

increments. These increments and the necessary rules for aliphatic, alicyclic, and aromatic substances on the stationary phase, polyether (Emulphor-O), are given with respect to the standard apolar stationary phase, Apiezon-L.

We propose that the characterization of stationary phases may be based on the concept of «*Retention Dispersion*».

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

293. Löslichkeitsprodukte von Metall-Oxyden und -Hydroxyden

4. Mitteilung¹⁾

Löslichkeitsprodukt und Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumhydroxydes

von P. Schindler

(13. X. 59)

Herrn Prof. Dr. Walter Feitknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

A. Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt

1. In den vorhergehenden Arbeiten¹⁾²⁾ wurde gezeigt, dass die Löslichkeitsprodukte der Oxyde und Hydroxyde dreiwertiger Metalle mit Vorteil in Lösungen konstanter hoher Ionenstärke bestimmt werden. Dieses Ionenmedium ist überall dort angezeigt, wo sich die Hydrolyse der Metallionen geltend macht³⁾. Bei zweiwertigen Metallen kann sie bei der Ermittlung von Ionengleichgewichten (Komplexeleichgewichte, Normalpotentiale) oft vernachlässigt werden, sofern diese Gleichgewichte in annähernd neutralen Lösungen untersucht werden. Andererseits wird bei der Bestimmung von Löslichkeitsprodukten meist in einem pH-Bereich gearbeitet, in dem die Hydroxokomplexe in merkbaren Konzentrationen auftreten. Es schien deshalb gegeben, das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxydes ebenfalls im konstanten Ionenmedium zu bestimmen. Wir legen fest:

$$K_{sO} = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \quad [\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.} \quad (1)$$

$$*K_{sO} = [\text{H}^+]^2 \times [\text{Cd}^{2+}]^{-1} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.} \quad (2)$$

2. In einer Anzahl Lösungen S konstanter Ionenstärke ($[\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.}$), die sich im Gleichgewicht mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ befanden, wurden $[\text{Cd}^{2+}]$ und $[\text{H}^+]$ ermittelt und daraus $*K_{sO}$ berechnet. Der Gleichgewichtszustand wurde durch Ausfällen und durch Auflösen von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ erreicht.

¹⁾ 3. Mitteilung: P. SCHINDLER, Helv. 42, 577 (1959).

²⁾ G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, Acta chem. scand. 11, 731 (1957); P. SCHINDLER, Chimia 11, 164 (1957).

³⁾ G. BIEDERMANN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 716 (1956).

a) *Ausfällungsvorgang*

Wir stellten eine Anzahl Lösungen S_1 und S_2 her, deren Gehalt durch sorgfältige Analysen ermittelt war:

S_1 : $[H^+] = H$ Mol/l; $[Cd^{2+}] = B$ Mol/l; $[ClO_4^-] = 3,000$ Mol/l;
 $[Na^+] = (3,000 - 2B - H)$ Mol/l;

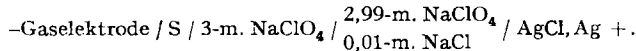
S_2 : $[OH^-] = A$ Mol/l; $[ClO_4^-] = 3,000$ Mol/l; $[Na^+] = (3,000 + A)$ Mol/l.

V_1 ml S_1 und V_2 ml S_2 wurden gemischt (Lösungen S), wobei sich eine Fällung von $Cd(OH)_2$ bildete. Es wurden Serien von 6–8 gleichen Ansätzen hergestellt und in Polyäthylenflaschen unter Stickstoff gealtert. (Die Polyäthylenflaschen wurden ihrerseits in mit Stickstoff gefüllten Glasflaschen aufbewahrt.) In jeder Serie wurde die zeitliche Änderung von $[H^+]$ und $[Cd^{2+}]$ verfolgt, bis konstante Werte erreicht wurden. Um jeden Einfluss des CO_2 auszuschalten, wurde jeder Ansatz nur zu einer Messung verwendet.

