105%) kohlensäurefreier 0,1-n. NaOH unter kräftigem Rühren gefällt. In der überstehenden Lösung wurde das pH mit einer Glaselektrode (Messgenauigkeit $\pm 0,02$) bestimmt. Aus den so gewonnenen Daten lässt sich die Titrationskurve konstruieren. Wir haben dieses Vorgehen kürzlich als „punktweise Titration“ bezeichnet¹⁾.

Die Ermittlung der Konzentration der Cadmium- und Chlorionen in der Lösung erfolgte analytisch, erstere bei Konzentrationen über $5 \cdot 10^{-3}$ elektrolytisch aus cyankalischer Lösung, bei niedrigeren Gehalten polarographisch. Die Chloridbestimmung erfolgte potentiometrisch mit Silbernitrat. Zur Alterung der Niederschläge wurden diese mit der Mutterlauge in grosse Reagensgläser aus Jenaerglas eingeschmolzen und in einem Thermostaten bei 25° während einigen Monaten geschüttelt. Hierauf wurden in der Lösung die gleichen Grössen ermittelt wie bei den frischen Fällungen.

Die Identifizierung der Niederschläge erfolgte vor allem röntgenographisch. Zudem wurden sie auch morphologisch charakterisiert; in einigen Fällen genügte dazu das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes, in andern musste das Elektronenmikroskop herangezogen werden.

3. Natur und Zusammensetzung der Fällungs- und Alterungsprodukte.

Nach früheren Erfahrungen²⁾ entsteht beim Fällen von verdünnter Cadmiumchloridlösung Hydroxychlorid III, das je nach Fällungsbedingungen, Chloridkonzentration und Laugenmenge etwas verschiedene Ausbildungsformen aufweisen kann. Bei unseren neuen Versuchen, bei denen 0,05-m. CdCl_2 -Lösung mit 0,1-n. NaOH unter starkem Rühren langsam gefällt wurde, entstand bis zu einem Zusatz von 100% Lauge die Form IIIa, die ein stark gestörtes Gitter besitzt (starke Abschwächung der Intensität der Pyramidenreflexe der Röntgendiagramme; schon 102 fällt aus). Trotz dieser starken Fehlordnung sind aber unter dem Elektronenmikroskop deutlich dünne unregelmässig begrenzte Plättchen von 500–1000 Å Durchmesser zu erkennen.

Die Zusammensetzung von III kann variieren³⁾. In Übereinstimmung mit Moeller & Rhymmer³⁾ fanden wir aus Analysen isolierter Niederschläge wie aus dem Wendepunkt der Titrationskurve, dass das aus den verdünnten Lösungen gefällte IIIa stets und mit grosser Genauigkeit die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ oder $\text{Cd}(\text{OH})_{1,33}\text{Cl}_{0,67}$ besitzt.

Die nach bestimmten Laugenzusätzen beobachteten Alterungsprodukte, das sich in der Lösung einstellende pH und die noch vorhandene Konzentration der Cd^{2+} -Ionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Chlorionenkonzentration war in Lösungen mit 50 und mehr % NaOH fast konstant $4,5\text{--}4,2 \cdot 10^{-2}$ -m.

1) W. Feitknecht, K. Michel & H. W. Buser, *Helv.* **34**, 119 (1951).

2) W. Feitknecht & W. Gerber, l. c.

3) Th. Moeller & Ph. W. Rhymmer, *J. Phys. Chem.* **46**, 477 (1942).

Tabelle 1.
Natur der Alterungsprodukte.

% NaOH	pH	$c_{\text{Cd}^{2+}}$	Dauer der Alterung (Monate)	Alterungsprodukte
bis 30	bis 7,15	bis $1,47 \cdot 10^{-2}$	2	I
40–45	7,36–7,51	$10,2–7,0 \cdot 10^{-3}$	2	I + II
50–62,5	7,64–8,32	$6,52–1,17 \cdot 10^{-3}$	2–3	II
65	8,56	$6,18 \cdot 10^{-4}$	9	III + II
65	8,40	—	3	IIIb
67,5	8,82	$2,69 \cdot 10^{-4}$	3	IIIb
67,5	8,42	—	5	IV, III
70–72,5	8,57–8,68	$6,06–4,10 \cdot 10^{-4}$	$3\frac{1}{2}$	IV + III
75	9,10	$7,34 \cdot 10^{-5}$	$3\frac{1}{2}$	IV
77,5–80	9,38–9,48	$1,74–1,28 \cdot 10^{-5}$	$3\frac{1}{2}$	IV, V
über 85	über 9,6	—	6	V bis Hydroxyd

2 Präparate von Hydroxychlorid I (20 und 30% NaOH) ergaben analysiert genau die Zusammensetzung CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oder CdOHCl . Sie zeigten die früher beschriebenen somatoiden Ausbildungsformen. Ähnliche somatoide Bildungsformen wurden auch bei Korrosionsversuchen mit Cadmium in Natriumchloridlösungen beobachtet¹⁾.

