

## 187. Über die Fällung von Hydroxysalzen aus Cadmiumlösungen<sup>1)</sup>

von W. Feitknecht.

(9. X. 45.)

### 1. Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten ist gezeigt worden, dass beim Versetzen der Lösungen von Salzen zweiwertiger Metalle häufig primär Hydroxysalze bestimmter Zusammensetzung und mit charakteristischer Struktur ausfallen<sup>2)</sup>. Vor längerer Zeit wurde auch abgeleitet<sup>3)</sup>, dass die Ausfällung eines Hydroxysalzes theoretisch gleich zu behandeln ist, wie die anderer schwerlöslichen Verbindungen, d. h. dass auch in diesem Fall Ausscheidung eintritt, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, und dass sich dieses aus der Titrationskurve berechnen lässt. Ferner ergab sich, dass Hydroxysalz und Hydroxyd, falls ersteres eine konstante Zusammensetzung hat, bei einem ganz bestimmten Ionengehalt der Lösung miteinander im Gleichgewicht sein müssen. Die Gleichgewichtskonzentration für reine Metallsalzlösungen ist ein Mass für die Beständigkeit des Hydroxysalzes und lässt sich aus dem Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds und Hydroxysalzes berechnen.

Die Fällungskurven einer grösseren Zahl von Lösungen zweiwertiger Metalle hat Britton<sup>4)</sup> schon vor längerer Zeit mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aufgenommen. Später hat er gemeinsam mit Robinson die Versuche mit Hilfe der Glaselektrode ergänzt<sup>5)</sup> und geprüft, ob sich aus der Titrationskurve die Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde berechnen lassen. Er kommt zum Schluss, dass bei Fällungen basischer Salze das Produkt  $[Me^{2+}] \times [OH^-]^2$  nicht konstant ist, und glaubt daraus ableiten zu dürfen, dass in diesem Fall das Prinzip des Löslichkeitsprodukts nicht anwendbar sei. Durch unsere, oben erwähnte Arbeit ist diese Folgerung Britton's berichtigt worden.

Kürzlich haben Moeller und Rhymer<sup>6)</sup> über die Fällung von Lösungen von Cadmiumsalzen berichtet, ohne die von uns gewonnenen Erkenntnisse zur Deutung der Resultate heranzuziehen. Wohl wird bemerkt, dass mit Ausnahme des Nitrats basische Salze ausfallen mögen, doch werden keine weiteren Konsequenzen daraus gezogen.

Wir haben vor längerer Zeit die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Hydroxychloride<sup>7)</sup> und kürzlich diejenigen über die Hydroxyfluoride<sup>8)</sup> des Cadmiums veröffentlicht. W. Gerber hat

<sup>1)</sup> 26. Mitt. über Hydroxysalze 2-wertiger Metalle.

<sup>2)</sup> Feitknecht und Weidmann, Helv. **26**, 1911 (1943) und frühere Arbeiten in der gleichen Zeitschrift.

<sup>3)</sup> Feitknecht, Helv. **16**, 1302 (1933).

<sup>5)</sup> Trans. Faraday Soc. **28**, 531 (1932).

<sup>4)</sup> Britton, Soc. **127**, 2110 (1925).

<sup>6)</sup> J. Phys. Chem. **46**, 477 (1942).

<sup>7)</sup> W. Feitknecht und W. Gerber, Helv. **20**, 1344 (1937); Z. Kr. [A] **97**, 168 (1937).

<sup>8)</sup> W. Feitknecht und H. Bucher, Helv. **26**, 2196 (1943).

seinerzeit auch die Hydroxysalze des Bromids, Nitrats und Sulfats untersucht, doch blieben noch eine Reihe von Fragen ungelöst, so dass von einer Veröffentlichung vorläufig abgesehen wurde. Die Arbeit von *Moeller* und *Rhymer* veranlasst uns, auf die Hydroxysalze des Cadmiums zurückzukommen. Es wurde aus den von diesen Autoren mitgeteilten Kurven die Zusammensetzung, die Löslichkeitsprodukte und die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet, und wir möchten in der vorliegenden Mitteilung die aus den Ergebnissen dieser Forscher zu ziehenden Schlüsse mit den von uns auf präparativ-analytischem und röntgenographischem Weg gewonnenen Resultaten vergleichen.

Wie beim Chlorid<sup>1)</sup> sind auch bei den andern Salzen die beim Fällen zuerst entstehenden Hydroxysalze instabil und wandeln sich unter der Mutterlauge, häufig allerdings sehr langsam, in stabilere um. Es scheint dies ganz allgemein zu gelten. Die vorliegende Mitteilung bezieht sich nur auf die instabilen Hydroxysalze.

