

- [18] I. TINOCO JR., in «Molecular Biophysics», B. PULLMAN & M. WEISSBLUTH, Eds., Academic Press, New York 1965.
- [19] W. MOFFITT & A. MOSCOWITZ, J. chem. Physics 30, 648 (1959).
- [20] W. KUHN, Trans. Farad. Soc. 46, 293 (1930).
- [21] W. KUHN, Z. physikal. Chem. (Leipzig) 30, 356 (1935); W. KUHN & E. BRAUN, *ibid.* (B) 8, 281 (1930).
- [22] A. MOSCOWITZ in «Optical Rotatory Dispersion», C. DJERASSI Ed., McGraw-Hill Book Co., New York 1960; Advances chem. Physics 4, 67 (1962).
- [23] S. BEYCHOK & G. D. FASMAN, Biochemistry 3, 1675 (1964).
- [24] E. SHECHTER & E. R. BLOUT, Proc. natl. Acad. Sci. USA 51, 695 (1964).
- [25] H. H. JAFFÉ & M. ORCHIN, «Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy», J. Wiley & Sons, Inc., New York 1962.
- [26] H. LABHART & G. WAGNIÈRE, Helv. 46, 1314 (1963).
- [27] G. BRIEGLEB, Angew. Chem. 76, 326 (1964).
- [28] S. CHATTERJEE, Science 157, 314 (1967).
- [29] S. IWATA, J. TANAKA & S. NAGAKURA, J. Amer. chem. Soc. 89, 2813 (1967).
- [30] A. D. BAKER, D. P. MAY & D. W. TURNER, J. chem. Soc. (B) 1968, 22.
- [31] T. C. BEAUMONT & K. M. C. DAVIS, Nature 218, 865 (1968).
- [32] H. G. KUBALL & K. HENSCHEL, Z. physikal. Chem. [NF] 50, 60 (1966).
- [33] W. KAUZMANN, «Quantum Chemistry», Academic Press, New York 1957; D. J. CALDWELL & H. EYRING, Annu. Rev. phys. Chemistry 15, 281 (1964).
- [34] R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 7, 14 (1939).

## 214. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

2. Mitteilung [1]

### Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Malachit) und $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (Azurit) bei 25 °C

von P. Schindler, M. Reinert und H. Gamsjäger

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie  
der Universität Bern

(21. IX. 68)

*Summary.* The solubilities of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (malachite) and  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (azurite) have been studied at 25 °C in solutions of the constant ionic strength 0,2M consisting primarily of sodium perchlorate. From experimental data the following values for equilibrium constants and GIBBS energies of formation are deduced:

Malachite:  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,74 \pm 0,04$  ( $I = 0,2\text{M}$ ),  $6,49 \pm 0,04$  ( $I = 0$ );  $\Delta G_{298,2}^\circ = -215,42 \pm 0,11$  kcal/mol.

Azurite:  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{2/3} [\text{H}^+]^{-2} = 6,72 \pm 0,03$  ( $I = 0,2\text{M}$ ),  $6,47 \pm 0,03$  ( $I = 0$ );  $\Delta G_{298,2}^\circ = -341,99 \pm 0,12$  kcal/mol.

Predominance area diagrams for the ternary system  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2(\text{g})$ , including  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , are given.

**1. Einleitung.** – Die Hydroxidcarbonate des zweiwertigen Kupfers sind wichtige Kupfererze. Sie werden in zahlreichen Lagerstätten, als Oxydationsprodukte ursprünglich sulfidischer Phasen wie  $\text{CuFeS}_2$ , angetroffen. Malachit entsteht ferner bei der atmosphärischen Korrosion des Kupfers und findet sich gelegentlich in korrodierten Kupferrohren [2]. Über die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Verbindun-

gen ist man nur unvollständig orientiert. Zunächst scheint festzustehen, dass Azurit (im Mittelalter als blaues Pigment geschätzt) an der Luft instabil ist und sich bei Raumtemperatur langsam in Malachit umwandelt. Dieser qualitative Befund wird durch die Löslichkeitsmessungen von SILMAN [3] gestützt. Die Löslichkeit von Malachit wurde ferner von SCAIFE [4] untersucht; die Ergebnisse der sorgfältigen Experimente sind indessen durch Interpretationsfehler entstellt. In der vorliegenden Arbeit werden die Daten von SCAIFE neu interpretiert und durch eigene Messungen an Malachit und Azurit ergänzt. Aus den Löslichkeitsmessungen werden die zugehörigen Freien Bildungsenthalpien berechnet. Die Ergebnisse werden anhand eines Prädominanzdiagrammes des ternären Systems  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_{(l)} - \text{CO}_{2(g)}$  diskutiert.

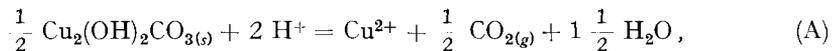
**2. Neuberechnung der Daten von SCAIFE [4] – Vorbemerkung:** «Stöchiometrische» Gleichgewichtskonstanten, die in bezug auf ein Medium konstanter Ionenstärke als Standardzustand definiert sind, werden mit den Symbolen  $K$  und  $\beta$  bezeichnet. Der zugehörige Standardzustand ist in Klammern beigefügt. Konstanten, die in bezug auf die unendlich verdünnte wässrige Lösung als Standardzustand definiert sind, heissen «thermodynamische» Konstanten und haben die Symbole  ${}^T K$  und  ${}^T \beta$ . Molare Aktivitätskoeffizienten beziehen sich immer auf die unendlich verdünnte wässrige Lösung. Man beachte die Identität

$$K(I = 0) = {}^T K.$$

2.1. In einer ersten Versuchsreihe wurde Malachit bei 25°C in reinem Wasser (und in verdünnten NaCl-Lösungen) mit Gasmischungen bekannten  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes äquilibriert. In der gesättigten Lösung wurde  $[\text{Cu}^{\text{II}}]_{\text{tot}}$  analytisch bestimmt. Die thermodynamische Löslichkeitskonstante

$${}^T K \phi_{s_0} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] (P_{\text{CO}_2})^{1/2} \gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}, \quad (1)$$

entsprechend dem Gleichgewicht



lässt sich unter der Annahme  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{\text{II}}]_{\text{tot}}$  wie folgt berechnen:

Zunächst wird die Elektroneutralitätsbedingung

$$2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{H}^+] (+ [\text{Na}^+]) = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] (+ [\text{Cl}^-]) \quad (2)$$

in erster Näherung vereinfacht zu

$$2[\text{Cu}^{2+}] (+ [\text{Na}^+]) = [\text{HCO}_3^-] (+ [\text{Cl}^-]). \quad (2a)$$

Damit kennt man die Ionenstärke,  $I = 3 [\text{Cu}^{2+}] (+ [\text{NaCl}])$ , und die Löslichkeitskonstante berechnet sich nach

$$\log {}^T K \phi_{s_0} = 3 \log [\text{Cu}^{2+}] + \log 4 - \frac{3}{2} \log P_{\text{CO}_2} - 2 \log {}^T K \phi_{a_1} - 3 f(I), \quad (3)$$

wo

$$\log {}^T K \phi_{a_1} = \log \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2}} = -7,816 \quad (25^\circ) [5]$$

und

$$f(I) = \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right) [6].$$

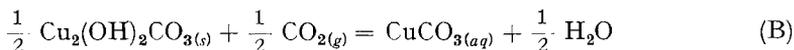
Tabelle 1. Löslichkeit von Malachit  
 Partialdruck in atm, Konzentrationen in m

[Cu <sup>2+</sup> ] 10 <sup>4</sup>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	[NaCl]	log <sup>T*</sup> Kp <sub>s<sub>0</sub></sub> (Gl. 3)	[H <sup>+</sup> ] 10 <sup>6</sup>	[OH <sup>-</sup> ] 10 <sup>9</sup>	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] 10 <sup>8</sup>	[CuCO <sub>3</sub> ]/ [Cu <sup>2+</sup> ]
7,42 <sub>5</sub>	0,9688	0	6,73 <sub>4</sub>	11,0	1,01	0,774	0,029
4,53 <sub>0</sub>	0,3875	0	6,71 <sub>5</sub>	7,08	1,54	0,705	0,030
3,17 <sub>8</sub>	0,1938	0	6,72 <sub>1</sub>	4,99	2,17	0,685	0,030
1,57 <sub>4</sub>	0,0484	0	6,73 <sub>4</sub>	2,47	4,30	0,660	0,030
9,71	0,9688	0,05	6,70 <sub>3</sub>	11,3	1,32	1,77	0,022
10,22	0,9688	0,05	6,76 <sub>9</sub>	10,7	1,39	1,96	0,021
11,17	0,9688	0,10	6,76 <sub>2</sub>	10,8	1,52	2,58	0,019
11,33	0,9688	0,10	6,78 <sub>1</sub>	10,6	1,55	2,65	0,018
12,26	0,9688	0,20	6,77 <sub>1</sub>	10,7	1,67	3,39	0,018
12,91	0,9688	0,20	6,83 <sub>7</sub>	10,2	1,76	3,75	0,017

Die Ergebnisse (Tab.1) zeigen, dass sich eine zweite Näherung (Gl.2) erübrigt. [H<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] und [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] sind gegenüber [Cu<sup>2+</sup>] und [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] zu vernachlässigen. Auch der Beitrag des Komplexes CuCO<sub>3</sub> (berechnet nach Gl. 5 mit <sup>T\*</sup>K<sub>1</sub> = 2,1<sub>8</sub> · 10<sup>-8</sup>) zur Cu<sup>II</sup>-Totalkonzentration fällt nicht ins Gewicht, da die analytischen Daten, wie aus Doppelversuchen ersichtlich, mit einer Unsicherheit von 2-5% behaftet sind. Als Mittelwert ergibt sich

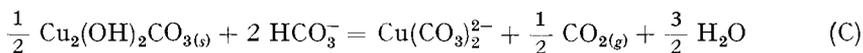
$$\log^{T*}Kp_{s_0} = 6,75_3 \pm 0,03_8 \quad (25^\circ\text{C}).$$

2.2. In einer zweiten Serie wurde die Auflösung von Malachit in Lösungen bekannter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Konzentrationen studiert, wobei wiederum die analytisch erfassbare Cu<sup>II</sup>-Totalkonzentration bei vorgegebenem CO<sub>2</sub>-Partialdruck bestimmt wurde. Unter diesen Bedingungen wird Malachit im wesentlichen unter Bildung von Carbonatokomplexen aufgelöst [3]:



mit

$${}^T K_1 = [\text{CuCO}_3] P_{\text{CO}_2}^{-1/2} \quad (\gamma_{\text{CuCO}_3} = 1); \quad (5)$$



mit

$${}^T \beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] \gamma_{\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}} P_{\text{CO}_2}^{1/2}}{[\text{HCO}_3^-]^2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}. \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung von (A) folgt:

$$[\text{Cu}^{\text{II}}]_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCO}_3] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] \quad (7)$$

oder:

$$Y = {}^T K_1 + {}^T \beta_2 X, \quad (7a)$$

wo

$$Y = ([\text{Cu}^{\text{II}}]_{\text{tot}} - [\text{Cu}^{2+}]) P_{\text{CO}_2}^{-1/2}; \quad \log X = \log [\text{HCO}_3^-]^2 P_{\text{CO}_2}^{-1} + f(I).$$