Von Hydroxychlorid II wurden 3 Präparate analysiert, die übereinstimmend die Zusammensetzung 3CdCl_2 , $5\text{Cd}(\text{OH})_2$ oder $\text{CdOH}_{1,25}\text{Cl}_{0,75}$ ergaben. In der Nähe der untern Beständigkeitsgrenze langsam gebildet, traten wie früher auch mikroskopisch sichtbare sechseckige Plättchen auf. Bei etwas höherer Cadmiumchloridkonzentration rascher entstanden, war die Form der Teilchen nur elektronenmikroskopisch erkenntlich. Die Formen waren vorwiegend unregelmässig mit einer Tendenz zu sechseckiger Ausbildung. Ähnliche Formen wurden bei Korrosionsprodukten beobachtet¹⁾.

Hydroxychlorid III ist nach den Ergebnissen der ersten Untersuchung unter allen Bedingungen nur in- oder metastabil. Im Gebiet, in dem II und IV nebeneinander auftreten sollten, ist aber seine Umwandlung in die stabilen Verbindungen ausserordentlich langsam. Unter diesen Bedingungen kann an Stelle eines Übergangs in die stabilen Verbindungen eine Gitterausheilung eintreten und die aktive Form IIIa in die inaktivere, aber gegenüber II und IV metastabile Form IIIb übergehen. Das Röntgendiagramm entspricht einer wenig gestörten Struktur mit C6-Typ. Bei Laugenzusätzen von 65 und 67,5% verlaufen die Umwandlungen nicht immer gleich, indem einmal reines IIIb, ein andermal IIIb neben II, bzw. neben IV gebildet wird (vgl. Tab. 1).

Die Analyse eines solchen bei 67,5% Laugenzusatz beim Altern erhaltenen IIIb ergab einen etwas höhern Hydroxydgehalt als oben angegeben, entsprechend der Formel $\text{Cd}(\text{OH})_{1,37}\text{Cl}_{0,63}$.

Beim Übergang von IIIa zu IIIb war elektronenmikroskopisch keine wesentliche Veränderung der unregelmässigen Kristallplättchen zu beobachten. Relativ grosse und regelmässiger ausgebildete Formen von IIIb wurden bei Korrosionsversuchen erhalten. Unter diesen Bedingungen entstanden, traten bis zu 1μ grosse zu sechseckigen Sternen verzwilligte trigonale Plättchen auf. Da im III die Hydroxyl- und Chlorionen statistisch verteilt sind, ist die gute Ausbildung der Kristalle bemerkenswert.

Die seinerzeit beschriebene Form IIa wurde nicht mehr erhalten, was auf das etwas verschiedene Vorgehen beim Fällen zurückzuführen sein dürfte.

¹⁾ E. Wyler, Diss. Bern 1949; W. Feitknecht & E. Wyler, erscheint demnächst in den C. r. III, Réunion (1951) C.I.T.C.E., C. Tamburini, Mailand.

Hydroxychlorid IV wurde nur bei einer Laugenmenge von 75% in reiner Form erhalten. Seinerzeit konnte kein eindeutiger Wert für die Zusammensetzung dieser Verbindung angegeben werden. Als am wahrscheinlichsten wurde die Formel CdCl_2 , $4\text{Cd}(\text{OH})_2$ oder $\text{CdOH}_{1,6}\text{Cl}_{0,4}$ angenommen. Aus dem in Tabelle 1 angegebenen Mischungsverhältnis der Lösungen bei der Bildung von reinem IV wie auch aus der Analyse von reinem IV ergibt sich aber, dass die Zusammensetzung in Wirklichkeit der Formel CdCl_2 , $3\text{Cd}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{CdOH}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ entspricht. Dieses Verhältnis Chlorid:Hydroxyd tritt bei Hydroxysalzen bekanntlich sehr häufig auf.

Hydroxychlorid IV trat bei der Alterung von Fällungen, wie bei Korrosionsversuchen in den schon früher beschriebenen länglichen, z. T. deutlich dreieckigen Plättchen von auch lichtmikroskopisch erkennbaren Dimensionen auf.

Als Hydroxychlorid V wurde seinerzeit die Mischphase bezeichnet, die beim Ersatz eines Teils der Hydroxylionen im Gitter des Hydroxyds durch Chlorionen entsteht. Unsere ergänzenden Versuche über diese Verbindungen haben ergeben, dass sie sich aus dem zuerst ausfallenden Hydroxychlorid IIIa durch zweiphasige Umwandlung bildet, wenn mit 85 und mehr Prozent Lauge gefällt wurde. Das pH der überstehenden Lösung nimmt dabei langsam ab. Die Umwandlung ist um so rascher, je grösser der Laugenzusatz ist. Aus dem Mischungsverhältnis der Lösungen, wie aus den durchgeführten Analysen ergibt sich, dass eine kontinuierliche Mischungsreihe besteht, von einer Mischphase, bei der mindestens 15% der Hydroxylionen gegen Chlorionen ersetzt sind, die also die Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{OH})_{0,7}\text{Cl}_{0,3}$ besitzt, bis zu reinem Hydroxyd. Beim Füllen einer Chloridlösung entsteht das reine Hydroxyd erst bei grossem Laugenüberschuss.