## 2. Zusammensetzung und Struktur der frischen Fällungsprodukte.

### a) Hydroxysulfat.

Wie in der folgenden Mitteilung näher besprochen wird, fällt beim Versetzen einer verdünnten Cadmiumsulfatlösung zuerst ein Hydroxysulfat aus, dessen Analyse zu einer Zusammensetzung  $1 \text{ CdSO}_4, 3,5 \text{ Cd(OH)}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$  führt. Nach *Moeller* und *Rhymer* ist die Ausfällung des Cadmiums vollständig, wenn das Verhältnis der zugefügten Hydroxylionen zu den Cadmiumionen 1,56 beträgt; dies führt ebenfalls zu einer Zusammensetzung des Hydroxysulfates von  $1 \text{ CdSO}_4, 3,5 \text{ Cd(OH)}_2$ .

Die Struktur dieses Hydroxysulfates wird ebenfalls in der folgenden Mitteilung näher diskutiert. Es sei hier nur erwähnt, dass sie abgeleitet werden kann vom Hydroxyd, indem bei diesem ein Achtel der Hydroxylionen durch Sulfationen ersetzt ist, und der Ladungsausgleich durch Eintritt von Cadmiumionen zwischen die Schichten bewirkt wird. Frisch gefällt haben die Niederschläge ein stark gestörtes Gitter, es sind vor allem die Pyramidenreflexe abgeschwächt (vgl. Fig. 1a).

### b) Cadmiumhydroxychlorid.

Vor längerer Zeit wurde gezeigt<sup>1)</sup>, dass beim Fällen von Cadmiumchloridlösung mit Natronlauge zuerst das sogenannte Hydroxychlorid III entsteht. Nach dem präparativ-analytischen Untersuchungen wechselt die Zusammensetzung dieser Verbindungen mit den Bildungsbedingungen; es kann ihr die Idealformel  $\text{CdCl}_2, 2 \text{ Cd(OH)}_2$  zugeschrieben werden. Aus konzentrierterer Lösung gefällt, ist sie chloridreicher und beim Altern unter schwach alkalischer chloridhaltiger Lösung entstehen hydroxyreichere Formen.

Nach der Titrationskurve von *Moeller* und *Rhymer* ist die Fällung einer 0,02-m. Lösung bei einem Verhältnis der Hydroxyl- zu den Cadmiumionen von 1,34 zu 1 beendet, was bedeutet, dass unter diesen Bedingungen der Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{CdCl}_2, 2 \text{ Cd(OH)}_2$  hat. Enthält die Lösung noch zusätzlich Alkalichlorid, sind die Niederschläge in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen chloridreicher, so steigt das Verhältnis der Hydroxyl- zu den Cadmiumionen auf 1,2:1 in einer Lösung mit einem zusätzlichen Gehalt von 1,6-m. Alkalichlorid.

<sup>1)</sup> *W. Feitknecht* und *W. Gerber*, *Helv.* **20**, 1344 (1937).

Hydroxychlorid III krystallisiert nach unseren früheren Untersuchungen im C 6-Typ<sup>1)</sup>, besitzt also eine Struktur wie das Hydroxyd, doch ist ein Teil der Hydroxylionen, und zwar statistisch, durch Chlorionen ersetzt. Die chloridreicheren Präparate zeigen eine starke Fehlordnung, die hydroxydreichen Überstrukturlinien. Das Röntgendiagramm der der Idealzusammensetzung entsprechenden Bildungsform ist in Fig. 1b wiedergegeben. Bei jungen Präparaten sind infolge Fehlordnung besonders die Pyramidenreflexe von geringerer Intensität.

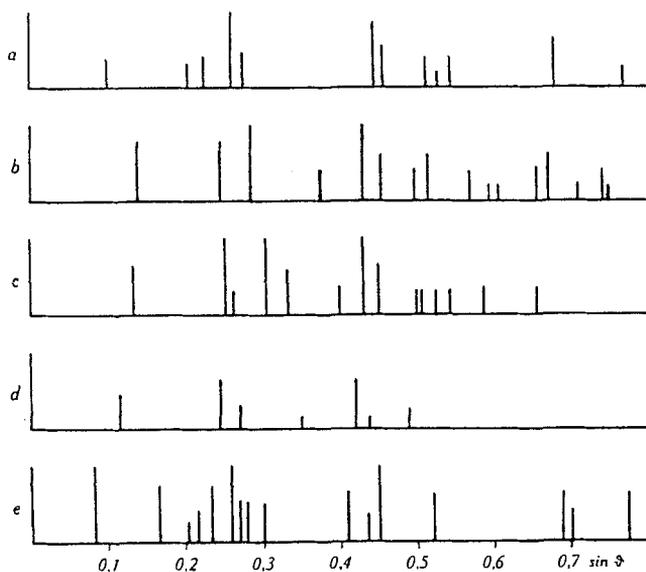


Fig. 1.