Auswertung: Die Lösungen S über dem $Cd(OH)_2$ wiesen folgende Zusammensetzung auf:

S: $[H^+] = h$ Mol/l; $[Cd^{2+}] = b_0$ Mol/l; $[CdOH^+] = b_1$ Mol/l;
 $[ClO_4^-] = 3,000$ Mol/l; $[Na^+] = (3,000 - 2b_0 - b_1 - h)$ Mol/l.

h wurde mit Hilfe folgender Kette bestimmt:



Ihre EMK – in mV – ist bei 25° gegeben durch

$$E = E_0 - 59,16 \log h - 59,16 \log f_h - E_j.$$

E_0 ist eine Konstante, deren Wert durch Eichen in Lösungen S_1 ermittelt wird.

E_j , das Diffusionspotential zwischen S und der 3-m. $NaClO_4$, konnte fast durchweg vernachlässigt werden⁴⁾. Der Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen wurde wie früher²⁾ zu $f = 1$ festgelegt, wodurch die durch EMK-Messung ermittelten Konzentrationen gleich den analytischen sind.

b_0 wurde wie folgt berechnet: Es sei Z die zur Reaktion mit Cd^{2+} zur Verfügung stehende OH^- -Konzentration. Da h von der Größenordnung 10^{-8} Mol/l ist, so gilt:

$$Z = (V_2 A - V_1 H) / (V_1 + V_2). \quad (3)$$

Die totale Cadmiumkonzentration des Systems sei:

$$Cd_t^{II} = V_1 H / (V_1 + V_2). \quad (4)$$

Nach MARCUS⁵⁾ muss bei höheren pH-Werten die Hydrolyse gemäss



berücksichtigt werden:

$$*K_1 = [CdOH^+] \times [H^+] / [Cd^{2+}] = 10^{-9,0 \pm 0,2} \quad (25^\circ, \text{ in } 3\text{-m. NaClO}_4) \quad (6)$$

Aus stöchiometrischen Gründen folgt:

$$Cd_t^{II} = [Cd^{2+}] + [CdOH^+] + [Cd(OH)_2] \quad (7)$$

$$Z = [CdOH^+] + 2 [Cd(OH)_2]. \quad (8)$$

(Für die stöchiometrische Rechnung darf angenommen werden, dass alles Cadmiumhydroxyd in Form gelöster undissozierter Molekeln vorliegt, so dass die Bezeichnung $[Cd(OH)_2]$ sinnvoll wird.)

⁴⁾ G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

⁵⁾ Y. MARCUS, Acta chem. scand. **11**, 690 (1957).

Aus (7) und (8) folgt:

$$2 \text{Cd}_t^{\text{II}} - Z = 2 [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+]. \quad (9)$$

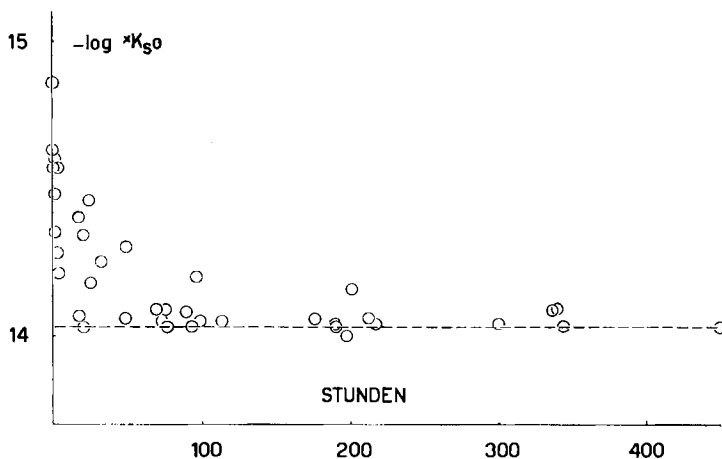
Da ferner nach (6)

$$[\text{CdOH}^+] = [\text{Cd}^{2+}] \cdot *K_1 \cdot h^{-1}, \quad (10)$$

folgt:

$$b_0 - [\text{Cd}^{2+}] = (2 \text{Cd}_t^{\text{II}} - Z) / (2 + *K_1 \cdot h^{-1}). \quad (11)$$

Die Fig. zeigt die Änderung von $*K_{s0}$ mit der Zeit. Die Kurve fällt zunächst stark ab, wird flacher und mündet nach ca. 200 Std. in eine Gerade. Es ist dabei zu beachten, dass die $*K_{s0}$ -Werte über frischen Fällungen in einem weiten Bereich streuen. Die Endwerte stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein.