Die chloridhaltigen Hydroxydformen bestanden stets aus sehr kleinen unregelmässigen Plättchen, ähnlich wie Hydroxychlorid IIIa. Nur das bei grossem Laugenüberschuss erhaltene reine Hydroxyd zeigte etwas grössere z. T. regelmässig hexagonale Plättchen.

Die Struktur der Cadmiumhydroxychloride ist früher ausführlich diskutiert worden¹⁾. In der vorliegenden Untersuchung haben sich keine neuen strukturellen Gesichtspunkte ergeben.

Da wie eben besprochen aus Cadmiumchloridlösungen nur chloridhaltige Mischphasen entstehen, wurde das zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes verwendete reine Hydroxyd aus Nitratlösung gefällt. Vor längerer Zeit wurde gezeigt²⁾, dass bei raschem Füllen von Cadmiumnitratlösung die äusserst instabile α -Form des Cadmiumhydroxyds entsteht, die sich sehr rasch in die stabile Modifikation mit C6-Struktur umwandelt. Weitere Modifikationen sind nicht bekannt. Frisch gebildet, tritt auch die stabile Modifikation in aktiven Formen auf.

Einige Beobachtungen über die *Morphologie des Cadmiumhydroxyds* sind an andern Orten mitgeteilt worden³⁾. Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit erörterten Fragen ist von Interesse, dass schon die aktiven Formen unter dem Elektronenmikroskop relativ grosse, unregelmässig gezackte, sechseckige Plättchen mit einem Durchmesser bis zu $0,4\mu$ erkennen lassen. Beim Altern findet trotz Abnahme der Aktivität keine einwandfrei feststellbare Vergrößerung der Teilchen statt. Die Aktivitätsverminderung scheint demnach in diesem Falle nur auf eine Ausbesserung unvollkommen geordneter Gitterbezirke zurückzuführen zu sein.

¹⁾ W. Feitknecht & W. Gerber, Z. Kr. (A) **97**, 168 (1937).

²⁾ W. Feitknecht, Helv. **21**, 766 (1938).

³⁾ W. Feitknecht & H. Studer, Koll. Z. **115**, 13 (1949).

4. Die Fällungskurve von CdCl_2 - und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen.

In der Figur 1 sind die Ergebnisse einer punktwisen Titration von 0,05-m. CdCl_2 -Lösung sofort nach der Fällung und nach 3-monatiger Alterung wiedergegeben. Die Kurve für die frische Fällung stimmt weitgehend mit der von *Moeller & Rhymer*¹⁾ mitgeteilten überein. Wie oben erörtert, besteht der Bodenkörper aus Hydroxychlorid IIIa. Die Umwandlung dieser aktiven Form einer instabilen Verbindung in stabilere oder inaktivere Formen erfolgt nur langsam. Infolge dieser bemerkenswerten Reaktionsträgheit findet nach erfolgter vollständiger Fällung der starke pH-Sprung statt, aus dem, wie schon erwähnt, auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers geschlossen werden kann.

Nach der Alterung zeigt die Fällungskurve einen recht komplizierten Verlauf. Die den einzelnen Punkten der Kurve entsprechenden Produkte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Im Übergangsgebiet zwischen II und IV (65–72,5% Lauge) bleibt, wie schon erwähnt, das metastabile III u. U. sehr lange erhalten und das wahre Gleichgewicht stellt sich auch nach sehr langer Zeit nicht ein. Verschiedene Ansätze verhalten sich auch etwas verschieden. Die Metastabilität dieser Zustände äussert sich auch sehr deutlich im höheren pH-Wert.

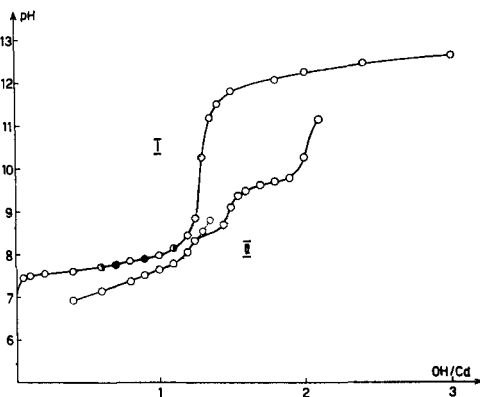


Fig. 1.