1)  $\log[\text{H}^+] = \log^T K p a_1 + \log P_{\text{CO}_2} - \log [\text{HCO}_3^-] + f(I)$ ,  $\log[\text{OH}^-] = \log^T K w - \log[\text{H}^+] + f(I)$ ;  
 $\log^T K w = \log[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} = -13,996 (25^\circ)$  [7]  
 $\log[\text{CO}_3^{2-}] = \log^T K p a_1 {}^T K a_2 + \log P_{\text{CO}_2} - 2 \log[\text{H}^+] + 3 f(I)$ ;  
 $\log^T K a_2 = \log \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-}} = -10,329 (25^\circ)$  [8]

Bei der Berechnung von  $X$  und  $Y$  wurden die Beziehungen

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \log {}^T K_1 \phi s_0 + 2 \log {}^T K_1 \phi a_1 + \frac{3}{2} \log P_{\text{CO}_2} - 2 \log [\text{HCO}_3^-] + 3 f(I)$$

und  $I = [\text{NaHCO}_3] (+ [\text{NaCl}])$  verwendet. Die gelösten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies liefern keinen messbaren Beitrag zur Gesamtionenstärke. Die Funktion  $Y = Y(X)$  ist in Fig. 1 dargestellt. Der Achsenabschnitt ergibt sich graphisch und rechnerisch zu:

$${}^T K_1 = (2,18 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$$

oder

$$\begin{aligned} \log {}^T K_1 &= \log {}^T K_1 {}^T K_1 \phi s_0^{-1} {}^T K_1 \phi a_1^{-1} {}^T K_1 a_2^{-1} \\ &= \log \frac{[\text{CuCO}_3]}{[\text{Cu}^{2+}] \gamma_{\text{Cu}^{2+}} [\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = 6,73 \pm 0,05 \quad (25^\circ). \end{aligned}$$

Aus der Steigung der Geraden erhält man:

$${}^T \beta_2 = (8,33 \pm 0,22) 10^{-5}$$

oder

$$\log {}^T \beta_2 = \log {}^T \beta_2 {}^T K_1 \phi s_0^{-1} {}^T K_1 a_2^{-2} = \log \frac{[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] \gamma_{\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}}}{[\text{Cu}^{2+}] \gamma_{\text{Cu}^{2+}} [\text{CO}_3^{2-}]^2 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = 9,83 \pm 0,04 \quad (25^\circ).$$

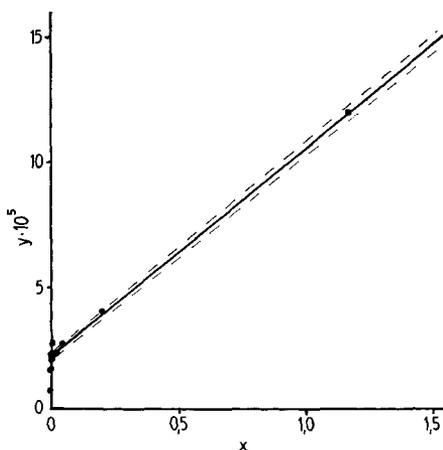


Fig. 1. Löslichkeit von Malachit in  $\text{NaHCO}_3$ - $\text{NaCl}$ -Lösungen

Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (7a) mit  ${}^T K_1 = (2,18 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$  und  ${}^T \beta_2 = (8,33 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$ .

Die gefundenen Stabilitätskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den von SILMAN [3] angegebenen Werten:  $\log {}^T K_1 = 6,77$ ;  $\log {}^T \beta_2 = 10,01$ .

### 3. Neubestimmung der Löslichkeitskonstanten von Malachit und Azurit. – 3.1.

*Prinzip.* Die festen Phasen wurden mit Lösungen der Zusammensetzung  $[\text{H}^+] = \text{HM}$ ,  $[\text{Na}^+] = (0,200 - \text{H})\text{M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 0,200\text{M}$  und  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Mischungen bekannten  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes equilibriert.

Die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung  $[H^+] = h_M$ ;  $[Cu^{2+}] = b_M$ ;  $[Na^+] = (0,200 - H)_M$ ;  $[HCO_3^-] = Kpa_1 P_{CO_2} h^{-1} M$ ;  $[ClO_4^-] = 0,200 M$  wird durch kleinste Anteile von  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CuCO_3$  und  $Cu(CO_3)_2^{2-}$  nicht nachweisbar beeinflusst. Zur Berechnung der stöchiometrischen Löslichkeitskonstanten

$$\text{Malachit: } *Kps_0 = b(P_{CO_2})^{1/2}/h^2, \quad (8)$$

$$\text{Azurit: } *Kps_0 = b(P_{CO_2})^{2/3}/h^2 \quad (9)$$

wurde  $h$  wie früher aus EMK-Messungen ermittelt [9];  $b$  wurde komplexometrisch bestimmt und zusätzlich aus der Elektroneutralitätsbedingung

$$b = \frac{1}{2} (H - h + Kpa_1 P_{CO_2} h^{-1}) \quad (10)$$

berechnet.

3.2. *Hilfsgrößen.* Zur Auswertung der experimentellen Daten werden die stöchiometrischen Löslichkeits- und Säurekonstanten von  $CO_2$  sowie  $Kw$  für das gewählte Ionenmedium benötigt. Die gesuchten Werte wurden zunächst aus den entsprechenden thermodynamischen Konstanten durch rechnerische Extrapolation nach DAVIES [6] ermittelt.  $Kpa_1$  und  $Kp_0$  wurden zudem nach bekannten Methoden<sup>2)</sup> direkt bestimmt. Die Ergebnisse von Rechnung und Experiment sowie die akzeptierten Mittelwerte sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. *Hilfsgrößen* ( $I = 0,2 M NaClO_4, 25^\circ$ )

	berechnet	experimentell	Mittelwert
$\log Kpa_1 = \log [H^+] [HCO_3^-] P_{CO_2}^{-1}$	- 7,56 <sub>7</sub>	- 7,58 <sub>3</sub>	- 7,58
$\log Ka_2 = \log [H^+] [CO_3^{2-}] [HCO_3^-]^{-1}$	- 9,83 <sub>1</sub>		- 9,83
$\log Kw = \log [H^+] [OH^-]$	- 13,74 <sub>7</sub>	- 13,7 <sub>0</sub>	- 13,72
$\log Kp_0 = \log [CO_2, H_2CO_3] P_{CO_2}^{-1}$		- 1,46 <sub>3</sub>	- 1,46