Fällung von $\text{Cd}(\text{OH})_2$
 Abhängigkeit von $*K_{s0}$ vom Alter des Systems
 ----- $\log *K_{s0} = -14,03$

b) Auflösungsvergang

Grobkristallines $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wurde zur teilweisen Auflösung mit Lösungen S_1 (s. S. 2737) oder S_3 umgesetzt.

$$S_3: [\text{H}^+] = H \text{ Mol/l}; [\text{ClO}_4^-] = 3,000 \text{ Mol/l}; [\text{Na}^+] = (3,000 - H) \text{ Mol/l}.$$

Wiederum wurde die Änderung von $*K_{s0}$ mit der Zeit verfolgt, bis konstante Werte erreicht waren. h wurde wiederum mit der Glaselektrode bestimmt, während b_0 berechnet wurde:

Bei Umsetzungen mit Lösungen S_3 gilt:

$$H - h \cong H = 2 [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+], \quad (12)$$

$$b_0 = [\text{Cd}^{2+}] = H / (2 + *K_1 \cdot h^{-1}). \quad (13)$$

Bei Umsetzungen mit Lösungen S_1 folgt aus analogen Überlegungen:

$$b_0 = [\text{Cd}^{2+}] = H / (2 + *K_1 \cdot h^{-1}) + B / (1 + *K_1 \cdot h^{-1}). \quad (14)$$

Bei grösseren H -Werten (0,02–0,1-m.) war der stationäre Zustand nach 4–6 Wochen erreicht. Bei kleineren H -Werten erfolgte die Einstellung des Gleichgewichtes bedeutend langsamer. Lösungen vom Typ S_1 setzten sich schneller um als die Lösungen S_3 .

3. Ergebnisse:

Tabelle 1. *Ergebnis der Fällungsversuche*

B · 10 ²	Z · 10 ²	-log b	-log h	-log *K _{s,o}
1,571	1,594	2,14 ± 0,01	8,09 ± 0,01	14,04 ± 0,02
1,571	2,527	2,55 ± 0,02	8,29 ± 0,01	14,03 ± 0,03
4,195	2,125	1,51 ± 0,01	7,77 ± 0,01	14,03 ± 0,02
1,000	0,826	2,26 ± 0,02	8,16 ± 0,01	14,06 ± 0,03
1,000	0,826	2,26 ± 0,02	8,15 ± 0,01	14,04 ± 0,03
0,666	1,218	3,34 ± 0,03	8,69 ± 0,01	14,04 ± 0,04
0,666	1,218	3,34 ± 0,03	8,67 ± 0,01	14,00 ± 0,04

Tabelle 2. *Ergebnis der Auflösungsversuche*

B · 10 ²	H · 10 ²	-log b	-log h	-log *K _{s,o}
–	5,000	1,61 ± 0,01	7,80 ± 0,01	13,99 ± 0,02
–	0,200	3,08 ± 0,03	8,56 ± 0,01	14,04 ± 0,04
6,290	1,090	1,18 ± 0,01	7,60 ± 0,01	14,02 ± 0,02

Als Mittelwert ergibt sich $\log *K_{s,o} = -14,03 \pm 0,04$ (25°).