Titrationsskurve von 0,05-m. CdCl_2 -Lösung frisch nach Fällung und nach Alterung.

Die Titrationskurve von verdünnter Cadmiumnitratlösung zeigt, wie schon *Moeller & Rhymer* festgestellt haben, den pH-Sprung bei genau 2OH^- auf 1Cd^{2+} . Es fällt also in diesem Falle reines $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aus. Die Abnahme der Aktivität der frischen Fällung beim Altern äussert sich in einer Abnahme des pH der überstehenden Lösung. Die Titrationskurve liegt nach erfolgter Alterung fast 0,3 pH-Einheiten tiefer als kurz nach der Fällung.

5. Die Löslichkeitsprodukte.

a) Allgemeines. Nach der in der Einleitung gegebenen Definition lautet der Ausdruck für das konventionelle Löslichkeitsprodukt K_c eines Cadmiumhydroxychlorides $\text{Cd}(\text{OH})_m\text{Cl}_n$:

$$K_c = c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot c_{\text{Cl}^-}^n$$

und für das thermodynamische (K)

$$K = a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot a_{\text{Cl}^-}^n$$

¹⁾ L. c.

Für Hydroxyd sind die Ausdrücke

$$K_c = c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \quad K = a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2.$$

Im *Debye-Hückel*-Gebiet nimmt $\log K_c$ linear mit der Wurzel aus der Ionenstärke (J) ab. Der Wert von K_c für $J = 0$ entspricht K . Dieses kann also, wenn genügend Messdaten über ein grösseres Konzentrationsgebiet vorliegen, durch Auftragen von $\log K_c$ gegen \sqrt{J} graphisch ermittelt werden. Dabei ist J wie folgt definiert:

$$J = \frac{1}{2} \sum z^2 \cdot c = \frac{1}{2} (4 \cdot c_{\text{Cd}^{2+}} + c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+}).$$

$c_{\text{Cd}^{2+}} + c_{\text{Cl}^-}$ wurden, wie schon erwähnt, analytisch ermittelt, c_{Na^+} kann aus der Beziehung $c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} - 2c_{\text{Cd}^{2+}}$ erhalten werden. Die Hydroxylionenkonzentration ist so klein, dass sie vernachlässigt werden kann.

Nebstdem wurde K auch erhalten durch Ermitteln der Einzelionenaktivitäten (f_i) nach *Debye-Hückel* und Berechnen von K aus der Beziehung

$$K = f_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot (f_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-})^n.$$

Bei den Hydroxychloriden liess sich mit Ausnahme beim IIIa K_c nur in einem engen Konzentrationsintervall bestimmen. K konnte bei diesen nur rechnerisch ermittelt werden, die Werte dürfen deshalb keinen Anspruch auf hohe Präzision machen.

b) Hydroxychlorid III. Für die Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Hydroxychlorid IIIa benutzten wir die Daten der in 4 beschriebenen Fällungsreihe, sowie einer analogen Fällungsreihe mit einer 0,02-m.-Lösung. Die Ionenstärke variierte zwischen 0,12 und 0,02 und K_c zwischen $19,2$ und $6,7 \cdot 10^{-12}$. $\log K_c$ gegen \sqrt{J} aufgetragen ergab Figur 2. Wie daraus zu ersehen ist, liegen die Messpunkte mit befriedigender Übereinstimmung auf einer Geraden. Aus der Figur 2 ist abzulesen, dass $\log K = -11,6$, d. h. $K = 2,5 \cdot 10^{-12}$ ist (vgl. Tab. 2).

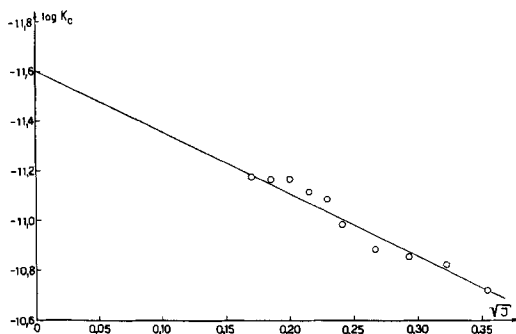


Fig. 2.

Abhängigkeit von $\log K_c$ von \sqrt{J} .

Die Berechnung nach *Debye-Hückel* führt zu Zahlen, die um einen Mittelwert von $2,65 \cdot 10^{-12}$ schwanken. Die Übereinstimmung der Werte der beiden Bestimmungsarten ist befriedigend und zeigt, dass die Berechnung nach *Debye-Hückel* in dem Konzentrationsgebiet, in dem gearbeitet wurde, noch zulässig war. Wir möchten aber dem auf graphischem Weg ermittelten Wert grössere Sicherheit beilegen.