Röntgendiagramme von:

- a) Hydroxysulfat, frischgefällt, starke Gitterstörungen.
- b) Hydroxychlorid.
- c) Hydroxybromid.
- d) Hydroxyjodid.
- e) Hydroxynitrat.

### c) Hydroxybromid.

Nach unveröffentlichten Versuchen von *W. Gerber* liegen die Verhältnisse beim Bromid ähnlich wie beim Chlorid, d. h. die Zusammensetzung durch Fällung hergestellter Präparate schwankt innerhalb beträchtlicher Grenzen. Bei aus 0,05-m. Lösung frisch gefällten Präparaten ergab die Analyse eine Zusammensetzung 1 CdBr<sub>2</sub>, 1,81 Cd(OH)<sub>2</sub>, also rund 1,3 OH auf 1 Cd. Bei in schwachalkalischer Lösung gealterten Produkten stieg der Hydroxydgehalt, so dass Präparate der ungefähren Zusammensetzung 1 CdBr<sub>2</sub>, 3 Cd(OH)<sub>2</sub> resultieren.

*Moeller* und *Rhymer* geben an, dass beim Titrieren einer 0,02-m. CdBr<sub>2</sub>-Lösung mit 0,1-m. NaOH die Ausfällung vollständig ist bei einem Verhältnis der Hydroxyl- zu

<sup>1)</sup> *W. Feitknecht* und *W. Gerber*, Z. Kr. [A] **97**, 168 (1937).

Cadmiumionen von 1,4:1, entsprechend einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von  $\text{CdBr}_2$ , 2,33  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Enthalten die Lösungen noch Alkalibromid, so wird der Niederschlag wie beim Chlorid ebenfalls bromidreicher, z. B. kommen bei einem Gehalt der Lösungen von 1,6-m. Bromid nach der Titrationskurve auf 1 Cadmium- 1,28 Hydroxylionen, entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{CdBr}_2$ , 1,78  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

Wie an anderem Orte näher gezeigt werden soll<sup>1)</sup>, ist die Struktur des besprochenen Hydroxybromids ähnlich derjenigen des oben erwähnten Hydroxychlorids, d. h. es liegt ebenfalls eine Schichtenstruktur vor (vgl. Fig. 1c). Ein Unterschied besteht allerdings insofern, als die Cadmiumionen nicht wie beim C 6-Typ senkrecht übereinander angeordnet sind, sondern wie beim C 19-Typ rhomboedrisch verschoben sind, so dass erst die Cadmiumionen jeder vierten Schicht die gleiche Lage haben. Dieses Hydroxybromid kann auch aufgefasst werden als ein Bromid, bei dem ein Teil der Bromionen statistisch durch Hydroxylionen ersetzt ist. Die wechselnde Zusammensetzung hängt mit diesem statistischen Ersatz zusammen. Auch bei dieser Verbindung treten in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen verschieden starke Gitterstörungen auf.

Das beschriebene Hydroxybromid ist instabil und geht je nach den äusseren Bedingungen in verschiedene stabilere Verbindungen über. Die Verhältnisse sind recht komplex und noch nicht vollständig abgeklärt.

#### d) Hydroxyjodide.

Ein Hydroxyjodid  $\text{CdJOH}$  ist vor längerer Zeit von *Tassilly*<sup>2)</sup> beschrieben worden. Wir haben es seinerzeit ebenfalls hergestellt und röntgenographisch identifiziert. Es besitzt ein Schichtengitter von komplizierterem Bau.

Aus der Titrationskurve einer 0,02-m.  $\text{CdJ}_2$ -Lösung mit Natronlauge, die *Moeller* und *Rhymer* aufgenommen haben, folgt, dass unter diesen Bedingungen ein Hydroxyjodid der Zusammensetzung  $\text{CdJ}_2$ , 3  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , bez.  $\text{CdJ}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$  ausfällt. Diese Verbindung gibt ein Röntgendiagramm mit intensiver Untergrundschrägung und wenig, meistens schwachen Linien (Fig. 1d). Wie an anderem Ort gezeigt wird<sup>1)</sup>, krystallisiert sie im C 6-Typ, entsteht also formal aus dem Hydroxyd durch Substitution eines Viertels der Hydroxylionen durch Jodionen. Sie ist stark fehlgeordnet.