Zwischen *K_{s,o} und K_{s,o} besteht definitionsgemäss folgende Beziehung:

$$K_{s,o} = (K_w)^2 \cdot *K_{s,o}^{-1}. \quad (15)$$

K_w ist das Ionenprodukt des Wassers und hat bei 25° in 3-m. NaClO₄ den Wert⁶⁾

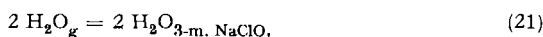
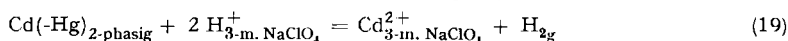
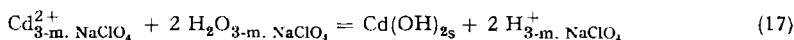
$$\log K_w = -14,22 \pm 0,02. \quad (16)$$

Daraus berechnet sich

$$\log K_{s,o} = -14,41 \pm 0,05.$$

B. Die Freie Bildungsenthalpie

1. Die Freie Bildungsenthalpie kann, wie in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, mit Hilfe eines einfachen Kreisprozesses ermittelt werden:



$$\Delta G_{22} = \Delta G_{17} + \Delta G_{18} + \Delta G_{19} + \Delta G_{20} + \Delta G_{21}.$$

2. Aus $\log *K_{s,o} = -14,03 \pm 0,04$ berechnet sich

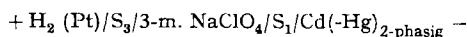
$$\Delta G_{17} = 19,14 \pm 0,05 \text{ kcal.}$$

⁶⁾ N. INGRI, G. LAGERSTRÖM, M. FRYDMAN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. **11**, 1034 (1957).

Folgende Werte (für $T = 25^\circ$) können der Literatur entnommen werden:

$$\Delta G_{18} = -2,33 \text{ kcal}^7); \Delta G_{20} = -109,270 \text{ kcal}^8); \Delta G_{21} = -4,25 \text{ kcal}^1)^9).$$

ΔG_{19} wurde mit Hilfe der Kette



bestimmt. Ihre EMK – in mV – beträgt bei 25° :

$$E = E_0 - 29,58 \log [\text{Cd}^{2+}] - 29,58 \log p_{\text{H}_2} + 59,16 \log [\text{H}^+] - E_j \quad (23)$$

oder

$$E = E_0 - C, \quad (24)$$

wo

$$C = 29,58 \log [\text{Cd}^{2+}] + 29,58 \log p_{\text{H}_2} - 59,16 \log [\text{H}^+] + E_j. \quad (25)$$

E wurde mit einem METROHM-Kompensator Typ E 322 (Absolutgenauigkeit ± 1 mV) gemessen, der zuvor mit einem geeichten Normalelement verglichen worden war. E_j setzt sich zusammen aus den Diffusionspotentialen zwischen S_3 und 3-m. NaClO_4 sowie S_1 und 3-m. NaClO_4 und wurde wie üblich berechnet⁴⁾. Der Wasserdampfdruck über S_3 wurde zu $p = 21,0$ Torr berücksichtigt⁹⁾. $[\text{Cd}^{2+}]$ und $[\text{H}^+]$ wurden analytisch ermittelt und durch Titrationsen systematisch verändert. Eine typische Versuchsreihe ist in Tab. 3 enthalten:

Tabelle 3. Bestimmung von E_0

E mV	C mV	E_0 mV	E mV	C mV	E_0 mV
250,5	109,6	360,3	289,8	71,3	361,1
264,2	97,3	361,5	291,7	69,3	361,0
272,1	89,4	361,5	294,1	67,6	361,7
281,2	79,7	360,9	296,7	64,8	361,5
284,5	76,4	360,9	298,8	61,0	359,8
287,3	73,6	360,9			

Aus allen Messungen ergab sich ein Mittelwert von

$$E_0 = 361,0 \pm 1,0 \text{ mV. (25}^\circ)$$

Die Freie Enthalpie der Zellreaktion beträgt demnach:

$$\Delta G_{19} = -16,65 \pm 0,05 \text{ kcal.}$$

Damit ergibt sich die Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumhydroxydes zu

$$\Delta G_{22} = -113,36 \pm 0,07 \text{ kcal.}$$

C. Diskussion

1. Die bisherigen Werte für das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxydes wurden kürzlich zusammengestellt¹⁰⁾. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Angaben für frisch gefälltes Hydroxyd erheblich streuen, während die Daten für gealterte Systeme gut übereinstimmen. Dies steht in Übereinklang mit den Er-

⁷⁾ W. G. PARKS & V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **56**, 90 (1934); F. H. GETMAN, *ibid.* **39**, 1806 (1917).