3.3. *Präparate, Reagenzien.* – 1.  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , *Malachit*. 500 ml 0,1M  $Na_2CO_3$  wurden bei  $90^\circ$  langsam mit 0,1M  $Cu(NO_3)_2$  versetzt und während 48 Stunden mit  $CO_2$  behandelt. Der von der Mutterlauge befreite Niederschlag wurde mit  $H_2O$  gründlich ausgewaschen und über  $P_2O_5$  zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: Ber.  $Cu^{2+}$  57,47,  $CO_3^{2-}$  27,14%; Gef.  $Cu^{2+}$  57,5<sub>0</sub>,  $CO_3^{2-}$  27,1<sub>1</sub>%.

Spezifische Oberfläche nach B.E.T.  $5,99 \pm 0,13 m^2 g^{-1}$ . Das elektronenoptische Bild zeigt gut ausgebildete dreieckige Plättchen der Kantenlänge  $10^{-4}$  cm. Die bei der röntgenographischen Untersuchung beobachteten Reflexe konnten dem Malachit zugeordnet werden.

2.  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ , *Azurit*. Die Herstellung erfolgte nach BRAUER [10].

Analyse: Ber.  $Cu^{2+}$  55,31,  $CO_3^{2-}$  34,82%; Gef.  $Cu^{2+}$  55,2<sub>7</sub>,  $CO_3^{2-}$  34,8<sub>8</sub>%.

Spezifische Oberfläche nach B.E.T.:  $6,16 \pm 0,67 m^2 g^{-1}$ . Die elektronenoptische Untersuchung zeigt nadelförmige Prismen, die zum Teil zu grösseren Klumpen aggregiert sind. Die röntgenographische Untersuchung ergab ausschliesslich die Reflexe von Azurit.

3. *Lösungen von  $NaClO_4$  und  $HClO_4$*  wurden wie früher hergestellt und analysiert [11].  $CO_2-N_2$ -Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen; der  $CO_2$ -Gehalt wurde gasvolumetrisch überprüft. Bei der Berechnung von  $P_{CO_2}$  wurde der Wasserdampfpartialdruck zu 23,76 Torr eingesetzt.

2)  $Kpa_1$ : Potentiometrische Titration von 0,2M  $NaClO_4$  mit 0,2M  $NaClO_4 + NaHCO_3$  bei vorgegebenem  $P_{CO_2}$ .

$Kp_0$ : Alkalimetrische Bestimmung von  $[CO_2, H_2CO_3]$  bei variablem  $P_{CO_2}$ .

3.4. *Äquilibriumierung*. Die zur Äquilibriumierung benutzte Apparatur (Fig. 2) besteht aus der Suspensionszelle A, die durch die Glasfritte a der Porosität  $G_3$  von der Messzelle B getrennt ist. G ist

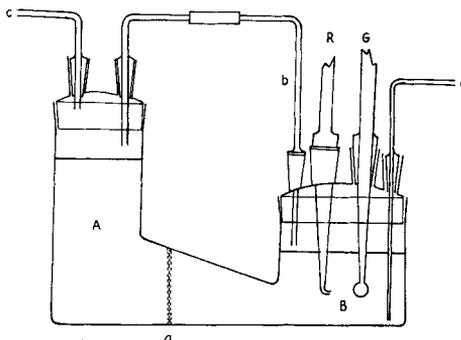
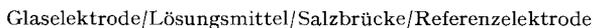


Fig. 2. *Auflösungsapparatur*

A: Suspensionszelle; a: Glasfritte; B: Messzelle, b: Überleitungsrohr, c: Gasentweichungsrohr, d: Gaseinleitungsrohr; G: Glaselektrode; R: Ende der Salzbrücke zur Referenzelektrode

eine Glaselektrode und R das Ende einer «WILHELM»-Salzbrücke [12], die zur Referenzelektrode führt. 1–2 g der festen Phase werden in A eingeführt. Anschliessend werden beide Zellen mit insgesamt ca. 100 ml Lösungsmittel beschickt, wobei das Flüssigkeitsniveau in A um einige cm höher steht als in B. Ein schwacher Gasstrom strömt durch d in die Messzelle, gelangt durch b in die Suspensionszelle und entweicht durch c. Das Lösungsmittel fliesst wegen des hydrostatischen Überdruckes von A durch die Glasfritte nach B. Sobald das Flüssigkeitsniveau in B das untere Ende des Verbindungsrohres b erreicht, steigt der Druck in der Messzelle für kurze Zeit an. Da der Widerstand der Glasfritte grösser ist als der des Verbindungsrohres, wird durch den Überdruck eine kleine Menge Lösungsmittel von B über b nach A transportiert. Der so entstehende Kreislauf kann beliebig lange aufrecht erhalten werden, sofern darauf geachtet wird, dass die Gasmischung durch geeignete Vorsättigung auf den  $H_2O$ -Partialdruck des Lösungsmittels gebracht wird. Die Dimensionen der Apparatur gestatten eine bequeme Thermostatisierung im üblichen Ölbadthermostaten.

