

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. Gerber*³⁾ her bekannten Hydroxysalze auftreten. Bei den Versuchen von *E. Wyler*⁴⁾ 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*.

bindung beobachtet, die wir zuerst für ein basisches Chlorocarbonat hielten, da sie stets mit basischem Carbonat gemischt auftrat.

Die gleiche Kristallart beobachteten wir auch bei einer Untersuchung der Cadmiumaluminiumhydroxychloride. Beim Fällen Aluminiumchlorid-armen Lösungen von Cadmiumchlorid mit Lauge tritt neben einer Doppelverbindung die früher bei den Korrosionsversuchen festgestellte Verbindung auf. Sie erwies sich entgegen unseren ursprünglichen Vermutungen als carbonatfrei, d. h. als ein sehr hochbasisches Cadmiumhydroxychlorid, bzw. als ein schwach chloridhaltiges Cadmiumhydroxyd; sie soll im folgenden als Hydroxychlorid VI bezeichnet werden.

Die Bildung von Hydroxychlorid VI in weitgehend reiner Form erfolgte beim Versetzen einer Aluminiumchlorid-armen Cadmiumchlorid-Lösung mit einer äquivalenten Laugenmenge. Bei kleineren Laugenzusätzen bildete sich daneben Cadmiumhydroxychlorid IV, bei grösseren normales Cadmiumhydroxyd. Bei einem etwas grösseren Aluminiumchloridgehalt der Lösung bildete sich Hydroxychlorid VI bei einem Laugenzusatz von 100 und mehr Äquivalentprozenten neben der Doppelverbindung. Mit zunehmendem Laugenüberschuss verminderte sich die Menge der Doppelverbindung infolge von Aluminatbildung, so dass die neue Verbindung auch unter diesen Bedingungen fast rein erhalten werden konnte. Bei einem sehr grossen Laugenüberschuss entstand das normale Hydroxyd. Nach orientierenden Messungen bildet sich Hydroxychlorid VI in Aluminiumchlorid-haltigen Lösungen in einem pH-Intervall von ca. 9–12, also unter Bedingungen, wo in reiner Cadmiumchloridlösung Hydroxychlorid V entsteht. Die Aluminiumionen bewirken also eine Reaktionslenkung. Im gleichen pH-Intervall bildet sich VI auch bei der Korrosion von Cadmium in sehr verdünnter Kochsalzlösung bei Gegenwart kleinster Kohlensäuremengen. Die Gegenwart von Aluminiumionen ist also für die Entstehung von Hydroxychlorid VI nicht unbedingt erforderlich, und diese Ionen treten wohl auch nicht ins Gitter ein, obschon die analysierten Präparate von VI stets etwas aluminiumhaltig waren. Möglicherweise beruht die Wirkung der Aluminiumionen einfach auf einer Regulierung des pH. Da sich im fraglichen pH-Gebiet die Doppelverbindung unter Bildung von Aluminatlösung umsetzt, wird eine Pufferung bewirkt.

Die Ausbildungsform von Hydroxychlorid VI war je nach den Bildungsbedingungen recht verschieden. Es war stets hochdispers und die Formen waren nur elektronenmikroskopisch erkennbar. Aus Aluminiumchlorid-armen Lösungen ausgeschieden bildete es ähnlich wie in den Korrosionsversuchen sechseckige Plättchen. In Aluminiumchlorid-reicher Lösungen entstanden unregelmässige oder bei langsamer Bildung durch Umsetzung der Doppelverbindung auch regelmässigere sechsstrahlige Aggregationsformen.

Die Herstellung reiner Präparate zur Ermittlung der Zusammensetzung war schwierig. Ein Präparat, bei dem elektronenmikroskopisch und röntgenographisch keine Beimengungen zu erkennen waren, ergab folgende Analyse: Cd 74,43%, Al 0,21%, Cl 1,39%, H₂O (aus Differenz) 23,97%.

Vernachlässigt man den geringen Aluminiumgehalt, so erhält man die Formel $\text{Cd}(\text{OH})_{1,94}\text{Cl}_{0,06}$. Die übrigen drei analysierten Präparate enthielten noch eine sehr geringe Menge der Doppelverbindung. Korrigiert man die Analysendaten unter Berücksichtigung der Zusammensetzung dieser Verbindung, so erhält man für Hydroxychlorid VI Formeln, die zwischen der oben angegebenen und $\text{Cd}(\text{OH})_{1,92}\text{Cl}_{0,08}$ liegen. Der Gehalt an Chlorionen von Hydroxychlorid VI ist also stets sehr klein und scheint nur wenig variieren zu können.

Das Röntgendiagramm ist praktisch identisch mit dem von *Feitknecht & Bucher*¹⁾ beschriebenen Cadmiumhydroxyfluorid II. Es liess sich analog wie dieses hexagonal indizieren, wobei wie beim Hydroxyfluorid nicht bei allen Linien die Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Netzebenenabstand sehr gut war, so dass möglicherweise eine etwas deformierte hexagonale Struktur vorliegt. Die Gitterdimensionen sind fast die gleichen wie beim Hydroxyfluorid, nämlich $a = 3,40 \text{ \AA}$, $c = 9,90 \text{ \AA}$. Es liegt eine Schichtenstruktur vor mit einem Schichtenabstand $c/2 = 4,95 \text{ \AA}$.

Das Volumen der Elementarzelle ist fast genau doppelt so gross, wie dasjenige der Elementarzelle des Hydroxyds, da zwei Formelgewichte $\text{Cd}(\text{OH})_m\text{Cl}_n$ darin enthalten sind. Der Abstand der Cd-Ionen in den Schichten ist aber kleiner, der Schichtenabstand wesentlich grösser als beim Hydroxyd ($a = 3,49 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$).

Daraus ergibt sich, dass Hydroxychlorid VI auch aufgefasst werden kann als eine zweite Modifikation des Cadmiumhydroxyds, die durch einen geringen Gehalt an Chlorionen stabilisiert wird. Sie ist isotyp mit Cadmiumhydroxyfluorid II, dessen Zusammensetzung mindestens zwischen $\text{Cd}(\text{OH})_{1,6-1,7}\text{F}_{0,4-0,3}$ schwanken kann.

Zusammenfassung.

Neben den fünf bekannten Hydroxychloriden des Cadmiums existiert noch ein weiteres sehr hochbasisches mit der mittleren Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{OH})_{1,93}\text{Cl}_{0,07}$. Diese Verbindung bildet sich nur unter besonderen Versuchsbedingungen, z. B. bei Gegenwart kleiner Mengen von Aluminiumchlorid. Sie besitzt ein Einfachschichtengitter und ist isotyp mit dem Cadmiumhydroxyfluorid II. Das Volumen eines Formelgewichtes ist fast gleich wie beim Cadmiumhydroxyd. Die Verbindung kann deshalb auch als eine zweite Modifikation von Cadmiumhydroxyd aufgefasst werden, die durch geringe Mengen von Chlorionen stabilisiert wird.

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

¹⁾ *W. Feitknecht & H. Bucher, Helv. 26, 2177 (1943).*