Wir haben auch für das in Tabelle 1 aufgeführte, bei der Alterung entstandene inaktive Hydroxychlorid IIIb K_c bestimmt und daraus K berechnet (vgl. Tab. 2). Wie zu erwarten, hat das inaktive Präparat ein wesentlich kleineres Löslichkeitsprodukt als das aktive.

c) Die stabilen Hydroxychloride. Um die Bestimmung von K beim Hydroxychlorid I bei möglichst kleinen Konzentrationen vornehmen zu können, wurde von Fällungen einer 0,02-m.-Lösung ausgegangen; es konnten so allerdings nur zwei Bestimmungen vorgenommen werden, die gute Übereinstimmung zeigten. Bei Hydroxychlorid II konnte die Bestimmung bei 3, bei Hydroxychlorid IV aus den früher erwähnten Gründen nur bei einer Probe durchgeführt werden. Die Ermittlung von K aus K_c konnte nur rechnerisch durchgeführt werden. Die verschiedenen Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Löslichkeitsprodukte der Hydroxychloride und Hydroxyde.

Formel	K_c	J	K
$CdOHCl$ I	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,07	$3,2 \cdot 10^{-11}$
$Cd(OH)_{1,25} Cl_{0,75}$. . II	$6,7 \cdot 10^{-12}$	0,05	$2,0 \cdot 10^{-12}$
$Cd(OH)_{1,33} Cl_{0,67}$. . IIIa	$19,2 \cdot 10^{-12}$	0,12	$2,5 \cdot 10^{-12}$
	$6,7 \cdot 10^{-12}$	0,025	
IIIb	$3,0 \cdot 10^{-12}$	0,042	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$Cd(OH)_{1,50} Cl_{0,5}$. . IV	$6,8 \cdot 10^{-13}$	0,043	$2,3 \cdot 10^{-13}$
$Cd(OH)_2$ aktiv	$6,45 \cdot 10^{-14}$	0,052	$2,2 \cdot 10^{-14}$
	$5,25 \cdot 10^{-14}$	0,033	
$Cd(OH)_2$ inaktiv	$1,66 \cdot 10^{-14}$	0,042	$6,4 \cdot 10^{-15}$
	$7,60 \cdot 10^{-15}$	0,0025	$5,90 \cdot 10^{-15}$

d) Hydroxyde. Die Ermittlung des Löslichkeitsproduktes von aktivem Hydroxyd erfolgte aus den Daten einer Fällungsreihe einer 0,02-m. Cadmiumnitratlösung, bei der die pH-Werte sofort nach der Fällung gemessen wurden. Es wurden nur die Punkte des flachen Teils der Titrationskurve verwertet (20–80% Lauge), so dass die Ionenstärke und entsprechendes K_c nur in beschränkten Grenzen variierte (Grenzwerte vgl. Tab. 2). Immerhin konnte K wie bei IIIa auf graphischem Wege ermittelt werden. Es wurde ein Wert von $2,24 \cdot 10^{-14}$ gefunden. Das Mittel aus den nach *Debye-Hückel* berechneten K -Werten beträgt ebenfalls $2,24 \cdot 10^{-14}$.

Beim inaktiven Hydroxyd wurden einige Werte wie oben aus einer Fällungsreihe mit 0,02-m. $Cd(NO_3)_2$ berechnet, wobei das pH erst nach längerer Alterung gemessen wurde. Der für die höchste Ionenstärke gefundene Wert von K_c und das aus dieser Versuchsreihe berechnete K sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Um noch weitere Werte bei noch kleinerer Ionenstärke zu erhalten, wurde Cadmiumhydroxyd in 10^{-3} -m. $CdCl_2$ -Lösung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt. Es stellte sich ein pH von 8,44 ein (vgl. Tab. 3). Das aus den Versuchsdaten berechnete K_c und K sind in der Tabelle 2 eingetragen. Aus der im $\log K_c/\sqrt{J}$ -Diagramm durch die gefundenen Punkte gezogenen Geraden ergibt sich ein Wert für K von $5,8 \cdot 10^{-15}$. Wir werden im folgenden als wahrscheinlichsten Wert für $K = 5,9 \cdot 10^{-15}$ verwenden.

Es schien uns von Interesse, auch einige Bestimmungen des Löslichkeitsproduktes der chloridhaltigen Hydroxydmischphasen V vorzunehmen.

Die Auswertung der pH-Messungen in den gealterten Fällungen (vgl. Fig. 1) war nicht möglich, da die Cadmiumionenkonzentration in den überstehenden Lösungen so klein war, dass sie auch polarographisch nicht mehr bestimmt werden konnte. Wir sind deshalb wie oben beschrieben vorgegangen und haben einige Präparate der Mischphase V isoliert. Nach Ermittlung der Zusammensetzung haben wir sie bis zur Einstellung des

Gleichgewichts mit 10^{-3} -m. CdCl_2 -Lösung geschüttelt und hierauf das pH der Lösung bestimmt. Die gefundenen pH-Werte und die daraus berechneten Löslichkeitsprodukte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Werte für das reine Hydroxyd mit aufgenommen.