#### e) Hydroxynitrat.

*W. Gerber* hat auch die Hydroxynitrate untersucht, doch sind die Ergebnisse, da noch eine Reihe von Fragen offen stehen, bis jetzt nicht veröffentlicht worden. Es seien deshalb die im Zusammenhang mit den hier interessierenden Problemen erhaltenen Resultate mitgeteilt.

Versetzt man verdünnte Cadmiumnitratlösung, d. h. 0,1-m. und verdünnter, mit Lauge, so fällt Hydroxyd aus. In Übereinstimmung hiermit fanden *Moeller* und *Rhymer*, dass die Fällung einer 0,02-m.-Lösung bei einem Verhältnis der Hydroxyl- zu den Cadmiumionen von 1,96:1 vollständig ist. Fällt man konzentriertere Lösungen, so bildet sich

<sup>1)</sup> Exper. 1, Nr. 7, (1945)

<sup>2)</sup> C. r. 124, 1022 (1897).

als Fällungsprodukt zuerst ein Hydroxynitrat. Bei weiterem Laugenzusatz wandelt es sich aber in Hydroxyd um, und so ist die Fällung, wie früher für einen solchen Fall theoretisch abgeleitet wurde<sup>1)</sup>, erst vollständig nach Zufügen der äquivalenten Laugenmenge. Die Zusammensetzung dieses Hydroxynitrates wurde analytisch ermittelt und die Formel  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  gefunden. Bei geeigneten Bildungsbedingungen erhält man diese Verbindung in rechteckigen Plättchen. Sie gibt ein Röntgendiagramm, welches darauf schliessen lässt, dass sie eine Struktur hat, die derjenigen des Zinkhydroxynitrats<sup>2)</sup> sehr ähnlich ist, d. h., dass sie ein Doppelschichtengitter besitzt, bei dem die Hauptschichten aus Cadmiumhydroxyd, die Zwischenschichten aus Nitrat bestehen. Die frischen Fällungsprodukte haben ein stark gestörtes Gitter; es fehlen vor allem die Pyramidenreflexe höherer Ordnung, die „Hydroxydringe“<sup>2)</sup> sind intensiv (Fig. 1e).

### 3. Löslichkeitsprodukt und Beständigkeit.

a) Vor längerer Zeit wurde gezeigt<sup>1)</sup>, dass sich auf das Gleichgewicht festes Hydroxysalz/Lösung das Massenwirkungsgesetz anwenden und sich bei Kenntnis der Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt berechnen lässt. Der Ausdruck, den man dafür erhält, hängt davon ab, wie das Hydroxysalz formuliert wird. Bei einer Formulierung  $\text{MeX}_2$ ,  $n \text{Me}(\text{OH})_2$  erhält man

$$L_B = [\text{Me}\cdot]^n + 1 \cdot [\text{X}'^2] \cdot [\text{OH}'^{2n}] \quad (1)$$

Formuliert man dagegen das Hydroxysalz, wie das auch gelegentlich geschieht,  $\text{MeX}_n(\text{OH})_m$ , wobei  $n + m = 2$ , so erhält man:

$$L'_B = [\text{Me}\cdot] \cdot [\text{X}'^n] \cdot [\text{OH}'^m] \quad (2)$$

Streng genommen sind in den Formeln die Aktivitäten der Ionen einzusetzen. Da sich die folgenden Berechnungen auf verdünnte Lösungen beziehen, für welche die Aktivitätskoeffizienten von 1 nicht sehr verschieden sind, und sich zudem die gesamte Ionenkonzentration während der Fällung nur wenig ändert, sind für die Cadmium- und die Anionen die einfach zu ermittelnden Konzentrationen eingesetzt worden.

Der Wert  $L'_B$  eignet sich besser für einen Vergleich der Löslichkeitsprodukte verschiedener Hydroxysalze; dagegen benützt man mit Vorteil  $L_B$  zur Berechnung der Beständigkeit, d. h. der Konzentration der reinen Metallsalzlösung, bei der Hydroxyd und Hydroxysalz miteinander im Gleichgewicht sind. Es gilt nämlich für dieses Gleichgewicht:

$$\frac{L_B}{L_H} = [\text{Me}\cdot] \cdot [\text{X}'^2] = K, \quad (3)$$

wenn  $L_H$  das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds ist. Da unter diesen Bedingungen  $[\text{X}'] = 2[\text{Me}\cdot]$ , ergibt sich die gesuchte Gleichgewichtskonzentration aus der Formel

$$C_g = \sqrt[3]{\frac{K}{4}} = \sqrt[3]{\frac{L_B}{4 L_H^n}} \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. 16, 1302 (1933).