Der Verlauf der Auflösung lässt sich anhand der Änderung der  $H^+$ -Konzentration verfolgen. Zu diesem Zweck wurde die EMK der Kette



mit einem METROHM-Potentiographen (Typ 336, Ablesegenauigkeit 1 mV) registriert. Zur Verringerung des Papierverbrauches und zur Erleichterung der visuellen Auswertung der registrierten Kurven wurde der Potentiograph mit einem Synchronmotor gekoppelt. Die Potentialänderung wurde laufend aufgezeichnet, während der Papiervorschub stündlich während 1 Min. eingeschaltet wurde. Damit resultieren treppenförmige Potential-Zeit-Kurven, die bei Annäherung an den stationären Zustand in eine Horizontale auslaufen. Der Endwert der EMK wurde mit einem pH-Meter (Radiometer PHM 4) der Ablesegenauigkeit 0,2 mV bestimmt.

Um die Annahme zu stützen, dass die nach ca. 1 Woche erreichten, stationären Zustände einem echten Gleichgewicht entsprechen, wurden H und  $P_{CO_2}$  im Bereich 0–0,05 m bzw. 0,1–0,9 atm. variiert. Die resultierenden Löslichkeitskonstanten waren denn auch völlig unabhängig von den jeweiligen Anfangsbedingungen. In einigen Versuchen wurde durch fraktioniertes Auflösen schrittweise bis zu 90% des vorgegebenen Bodenkörpers aufgelöst. Die Beobachtung, dass die aus den einzelnen Teilschritten resultierenden Löslichkeitskonstanten keine signifikante Variation zeigten, ist als Hinweis auf die Homogenität der untersuchten Präparate zu werten.

3.5. *Ergebnisse*. Repräsentative Versuchsreihen sind in Tab. 3 aufgeführt. Fig. 3a & 3b enthalten sämtliche Werte. Als Mittelwerte ergeben sich:

$$\begin{aligned} \text{Malachit: } \log^* K_{ps_0} &= 6,73_9 \pm 0,03_5 \quad (0,2M \text{ NaClO}_4, 25^\circ C) . \\ \text{Azurit: } \log^* K_{ps_0} &= 6,72_2 \pm 0,02_4 \end{aligned}$$

Die durch rechnerische Extrapolation nach DAVIES [6] resultierenden  ${}^T K\psi_{s_0}$ -Werte sowie weitere Löslichkeitskonstanten, die sich durch Kombination von  ${}^* K\psi_{s_0}$  ( ${}^T {}^* K\psi_{s_0}$ ) mit den Säurekonstanten der Kohlensäure ergeben, sind in Tab.4 zusammengestellt.

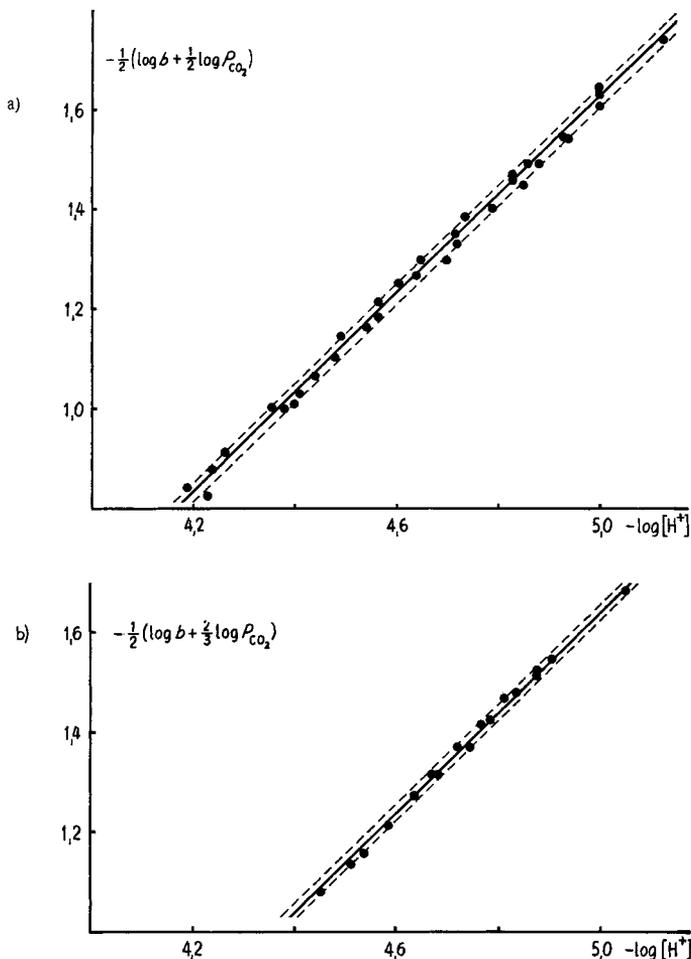


Fig. 3 a). Löslichkeit von Malachit

Die eingezeichnete Gerade entspricht  $\log {}^* K\psi_{s_0} = 6,74 \pm 0,04$  (0,2M NaClO<sub>4</sub>, 25°)

Fig. 3 b). Löslichkeit von Azurit

Die eingezeichnete Gerade entspricht  $\log {}^* K\psi_{s_0} = 6,72 \pm 0,03$  (0,2M NaClO<sub>4</sub>, 25°)

3.6. *Diskussion.* Die Differenz zwischen den Werten von SCAIFE und unseren Ergebnissen,  $\Delta {}^T {}^* K\psi_{s_0} = 0,25$ , liegt im Bereich eines Teilchengrößeneffektes [13] und lässt sich zwanglos darauf zurückführen, dass die von SCAIFE untersuchten, bei Raumtemperatur gefällten Präparate feinteiliger waren als die von uns bei 90° gealterten Produkte. Andererseits lässt sich kein offensichtlicher Grund für die Abweichungen gegenüber SILMAN (Malachit:  $\log {}^T {}^* K\psi_{s_0} = 6,18$ , Azurit:  $\log {}^T {}^* K\psi_{s_0} = 6,11$ ) erkennen.