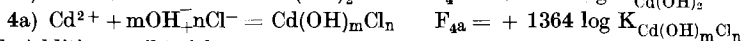
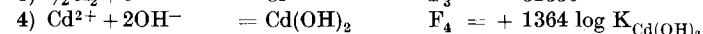
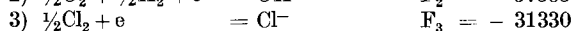
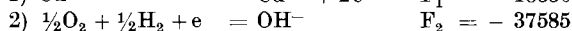
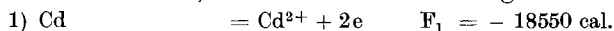
Tabelle 3.
Löslichkeitsprodukte der Mischphase V.

Zusammensetzung	pH	$K_c \cdot 10^{15}$	$K \cdot 10^{15}$
$\text{Cd}(\text{OH})_{1,70} \text{Cl}_{0,30}$. .	8,39	44,8	34,0
$\text{Cd}(\text{OH})_{1,80} \text{Cl}_{0,20}$. .	8,40	24,0	18,2
$\text{Cd}(\text{OH})_{1,95} \text{Cl}_{0,05}$. .	8,40	8,81	6,75
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,44	7,60	5,90

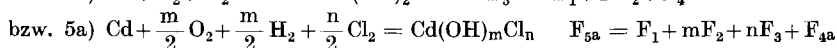
Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stellt sich über der Mischphase ein pH-Wert ein, der fast unabhängig vom Chloridgehalt der Mischphase und nur wenig kleiner als beim reinen Hydroxyd ist. Die Löslichkeitsprodukte dagegen zeigen, wie zu erwarten, eine starke Abnahme mit sinkendem Chloridgehalt der Bodenkörper.

6. Die Bildungsarbeiten der Hydroxychloride und Hydroxyde.

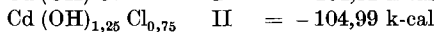
Die Bildungsarbeiten der Cadmiumhydroxychloride und der beiden Bildungsformen des Hydroxyds aus den Elementen lassen sich aus den folgenden Teilreaktionen mit bekannten Reaktionsarbeiten und der aus dem Löslichkeitsprodukt berechneten Reaktionsarbeit für die Vereinigung der Ionen zum schwerlöslichen Niederschlag berechnen. Die benutzten Reaktionsarbeiten der Teilreaktionen sind *Latimer*¹⁾ entnommen und im folgenden zusammengestellt.



Durch Addition ergibt sich:



Es wurden die folgenden Werte erhalten:



Die von *Latimer* aus Literaturangaben berechnete Bildungsarbeit des Cadmiumhydroxyds von $-112,73$ liegt zwischen unsern beiden Werten.

¹⁾ *W. Latimer*, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous Solutions, New York 1938.

7. Die Beständigkeitsgrenzen der Hydroxyverbindungen.

Es ist früher gezeigt worden, wie man aus den Löslichkeitsprodukten die Grenzen der Beständigkeitsgebiete in den reinen Lösungen des entsprechenden Salzes berechnen kann¹⁾. Die Berechnung dieser Gleichgewichtskonzentration bei Koexistenz zweier fester Phasen kann nun auch in folgender Weise vorgenommen werden. Durch Logarithmieren des Ausdrucks für das konventionelle Löslichkeitsprodukt und entsprechende Umformung erhält man Gleichungen von der Form:

$$\log c_{\text{Cd}^{2+}} = k_1 - m\text{pH} - n \log c_{\text{Cl}^-}, \quad (1)$$

wobei m und n die Zahlenfaktoren der Formeln der Hydroxyverbindungen sind, und sich k_1 aus dem K_c und der Umrechnung von a_{OH^-} auf pH ergibt. Damit ein mittlerer konstanter Wert für K_c eingesetzt werden kann, sind nur kleine Konzentrationsintervalle oder hohe Verdünnungen zu berücksichtigen²⁾.

Bei den Gleichgewichten der Hydroxyverbindungen mit reinen Cadmiumchloridlösungen kann gesetzt werden $c_{\text{Cl}^-} = 2 c_{\text{Cd}^{2+}}$. Eliminiert man auf Grund dieser Beziehung aus Gleichung (1) c_{Cl^-} so erhält man:

$$\log c_{\text{Cd}^{2+}} = k_2 - r\text{pH}. \quad (2)$$

Trägt man für die verschiedenen Hydroxyverbindungen $\log c_{\text{Cd}^{2+}}$ gegen pH auf, so lässt sich aus dem so erhaltenen Diagramm ablesen, bei welchem pH sich eine bestimmte Verbindung bei gegebener Konzentration auszuschcheiden beginnt (Fig. 3). Die Schnittpunkte zweier

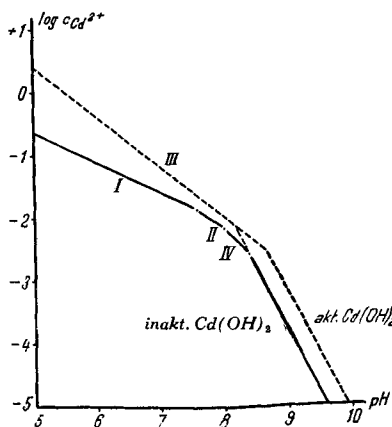


Fig. 3.