<sup>2)</sup> Feitknecht, Helv. 16, 427 (1933).

bzw. für 2-wertige Anionen für die  $[Me\cdot] = [Y'']$

$$Cg = \sqrt[3]{K} = \sqrt[2]{\frac{L_B}{L_H^n}} \quad (4a)$$

Auf Grund der angegebenen Formeln haben wir für Sulfat, Chlorid, Bromid und Jodid aus den von *Moeller* und *Rhymer* angegebenen Daten über die Konzentration der verwendeten Lösungen, der Zusammensetzung der Hydroxysalze und den Titrationskurven die Löslichkeitsprodukte berechnet.

b) Hydroxysulfat.

Für dieses sind zu berechnen:  
für die Formulierung  $CdSO_4, 3,5 Cd(OH)_2$

$$L_B = [Cd\cdot]^{4,5} \cdot [SO_4''] \cdot [OH]^{17}$$

für die Formulierung  $Cd(SO_4)_{0,22}(OH)_{1,56}$

$$L'_B = [Cd\cdot] \cdot [SO_4'']^{0,22} \cdot [OH]^{1,56}$$

Die interessierenden Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

% NaOH	$[Cd\cdot] \times 10^{-3}$	$[SO_4''] \times 10^{-2}$	$[OH] \times 10^{-6}$	$L_B \times 10^{53}$	$L'_B \times 10^{12}$	$[Cd\cdot] \cdot [OH]^2 \times 10^{14}$
10	16,9	1,90	0,83	5,4	2,4	1,17
20	14,0	1,79	0,93	4,8	2,3	1,22
30	11,1	1,65	1,00	3,0	2,1	1,11
40	8,5	1,54	1,26	3,6	2,2	1,35
50	6,02	1,45	1,58	3,8	2,2	1,50
60	3,70	1,36	2,25	6,0	2,5	1,92
Mittel:				4,4	2,3	

Wie man sieht, stimmen die für 6 verschiedene Punkte der Titrationskurve berechneten Werte für die Löslichkeitsprodukte des Hydroxysulfates gut miteinander überein. Unter Verwendung der Formel 4a und des von *Moeller* und *Rhymer* angegebenen  $L_H = 3,2 \times 10^{-14}$  erhält man für die Konzentration der Cadmiumsulfatlösung, bei der  $Cd(OH)_2$  und  $CdSO_4, 3,5 Cd(OH)_2$  miteinander im Gleichgewicht sind, den Wert  $2,7 \times 10^{-3}$ -m.

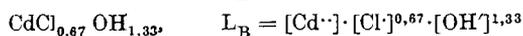
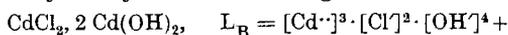
Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit unseren, durch präparativ-röntgenographische Untersuchungen gewonnenen Daten, nach denen der Bodenkörper nach entsprechender Alterung bei 70 % Laugenzusatz aus reinem Hydroxysulfat, bei 80 % dagegen aus einem Gemisch von Hydroxysulfat und wenig Hydroxyd besteht. Bei dem letzteren Mischungsverhältnis stellt sich demnach das berechnete

Gleichgewicht ein, allerdings erst nach einiger Zeit, weshalb sich die Titrationskurve bis ins stark alkalische Gebiet verfolgen lässt.

In der letzten Kolonne sind die Werte angegeben, die man aus der Cadmium- und Hydroxylionenkonzentration für das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds erhalten würde. Wie man sieht, zeigen die Werte einen deutlichen Gang, wobei die Abweichungen mit zunehmender Fällung grösser werden. Zudem sind sie kleiner als bei Berechnung aus der Fällungskurve der Nitratlösung.

c) Hydroxychlorid.

Die für das Hydroxychlorid in Frage kommenden Formeln sind:



Die interessierenden Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

% NaOH	$[\text{Cd}^{2+}] \times 10^{-3}$	$[\text{Cl}^-] \times 10^{-2}$	$[\text{OH}^-] \times 10^{-6}$	$L_B \times 10^{+34}$	$L'_B \times 10^{+12}$	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \times 10^{+15}$
10	16,7	3,75	0,38	1,4	5,1	2,44
20	13,3	3,43	0,43	1,3	5,0	2,51
30	10,1	3,11	0,56	1,0	4,6	3,15
40	7,07	2,83	0,74	0,8	4,1	3,88
50	4,27	2,56	1,12	0,8	4,1	5,35
60	1,66	2,32	2,50	1,0	4,6	10,4
Mittel:				1,0	4,6	

Auch in diesem Fall ist die Übereinstimmung für die verschiedenen Werte der Löslichkeitsprodukte der Hydroxysalze befriedigend, während das Produkt  $[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$  einen sehr starken Gang aufweist.