Tabelle 3. Löslichkeitsmessungen mit  $H = 5,00 \cdot 10^{-3} M$ 

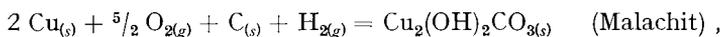
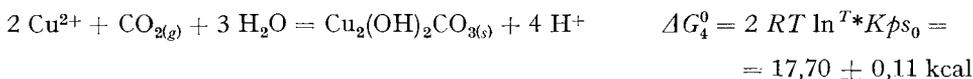
Feste Phase	$-\log h$	$-\log P_{CO_2}$	$b \cdot 10^3 M$ (Gl. 10)	$b \cdot 10^3 M$ gef.	$\log^* Kps_0$
Malachit	4,63 <sub>9</sub>	0,042	3,02	3,06	6,74 <sub>3</sub>
	4,64 <sub>7</sub>	0,132	2,93	2,94	6,69 <sub>6</sub>
	4,71 <sub>5</sub>	0,310	2,83	2,82	6,72 <sub>6</sub>
	4,69 <sub>1</sub>	0,310	2,81	2,84	6,68 <sub>1</sub>
	4,73 <sub>2</sub>	0,440	2,76	2,77	6,68 <sub>7</sub>
	4,83 <sub>0</sub>	0,742	2,66	2,66	6,71 <sub>5</sub>
Azurit	4,63 <sub>4</sub>	0,043	3,01	3,03	6,72 <sub>0</sub>
	4,66 <sub>3</sub>	0,139	2,94	2,92	6,71 <sub>1</sub>
	4,75 <sub>5</sub>	0,264	2,89	2,74	6,75 <sub>1</sub>
	4,78 <sub>2</sub>	0,440	2,79	2,78	6,71 <sub>4</sub>
	4,87 <sub>3</sub>	0,742	2,68	2,70	6,68 <sub>3</sub>

Tabelle 4. Löslichkeitskonstanten von Malachit und Azurit

Substanz	$K$	$\log K(I = 0,2 M)$	$\log^I K$
Malachit	$[Cu^{2+}] P_{CO_2}^{1/2} [H^+]^{-2}$	$6,74 \pm 0,04$	$6,49 \pm 0,04$
	$[Cu^{2+}] [HCO_3^-]^2 P_{CO_2}^{-3/2}$	$- 8,42 \pm 0,04$	$- 9,14 \pm 0,04$
	$[Cu^{2+}] [OH^-] [CO_3^{2-}]^{1/2}$	$- 15,68 \pm 0,04$	$- 16,58 \pm 0,04$
Azurit	$[Cu^{2+}] P_{CO_2}^{2/3} [H^+]^{-2}$	$6,72 \pm 0,03$	$6,42 \pm 0,03$
	$[Cu^{2+}] [HCO_3^-]^2 P_{CO_2}^{-4/3}$	$- 8,44 \pm 0,03$	$- 9,16 \pm 0,03$
	$[Cu^{2+}] [OH^-]^{2/3} [CO_3^{2-}]^{2/3}$	$- 14,03 \pm 0,03$	$- 14,96 \pm 0,03$

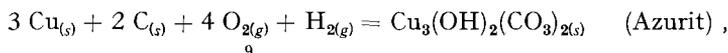
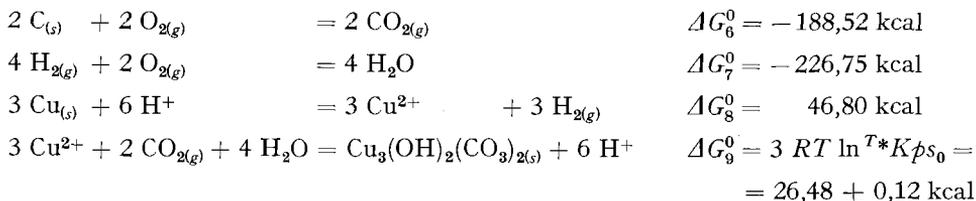
Wir vermuten, dass die von SILMAN untersuchten Systeme nicht vollständig äquilibriert waren und stützen diese Vermutung auf die von uns beobachteten Besonderheiten in der Auflösungskinetik, die in verschiedenen Ansätzen ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht vortäuschten.

**4. Berechnung der Freien Bildungsenthalpien.** – Wie kürzlich gezeigt [1], lässt sich aus der Löslichkeitskonstante eines Metallcarbonates die Freie Bildungsenthalpie berechnen. Der Kreisprozess umfasst im Fall des *Malachits* folgende Teilreaktionen ( $I = 0, 25^\circ$ ):



$$\Delta G_5^0 = \sum_1^4 \Delta G^0 = -215,42 \pm 0,11 \text{ kcal}.$$

Für *Azurit* ergibt sich analog:



$$\Delta G_{10}^0 = \sum_6^9 \Delta G^0 = -341,99 \pm 0,12 \text{ kcal}$$

### 5. Prädominanzdiagramme des ternären Systems $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2(g)$ ( $25^\circ$ , $I=0$ ).

Aus den Löslichkeitskonstanten von  $\text{CuO}$  [13],  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [13],  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  und  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  sowie der Stabilitätskonstante des Dicarbonato-Komplexes lassen sich Prädominanzdiagramme des ternären Systems  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2(g)$  aufzeichnen. Dabei können die nur in geringen Konzentrationen auftretenden kationischen und anionischen Hydroxokomplexe und der Monocarbonatkomplex vernachlässigt werden [16]. Die Geraden in Fig. 4a wurden wie folgt berechnet:

*Koexistenz  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{CuO}_{(s)}$ .* Aus  $\log[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 7,65 \pm 0,06$  folgt für

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 3,82 \pm 0,03, \quad \text{I a}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 4,82 \pm 0,03 \quad \text{I b}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 5,82 \pm 0,03. \quad \text{I c}$$

*Koexistenz  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(s)}$ .* Aus  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,49 \pm 0,04$  folgt für

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 3,24 (\pm 0,02) - 1/4 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{II a}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 4,24 (\pm 0,02) - 1/4 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{II b}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 5,24 (\pm 0,02) - 1/4 \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{II c}$$