Abhängigkeit von $\log c_{\text{Cd}^{2+}}$ vom pH .

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. **16**, 1302 (1933); W. Feitknecht & E. Häberli, l. c.

²⁾ Eine vollständige Zusammenstellung der so erhaltenen Beziehungen für alle Hydroxychloride, wie auch die Berechnung für Aktivitäten statt Konzentrationen wird erscheinen in den C. r. III. Réunion (1951) C.I.T.C.E., C. Tamburini, Mailand.

Geraden entsprechen der Konzentration bei Koexistenz zweier Phasen. Es können aus dem Diagramm also ohne weiteres die Gleichgewichtsverhältnisse abgelesen werden. Durch dieses Diagramm wird bestätigt, dass Hydroxychlorid III stets instabil ist. Für die Gleichgewichtskonzentration (c_g) bei Koexistenz zweier stabiler Verbindungen ergeben sich die folgenden Werte

$$\begin{array}{ll} \text{I/II} & c_g = 1,1 \cdot 10^{-2} - m. \\ \text{II/IV} & c_g = 6,3 \cdot 10^{-3} - m. \\ \text{IV/Hydroxyd} & c_g = 1,7 \cdot 10^{-3} - m. \end{array}$$

Dem Diagramm lässt sich auch entnehmen, bei was für Konzentrationen die metastabilen Gleichgewichte mit Hydroxychlorid III liegen. Es sei hier nur der Wert für das Gleichgewicht

$$\text{III/Hydroxyd} \quad c_g = 7,4 \cdot 10^{-3} - m.$$

angegeben.

Seinerzeit musste die Frage offen gelassen werden, ob unter alkalischer Chloridlösung die chloridhaltige feste Phase stabiler sei oder das reine Hydroxyd. Aus dem Löslichkeitsprodukt der chloridreichsten Mischphase V (vgl. Tab. 3) ergibt sich nun für die Koexistenz von $\text{IV/Cd(OH)}_{1,7}\text{Cl}_{0,3}$ $c_g = 4,4 \cdot 10^{-3}$ ein Wert, der merklich grösser ist als c_g für IV/Cd(OH)_2 . Es folgt daraus, dass reines Hydroxyd stabiler ist als die chloridhaltigen Mischphasen, womit verständlich wird, dass sie sich nur aus dem Hydroxychlorid IIIa bilden können.

Für verschiedene praktische Zwecke (Korrosion, Fällungserscheinungen) ist es von Interesse, die Abhängigkeit der pH-Werte bei den verschiedenen Hydroxyverbindungen von der Chlorionenkonzentration zu kennen. Eliminiert man in Gleichung (1) auf Grund der Bezeichnung $c_{\text{Cl}^-} = 2 c_{\text{Cd}^{2+}}$ die $c_{\text{Cd}^{2+}}$, so erhält man die Formel

$$\log c_{\text{Cl}^-} = k_3 - r' \text{pH}; \quad (3)$$

k_3 und r' sind Konstanten, die aus den Zahlenwerten der Gleichungen (1) resultieren. Die Formel gestattet, ein der Fig. 3 analoges Diagramm zu zeichnen, nur ist die Zusammensetzung der Cadmiumchloridlösung in diesem Fall durch die Chlorionenkonzentration charakterisiert (Fig. 4).

Die sich beim Gleichgewicht zweier Phasen einstellende Konzentration der Cd- und OH-Ionen nimmt mit zunehmender Chlorionenkonzentration der Lösung ab. Die Abhängigkeit des pH von c_{Cl^-} ergibt sich, wenn aus den Gleichungen (1) der zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen (z. B. I/II, II/IV, IV/Cd(OH)₂) die $c_{\text{Cd}^{2+}}$ eliminiert werden. Man erhält Beziehungen von der Form:

$$\log c_{\text{Cl}^-} = k_4 + s \text{pH} \quad (4)$$

k_4 und s sind wiederum Konstanten, die sich aus den Zahlenwerten der Gleichungen (1) ergeben. Die durch die Gleichungen (4) dar-

gestellten Geraden gehen von den Schnittpunkten der Gleichungen (3) für die Koexistenz von I u. II; II u. IV; IV u. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ u. III u. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aus. Sie sind in der Fig. 4 eingetragen und grenzen die Existenzgebiete der verschiedenen Hydroxychloride von einander und vom Hydroxyd ab. Das metastabile Gleichgewicht III/ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ist mit berücksichtigt worden.