Die Konstanz von  $L_B$  beweist, dass unter den von *Moeller* und *Rhymer* eingehaltenen Bedingungen während des ganzen Titrationsverlaufs ein Hydroxychlorid konstanter Zusammensetzung ausfällt.

Die Konzentration, bei der Hydroxyd und Hydroxychlorid miteinander im Gleichgewicht sein sollten, berechnet sich aus Formel (4), und man erhält einen Wert von  $5,5 \times 10^{-3}$ -m. Dieses Gleichgewicht stellt sich nun allerdings nicht ein. Beim Altern in alkalischem Milieu tauscht der Niederschlag vielmehr Chlor- gegen Hydroxylionen der Lösung aus, und es bilden sich, wie die präparativ-röntgenographischen Untersuchungen zeigen, hydroxydreichere Hydroxychloride<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> *W. Feitknecht und W. Gerber, Helv. 20, 1344 (1937).*

d) Hydroxybromid.

Der Berechnung des Löslichkeitsproduktes des Hydroxybromids wurde die von *Moeller* und *Rhymer* gefundene Zusammensetzung zugrunde gelegt. Es gelten dann die folgenden Formeln:

$$\text{CdBr}_2, 2,33 \text{ Cd(OH)}_2, \quad L_B = [\text{Cd}^{2+}]^{3,33} \cdot [\text{Br}^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^{4,66}$$

$$\text{CdBr}_{0,6} \text{ OH}_{1,4}, \quad L'_B = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^{0,6} \cdot [\text{OH}^-]^{1,4}$$

Die Resultate der Berechnungen sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

% NaOH	$[\text{Cd}^{2+}] \times 10^{+3}$	$[\text{Br}^-] \times 10^{+2}$	$[\text{OH}^-] \times 10^{+6}$	$L_B \times 10^{+38}$	$L'_B \times 10^{+12}$	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]$
10	16,8	3,72	0,71	3,4	5,7	0,84
20	13,4	3,42	0,87	3,6	5,9	1,02
30	10,3	3,14	1,0	4,3	6,2	1,07
40	8,7	2,89	1,35	5,9	6,8	1,36
50	5,0	2,66	2,0	4,7	6,3	2,0
60	2,3	2,42	4,0	6,1	6,8	3,7
Mittel:				4,8	6,1	

Für das Hydroxybromid erhält man also wiederum eine befriedigende Konstanz des Löslichkeitsproduktes, während das Produkt  $[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$  erneut einen starken Gang zeigt. Es fällt also ebenfalls ein Hydroxybromid konstanter Zusammensetzung aus.

Die Konzentration, bei der Hydroxybromid und Hydroxyd miteinander im Gleichgewicht sind, berechnet sich nach Formel (4) zu  $6,8 \times 10^{-3} \text{ m}$ . In Übereinstimmung hiermit wurde röntgenographisch festgestellt, dass bei 70 % Laugenzusatz der Niederschlag aus reinem Hydroxybromid, bei 80 % nach kurzer Alterung aus einer Mischung von Hydroxybromid und Hydroxyd besteht. In letzterem Falle hat sich demnach das Gleichgewicht weitgehend eingestellt. Allerdings ist dieses nicht stabil und es bildet sich bei längerem Altern ein anderes Hydroxybromid.

e) Hydroxyjodid.

Für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte dieser Verbindung wurden nach dem früher Gesagten die folgenden Formeln benutzt.

$$\text{CdJ}_2, 3 \text{ Cd(OH)}_2, \quad L_B = [\text{Cd}^{2+}]^4 \cdot [\text{J}^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^6$$

$$\text{CdJ}_{0,5} (\text{OH}')_{1,5}, \quad L'_B = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^{0,5} \cdot [\text{OH}^-]^{1,5}$$

Wir benutzten nur die Werte bis 50 % Laugenzusatz, da nach der Titrationskurve die Angabe für 60 % unsicher ist. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

% NaOH	$[\text{Cd}^{\cdot\cdot}] \times 10^3$	$[\text{J}^{\cdot}] \times 10^2$	$[\text{OH}^{\cdot}] \times 10^6$	$L_{\text{B}} \times 10^{46}$	$L'_{\text{B}} \times 10^{12}$	$[\text{Cd}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{OH}^{\cdot}]^2 \times 10^{14}$
10	16,7	3,68	1,12	2,1	3,8	2,10
20	13,8	3,42	1,38	2,9	4,1	2,6
30	11,1	3,18	1,66	3,2	4,2	3,1
40	8,6	2,96	2,04	3,5	4,3	3,6
50	3,18	2,75	2,63	3,8	4,4	4,3
Mittel:				3,1	4,2	

Auch in diesem Falle zeigen die Löslichkeitsprodukte des Hydroxyjodids eine befriedigende Übereinstimmung. Der kleine Gang ist wohl mehr zufällig. Dagegen ist der Gang für das Produkt  $[\text{Cd}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{OH}^{\cdot}]^2$  wesentlich grösser. Damit ist wiederum bestätigt, dass eine Verbindung der oben gegebenen konstanten Zusammensetzung ausfällt.