⁸⁾ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, Second edition, New York 1956.

⁹⁾ G. BIEDERMANN, Arkiv Kemi **5**, 441 (1953).

¹⁰⁾ Stability Constants, Part II, The Chemical Society, London 1958.

¹¹⁾ R. REINMANN, Diss., Bern 1948.

gebnissen dieser Arbeit (s. Fig.). Es stellt sich die Frage, ob die zeitliche Änderung und Angleichung der $*K_{s0}$ -Werte auf entsprechende Änderungen in der Konstitution der festen Phase zurückzuführen sind. Da elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen an frischen und gealterten Systemen im wesentlichen das gleiche Bild ergeben (womit eine frühere Beobachtung von REINMANN¹¹⁾ bestätigt wird), dürfte das geschilderte Verhalten auf die langsame Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper zurückzuführen sein.

2. In diesem Zusammenhang können die bisherigen Angaben über die Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumhydroxydes, sofern sie auf Löslichkeitsdaten beruhen, kritisch gewertet werden. So berechnen LATIMER⁸⁾ und das U. S. BUREAU OF STANDARDS¹²⁾ $\Delta G_{22} = -112,46$ kcal. Das zugrunde liegende Löslichkeitsprodukt von DE WIJS¹³⁾ wurde in einem System ermittelt, das vom Gleichgewicht erheblich entfernt war. Einen besseren Wert erhält man aus den Löslichkeitsprodukten von PIATER¹⁴⁾ und FEITKNECHT & REINMANN¹⁵⁾, die in gealterten Systemen gewonnen wurden. Wenn die Zahlen dieser Autoren unter Berücksichtigung der Hydrolyse⁵⁾ der Cd^{2+} -Ionen (in 3-m. $NaClO_4$) korrigiert und mit dem Wert für das Normalpotential des Cadmiums in unendlich verdünnter Lösung kombiniert werden, erhält man $\Delta G_{22} = -113,4 \pm 0,4$ kcal. Dieser etwas unscharfe Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit.

Experimentelles. – 1. *Reagentien.* Als Ausgangsmaterial für alle Cadmiumverbindungen diente ein Cadmiummetall *puriss.* FLUKA. In einigen Versuchen wurde ein hochreines amalgammetallurgisch hergestelltes Metall verwendet, das uns vom Institut für Technische Physik an der ETH Zürich zur Verfügung gestellt worden war. Den Herren Dr. A. GÄUMANN und Dr. R. AMMANN (Stiftung seltene Metalle) sei für Herstellung und spektrographische Prüfung bestens gedankt.

Mit beiden Ausgangsmaterialien wurden dieselben Ergebnisse erhalten.

Das Metall wurde in HNO_3 *p. a.* MERCK gelöst. Zur Herstellung einer Stammlösung von Cadmiumperchlorat wurde die salpetersaure Lösung mit konz. $HClO_4$ *p. a.* MERCK mehrmals abgeraucht. In der Stammlösung konnte kein NO_3^- nachgewiesen werden. Der Gehalt von Cd^{2+} wurde gravimetrisch ($Cd_2P_2O_7$) und durch Elektrolyse ermittelt. Die Summe der Konzentrationen der Cd^{2+} -Ionen und der H^+ -Ionen wurde nach Austausch am Kationenaustauscher bestimmt. Sie ist gleich der ClO_4^- -Konzentration der Stammlösung.

Grobkristallines Cadmiumhydroxyd: Zu einer ca. 0,2-m. $Cd(NO_3)_2$ wurde konz. NH_3 *p. a.* MERCK bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages gegeben. Die Lösung wurde unter CO_2 -Ausschluss unter Rückfluss gekocht, wobei sich grosse Kristalle von $Cd(OH)_2$ abschieden. Das gewonnene Präparat wurde gründlich gewaschen, über konz. H_2SO_4 getrocknet und anschliessend röntgenographisch geprüft.