*Koexistenz  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{2(s)}$ .* Aus  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{3/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,47 \pm 0,03$  folgt für

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 3,23 (\pm 0,01) - 1/3 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{III a}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 4,23 (\pm 0,01) - 1/3 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{III b}$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 5,23 (\pm 0,01) - 1/3 \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{III c}$$

*Koexistenz  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_{2(s)}^{2-}$ - $\text{CuO}_{(s)}$ .* Aus  $\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_{2(s)}^{2-}] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-1} P_{\text{CO}_2}^{-2} = -26,46 \pm 0,04$  und  $\log[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 7,65 \pm 0,06$  folgt für

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_{2(s)}^{2-}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 9,41 (\pm 0,05) - \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{IV a}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_{2(s)}^{2-}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 8,41 (\pm 0,05) - \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{IV b}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_{2(s)}^{2-}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 7,41 (\pm 0,05) - \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{IV c}$$

*Koexistenz*  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 - \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$ . Aus  $\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-1} P_{\text{CO}_2}^{-2} = 26,46 \pm 0,04$  und  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,49 \pm 0,04$  folgt für

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 9,99 (\pm 0,04) - \frac{3}{4} \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{V a}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 8,99 (\pm 0,04) - \frac{3}{4} \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{V b}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 7,99 (\pm 0,04) - \frac{3}{4} \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{V c}$$

*Koexistenz*  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 - \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$ . Aus  $\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-1} P_{\text{CO}_2}^{-2} = 26,46 \pm 0,04$  und  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{2/3} [\text{H}^+]^{-2} = 6,47 \pm 0,03$  folgt für

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = 0 \quad -\log[\text{H}^+] = 10,00 (\pm 0,03) - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{VI a}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = -2 \quad -\log[\text{H}^+] = 9,00 (\pm 0,03) - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{VI b}$$

$$\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = -4 \quad -\log[\text{H}^+] = 8,00 (\pm 0,03) - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{VI c}$$

*Koexistenz*  $\text{CuO}(s) - \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$ . Aus  $\log[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 7,65 \pm 0,06$  und  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,49 \pm 0,04$  folgt

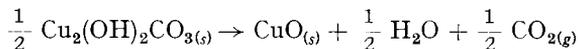
$$\log P_{\text{CO}_2} = -2,32 \pm 0,20. \quad \text{VII}$$

*Koexistenz*  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s) - \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$ . Aus  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,49 \pm 0,04$  und  $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{2/3} [\text{H}^+]^{-2} = 6,47 \pm 0,03$  folgt

$$\log P_{\text{CO}_2} = -0,12 \pm 0,42. \quad \text{VIII}$$

Analog ergibt sich Fig. 4b mit der metastabilen Phase  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ .

Die Prädominanzdiagramme erlauben einige Rückschlüsse auf das chemische Verhalten und die relative Stabilität der festen Phasen. Wie aus Fig. 4a ersichtlich, ist CuO die in Gegenwart von Luft ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76$  Torr;  $P_{\text{CO}_2} = 2,28 \cdot 10^{-2}$  Torr) stabile feste Phase. Dies entspricht der Beobachtung, dass sich CuO beim Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Dagegen lässt sich  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , entsprechend Fig. 4b, in wässriger Suspension durch einen kräftigen Luftstrom leicht in Malachit umwandeln. Auch Azurit und Malachit sind an der Luft metastabil. Auf die langsame Umwandlung Azurit  $\rightarrow$  Malachit wurde bereits hingewiesen. Die Folgereaktion



ist zwar thermodynamisch begünstigt ( $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln P_{\text{CO}_2}^{1/2} = -0,82$  kcal), kinetisch aber, wie die Erfahrung lehrt, offensichtlich durch eine hohe Aktivierungsenergie behindert. Wie früher [13] am Beispiel der Reaktion  $\text{Zn}(\text{OH})_2(s) \rightarrow \text{ZnO}(s) + \text{H}_2\text{O}$  gezeigt, werden zweiphasige Umwandlungen praktisch unterbunden, sobald die kritische Keimgrösse einen Wert von 50 Å übersteigt. Aus der Teilchengrößenabhängigkeit der Freien Bildungsenthalpie von CuO [13] lässt sich nun berechnen, dass CuO, das in Gegenwart von Luft mit Malachit im Gleichgewicht steht, aus Kugeln vom Durchmesser 100 Å oder Würfeln mit 100 Å Kantenlänge besteht (kleinere CuO-Teilchen sind gegenüber grobkristallinem Malachit instabil), womit die grosse Beständigkeit von Malachit wenigstens teilweise verständlich wird.