Die nach Formel (4) berechnete Konzentration, bei der dieses Hydroxyjodid mit Hydroxyd im Gleichgewicht ist, beträgt  $1,3 \times 10^{-2}$ -m.

#### f) Hydroxynitrat.

Da beim Fällen der verdünnten Lösungen von Cadmiumnitrat Hydroxyd ausfällt, muss zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes der umgekehrte Weg befolgt werden, d. h. es muss aus den chemischen und röntgenographischen Versuchen aus der Zusammensetzung der Lösung bei Koexistenz von Hydroxyd und Hydroxynitrat und der Beziehung  $[\text{Me}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{NO}_3^{\cdot}]^2 = K$ ,  $K$  und daraus die Konzentration für Gleichgewicht in reiner Lösung und das Löslichkeitsprodukt berechnet werden. Nun wurde gefunden, dass beim Fällen von 0,25-m.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 0,5-n. Natronlauge bei 50% Laugenzusatz Hydroxysalz, bei 60% eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen Hydroxyd und Hydroxysalz und bei 70% im wesentlichen Hydroxyd ausfällt. Schätzt man für die drei überstehenden Lösungen die Konzentration der Cadmium- und Nitrationen ab, und berechnet das oben angegebene Produkt, so findet man mit geringer Streuung einen Wert  $K = 4,0 \times 10^{-3}$ .

Für die Konzentrationen, bei denen Hydroxyd und Hydroxysalz im Gleichgewicht sind, ergibt sich daraus:  $cg = 1,0 \times 10^{-1}$ .

Bei Formulierung des Hydroxynitrates 1  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 4  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  wird

$$L_{\text{B}} = [\text{Cd}^{\cdot\cdot}]^5 \cdot [\text{NO}_3^{\cdot}]^2 \cdot [\text{OH}^{\cdot}]^8 = 4,2 \times 10^{-57}$$

und für  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$  wird

$$L'_{\text{B}} = [\text{Cd}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{NO}_3^{\cdot}]^{0,4} \cdot [\text{OH}^{\cdot}]^{1,6} = 5,3 \times 10^{-12}$$

#### 4. Allgemeine Folgerungen.

Diese Berechnungen bestätigen von neuem, dass bei Fällungen von Metallsalzen mit Lauge, auch bei Bildung konstant zusammengesetzter Hydroxysalze das Prinzip des Löslichkeitsproduktes anwendbar ist. Es scheint von Interesse, die wichtigsten Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Sie sind deshalb in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei ist die Formel der Hydroxysalze so geschrieben, dass die Anzahl Formelgewichte Hydroxyd pro Formelgewicht Salz angegeben ist. Das Löslichkeitsprodukt bezieht sich auf ein Cadmiumion, da sich das auf die angegebene Formel beziehende naturgemäss mit zunehmendem Hydroxydgehalt verkleinert.

Tabelle 5.

Formel	$L'_B \times 10^{12}$	$C_G$
$\text{CdSO}_4, 3,5 \text{ Cd(OH)}_2$ . .	2,4	$3,0 \times 10^{-3}$
$\text{CdCl}_2, 2 \text{ Cd(OH)}_2$ . . .	4,6	$5,5 \times 10^{-3}$
$\text{CdBr}_2, 2,33 \text{ Cd(OH)}_2$ . .	6,4	$6,8 \times 10^{-3}$
$\text{CdJ}_2, 3 \text{ Cd(OH)}_2$ . . .	4,4	$1,4 \times 10^{-2}$
$\text{Cd(NO}_3)_2, 4 \text{ Cd(OH)}_2$ . .	5,3	$1,0 \times 10^{-1}$