Cadmiumamalgam: Erwärmen von Cadmium mit bidestilliertem Hg führte zu einem oxydhaltigen Amalgam, das anschliessend mit verdünnter $HClO_4$ gereinigt wurde. Das Präparat wurde unter verdünnter $HClO_4$ im Scheidetrichter aufbewahrt und im Stickstoffstrom in die Zelle eingefüllt.

Lösungen von $NaClO_4$, $HClO_4$ und $NaOH$ wurden wie früher³⁾ hergestellt und eingestellt. Auf die Kohlesäurefreiheit der Lauge wurde besonders Gewicht gelegt.

Alle Analysen wurden mit sorgfältig geeichten Messgeräten im Thermostatenraum ausgeführt. Die einzelnen Bestimmungen stimmten in der Regel innerhalb 0,1% überein.

¹²⁾ U. S. BUREAU OF STANDARDS, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, 1949.

¹³⁾ H. J. DE WIJS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 663 (1925).

¹⁴⁾ J. PIATER, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 321 (1928).

¹⁵⁾ W. FEITKNECHT & R. REINMANN, Helv. **34**, 2255 (1951).

2. *Apparate.* Die EMK-Messungen wurden -- wo nicht anders erwähnt -- mit einem «Radiometer PHM3» ausgeführt.

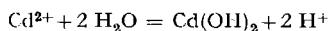
Die Glaselektroden wurden von Dr. E. BLOMGREN, Uppsala, geschenkweise zur Verfügung gestellt, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Leitung Prof. Dr. W. FEITKNECHT) ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT sei für sein Interesse und sein grosszügiges Entgegenkommen bei der Beschaffung von Apparaten und Reagentien bestens gedankt. Der Verfasser möchte ferner Herrn Prof. Dr. K. HUBER für wertvolle Diskussionen bestens danken. Ferner sei den Herren Prof. Dr. L. G. SILLÉN und Dr. G. BIEDERMANN in Stockholm für die Durchsicht des Manuskripts bestens gedankt. Ferner möchte der Verfasser Herrn dipl. chem. A. SCHÜRCH und Frä. H. WIEDMER für die Unterstützung der praktischen Arbeit danken.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür ebenfalls bestens gedankt wird.

SUMMARY

The solubility equilibrium of cadmium hydroxide at 25° has been investigated by determining $[Cd^{2+}]$ and $[H^+]$ in solution in contact with the solid phase. $[H^+]$ has been measured by EMF-method at the constant ionic strength 3M while $[Cd^{2+}]$ has been calculated from analytical data regarding the hydrolysis. The precipitation and the dissolving reaction take considerable time. The steady state of both reactions can be expressed by the equation



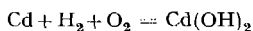
with $\log *K_{s0} = -14.03 \pm 0.04$.

Since in 3M $NaClO_4$

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-] = -14.22 \pm 0.02,$$

$$\log K_{s0} = \log [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = -14.41 \pm 0.05.$$

From $*K_{s0}$, the free enthalpy of the reaction



has been calculated by means of a simple cycle:

$$\Delta G = -113.37 \pm 0.07 \text{ kcal (25°)}.$$

Universität Bern, Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie

294. Zur Vinylierung aromatischer Sulfosäuren

von H. Hopff und H. Lüssi

(15. VIII. 59)

SAUER & WILSON¹⁾ beschrieben die Vinylierung der Methansulfosäure, Butansulfosäure, Benzolsulfosäure und p-Toluolsulfosäure mit komprimiertem Acetylen bei 7–14 atü und 50–60° in Gegenwart von Quecksilberoxyd. Beim Nacharbeiten des Versuchs mit Benzolsulfosäure stellten wir nun fest, dass in diesem Fall die Vinylierung äusserst leicht abläuft. Sie ist nämlich schon beim Durchleiten von Acetylen

¹⁾ J. C. SAUER & J. D. C. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3793 (1955).