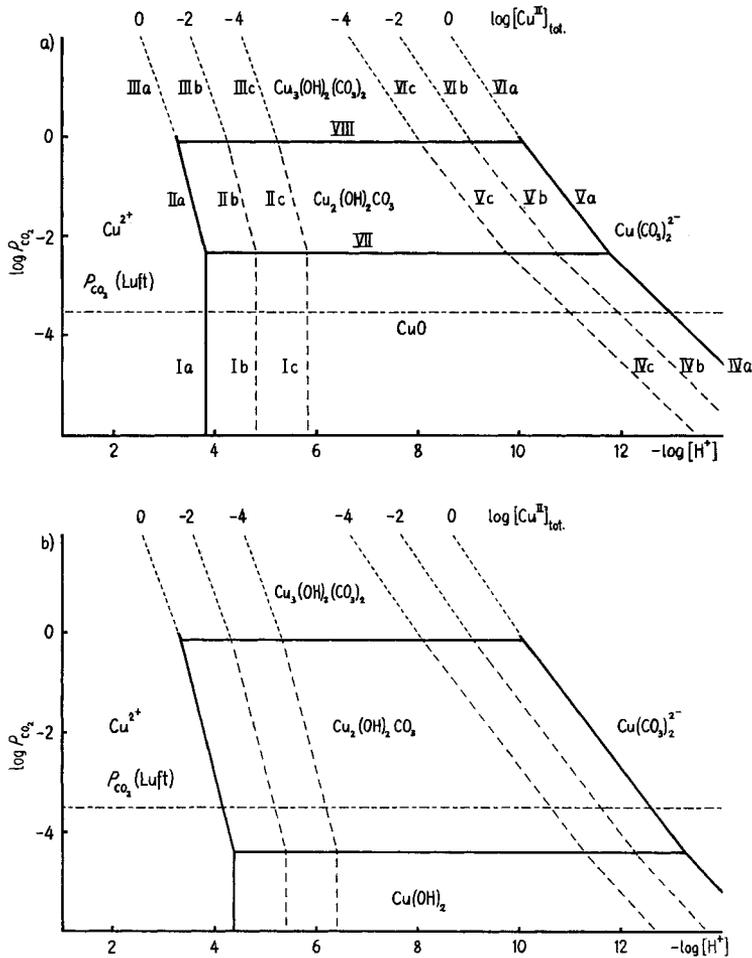


Fig. 4. Prädominanzdiagramme des ternären Systems  $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2(\text{g})$  ( $I = 0, 25^\circ$ )  
 a) Feste Phasen:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$   
 b) Feste Phasen:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT für wertvolle Diskussionen. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 4951.2) wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] 1. Mitteilung: H. GAMSJÄGER, H. U. STUBER & P. SCHINDLER, *Helv.* 48, 723 (1965).  
 [2] H. J. MEYER, *Werkstoffe & Korrosion* 15, 653 (1964).  
 [3] J. F. B. SILMAN, Thesis, Harvard University, 1958.  
 [4] J. F. SCAIFE, *Canad. J. Chemistry* 35, 1332 (1957).  
 [5] H. S. HARNED & R. DAVIS JUN., *J. Amer. chem. Soc.* 65, 2030 (1943).  
 [6] C. W. DAVIES, «Ion Association», p.41, Butterworths, London 1960.  
 [7] H. S. HARNED & W. J. HAMER, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 2194, 4496 (1933).  
 [8] H. S. HARNED & S. R. SCHOLES JUN., *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1706 (1941).

- [9] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 982 (1964).  
 [10] G. BRAUER, «Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie», Bd. 2, S. 901, Ferdinand Enke, Stuttgart 1962.  
 [11] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).  
 [12] W. FORSLING, S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, *Acta chem. scand.* **6**, 901 (1952).  
 [13] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER & W. MINDER, *Helv.* **48**, 1204 (1965).  
 [14] D. D. WAGMAN *et al.*, NBS Technical Note 270-1, Washington D.C. 1965.  
 [15] C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, «Copper, Silver and Gold Potentials», Preliminary report to Analytical Section IUPAC, July 1953.  
 [16] C. BERECKI-BIEDERMANN, *Arkiv Kemi* **9**, 175 (1956); L. A. McDOWELL & H. L. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2009 (1936); D. D. PERRIN, *J. chem. Soc.* **1960**, 3189.

## 215. Zur Deutung der thermodynamischen Daten von Komplexbildungsreaktionen I

von G. Anderegg

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(27. IX. 68)

*Summary.* The free enthalpy of complex formation, corrected for the involved change of the number of particles, is described as a sum:  $\Delta G_{ta} + \Delta G_{tu}$  ( $= \Delta G - \Delta G_m$ ), which permits the separation of the temperature dependent terms. Following GURNEY, it is supposed that the temperature dependent free enthalpy  $\Delta G_{ta}$  varies in the same way as the reciprocal of the dielectric constant of the solvent. This model furnishes some relations which permit a correct description of the complex formation in terms of an electrovalent and of a nonelectrovalent interaction.

Ein Vergleich der Werte der thermodynamischen Grössen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  von Komplexbildungsreaktionen in wässrigen Lösungen zeigt eindrücklich, dass zwischen ihnen und der Natur der Bindungen im Komplex ein Zusammenhang besteht. Für Assoziate mit ausgesprochen elektrostatischen Bindungen findet man positive Werte von  $\Delta H$  und  $\Delta S$ , bei ausgeprägt kovalentem Charakter der Bindungen hingegen negative Werte<sup>1)</sup> (siehe Tabelle 1, Komplexe mit  $F^-$ ,  $TP^{5-}$  einerseits, und dem Phosphin DOP andererseits). Bei diesen Überlegungen nimmt man als Bezugszustand die Aquo-

Tabelle 1. *Thermodynamische Daten<sup>2)</sup> der Reaktion:  $M + n L \rightarrow M L_n$*

M	L	n	Ionenstärke	T	$\Delta G_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	Lit.
$Al^{3+}$	$F^-$	1	0	25	- 9,54	2,1	39	[2]
$Ca^{2+}$	$TP^{5-}$	1	0,1 ( $(CH_3)_4NNO_3$ )	20	- 8,45	3,3	40	[3]
$Mg^{2+}$	$TP^{5-}$	1	<i>id.</i>	20	- 9,45	4,34	47	[3]
$Ag^+$	DOP	1	1 ( $KNO_3$ )	22	- 15,97	- 19,3	- 11,3	[4]
$Hg^{2+}$	DOP	2	<i>id.</i>	22	- 50,37	- 52,8	- 8,2	[4]

$TP^{5-}$ : Tripolyphosphat-Ion; DOP: Diäthyl- $\beta$ -oxyäthylphosphin

1) Die thermodynamischen Daten der Komplexbildungsreaktionen wurden schon mehrmals diskutiert [1].

2) Die  $\Delta H$ - und  $\Delta G$ -Werte sind immer in kcal Mol<sup>-1</sup> und die  $\Delta S$ -Werte in cal Mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup> angegeben.