Das Auffallendste ist, dass das in der angegebenen Weise ausgedrückte Löslichkeitsprodukt für alle 5 Hydroxysalze annähernd gleich gross und rund 2 Zehnerpotenzen grösser als dasjenige des Hydroxydes ist, die Beständigkeit, gemessen an der Konzentration, bei der Hydroxysalz mit Hydroxyd im Gleichgewicht ist, in der angegebenen Reihenfolge aber abnimmt. Streng vergleichen lassen sich nur die Verbindungen mit einwertigem Anion. Bei diesen geht die Abnahme der Beständigkeit parallel mit der Zunahme des Hydroxydgehaltes. Es scheint dies allerdings keine allgemeingültige Regel zu sein und nur für die hier betrachteten Hydroxysalze des Cadmiums zu gelten. Bei den vor längerer Zeit untersuchten Hydroxysalzen des Zinks<sup>1)</sup> nimmt die Beständigkeit bei unter sich gleicher Zusammensetzung in der Reihenfolge Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid ab. Der Unterschied in der Reihe der Halogenide ist dort auch viel grösser. Bei den Hydroxy-Halogeniden des Cadmiums hängt die Konstanz des Löslichkeitsproduktes und der geringe Beständigkeitsunterschied wohl eng zusammen mit der Struktur; denn wie oben gezeigt, handelt es sich um Substitutionsverbindungen des Hydroxyds. Bei gleich hergestelltem Cadmiumhydroxyfluorid, bei dem eine ganz andere Struktur vorliegt, ist das Löslichkeitsprodukt um rund zwei Zehnerpotenzen grösser<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. 13, 22 (1930).

<sup>2)</sup> W. Feitknecht und H. Bucher, Helv. 26, 2177 (1943).

Es ist charakteristisch, dass bei den hier besprochenen Cadmiumsalzen als erste Fällungsprodukte Verbindungen mit einfachem, auf das Hydroxyd zurückzuführendem Gitter entstehen, und zwar besitzen sie — abgesehen vom Nitrat — Einfachschichtenstrukturen. Ähnliches ist auch für die Fällung anderer Salze zweiwertiger Metalle festgestellt worden<sup>1)</sup>. Bei diesen entstehen aber vorwiegend Verbindungen mit Doppelschichtenstrukturen. Hydroxysalze mit komplizierten Strukturen entstehen bevorzugt bei langsamer Bildung, z. B. bei der Alterung der ersten Fällungsprodukte.

Institut für anorg., analyt. u. physikal. Chemie  
der Universität Bern.

### 188. Die Hydroxysulfate des Cadmiums<sup>2)</sup>

von W. Feitknecht und W. Gerber.

(9. X. 45.)

#### 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Hydroxychloride des Cadmiums veröffentlicht<sup>3)</sup>. Schon damals lagen die Resultate über die Hydroxysulfate zur Hauptsache vor, doch unterblieb eine Veröffentlichung aus äusseren Gründen. Inzwischen haben wir das seinerzeit gesammelte Material in einigen wichtigen Punkten durch weitere Versuche ergänzt, und eine kürzlich erschienene Arbeit von *Moeller* und *Rhymer*<sup>4)</sup> gab uns die Unterlagen für eine gewisse Ergänzung unserer präparativen Erfahrungen.

Bis jetzt sind zwei Cadmiumhydroxysulfate beschrieben worden<sup>5)</sup>. *Grützner*<sup>6)</sup> gibt an, dass beim Erwärmen verdünnter Cadmiumsulfatlösung mit Hexamethylentetramin eine Verbindung  $\text{CdSO}_4 \cdot 1 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  entstehen soll. Eine Verbindung  $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  wurde von *Kühn*<sup>7)</sup> beim unvollständigen Fällen von Cadmiumsulfatlösung mit Alkali und längerem Kochen erhalten. *Habermann*<sup>8)</sup> stellte die gleiche Verbindung durch Fällen von heisser Cadmiumsulfatlösung mit Ammoniak her, und *Athanasesco*<sup>9)</sup> gewann sie schliesslich durch Erhitzen von 3 Teilen Cadmiumsulfat mit 100 Teilen Wasser im Einschmelzrohr auf 200—250°.

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Feitknecht* und *H. Weidmann*, *Helv.* **26**, 1911 (1943) und weitere Arbeiten über die Hydroxysalze von Kobalt und Nickel, diese Zeitschrift.

<sup>2)</sup> 27. Mitt. über Hydroxysalze 2-wertiger Metalle.

<sup>3)</sup> *W. Feitknecht* und *W. Gerber*, *Helv.* **20**, 1344 (1937); *Z. Kr. [A]* **97**, 168 (1937).

<sup>4)</sup> *J. Phys. Chem.* **46**, 477 (1942).

<sup>5)</sup> Vgl. *Gmelin*, 8. Aufl., System Nr. 33, 101 (1924).

<sup>6)</sup> *Arch. Pharm.* **236**, 380 (1898).

<sup>7)</sup> *Arch. Pharm.* **100**, 286 (1847).

<sup>8)</sup> *M.* **5**, 448 (1884).

<sup>9)</sup> *C. r.* **103**, 271 (1886).