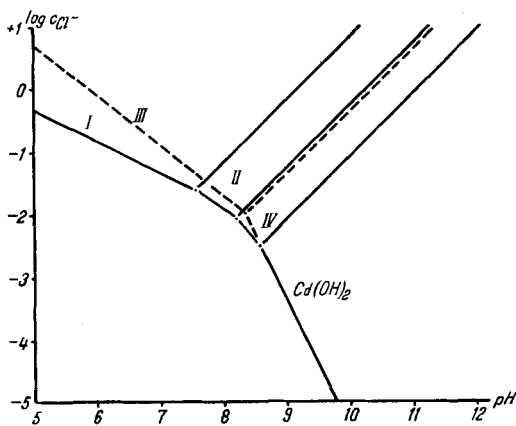


Fig. 4.

Abhängigkeit von $\log c_{\text{Cl}^-}$ vom pH.

Bei der gegebenen Darstellung bleibt die Cadmiumionenkonzentration unbestimmt. Sie kann aber für eine gegebene Chlorionenkonzentration und ein gegebenes pH aus den entsprechenden Gleichungen (1) ohne weiteres berechnet werden.

Unter Benutzung der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte lassen sich ähnliche Beziehungen zwischen den Ionenaktivitäten und den pH-Werten ableiten. Diese Daten lassen sich im weitem verwerthen, um die Spannungen zu berechnen, die Cadmium in einer chloridhaltigen Lösung in Abhängigkeit vom pH annimmt. Vor einiger Zeit ist von *M. Pourbaix* auf die Bedeutung solcher sog. Potential-pH-Diagramme¹⁾ als Grundlage zum Verständnis von Korrosionserscheinungen hingewiesen worden. Durch Mitberücksichtigung der Hydroxysalze erfahren die von *Pourbaix* sowie *Delahay*, *Pourbaix & van Rysselberghe*²⁾ für einige Metalle publizierten Diagramme in verschiedenen Fällen eine gewisse Modifikation, worüber an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll.

¹⁾ *M. Pourbaix*, Thermodynamique des solutions aqueuses diluées, Thèse Delft (1945), Ed. Ch. Béranger, Paris et Liège; Journées des états de surface, Paris 1946, 251; Corrosion 5, 121 (1949).

²⁾ *P. Delahay*, *M. Pourbaix & P. van Rysselberghe*, C. r. II. Réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques, *C. Tamburini*, Milano 1951; J. electrochem. Soc. 98, 57 et 161 (1951).

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode beschrieben, um aus der Ermittlung des pH, der Metall- und der Anionenkonzentration einer im stabilen oder metastabilen Gleichgewicht mit einer festen Hydroxyverbindung stehenden Lösung das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung zu ermitteln.

2. Einige ergänzende Daten über die Chemie der Hydroxychloride des Cadmiums werden mitgeteilt.

3. Die Fällungskurve von Cadmiumchloridlösung kurz nach der Fällung und nach erfolgter Alterung der Niederschläge wird wiedergegeben und diskutiert.

4. Die Löslichkeitsprodukte der Hydroxychloride des Cadmiums und des aktiven und inaktiven Cadmiumhydroxyds werden bestimmt und daraus die Bildungsarbeiten dieser Verbindungen aus den Elementen berechnet.

5. Es werden Gleichungen abgeleitet, die es ermöglichen, die Beständigkeitsverhältnisse der Hydroxyverbindungen in einfacher Weise graphisch darzustellen und die Beständigkeitsgebiete der einzelnen Verbindungen abzugrenzen.

Universität Bern,
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie.

279. Über das hochbasische Cadmiumhydroxychlorid VI¹⁾

von W. Feitknecht und R. Ammann.

(10. X. 51.)

In der vorhergehenden Arbeit²⁾ ist gezeigt worden, dass auch bei monatelangem Altern von Fällungen reiner Cadmiumchloridlösungen mit Lauge stets nur die fünf schon von der Untersuchung mit W. Gerber³⁾ her bekannten Hydroxysalze auftreten. Bei den Versuchen von E. Wyler⁴⁾ über die Korrosion von Cadmium in Natriumchloridlösung wurde eine in sechseckigen Plättchen kristallisierende Ver-

¹⁾ 29. Mitteilung über Hydroxysalze zweiwertiger Metalle, vgl. 28. Mitteilung, Helv. **32**, 1639 (1949).

²⁾ W. Feitknecht & R. Reinmann, Helv. **34**, 2255 (1951).

³⁾ W. Feitknecht & W. Gerber, Helv. **20**, 1344 (1937).

⁴⁾ E. Wyler, Diss., Bern 1949, vgl. nachfolgende Arbeit von W. Feitknecht & E. Wyler.