

Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, 3. Mitt.:

* K_{ps0} von α -CdS (Greenockit)

Von

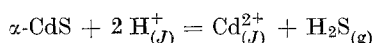
W. Kraft, H. Gamsjäger und E. Schwarz-Bergkampf

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Montanistischen
Hochschule Leoben

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1966)

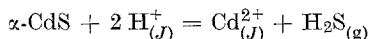
Aus EMK-Messungen und thermischen Daten wird die Löslichkeitskonstante * K_{ps0} der Reaktion:



bei 25° C und der konstanten Ionenstärke $J M$ (Na)ClO₄ berechnet.

J :	0	1	3
$\lg *K_{ps0}$:	$-6,1 \pm 0,3$	$-5,8 \pm 0,3$	$-5,8 \pm 0,3$

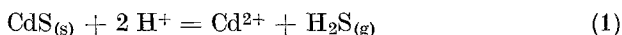
From emf-measurements and thermal data the solubility constant * K_{ps0} is calculated for the reaction:



at 25° C for the constant ionic strength $J M$ (Na)ClO₄.

Einleitung

Die Gleichgewichtskonstante * K_{ps0} der Reaktion

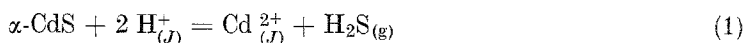
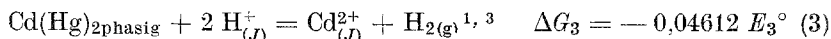


wurde bereits mehrfach bestimmt, doch zeigen die Ergebnisse verschiedener Autoren¹ Unterschiede von mehreren Zehnerpotenzen. Durch

¹ L. G. Sillén und A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ion-Complexes, Spezial Publ. No. 17, Chem. Soc., London 1964.

sehr sorgfältige Messungen der Lösungswärmen von α -CdS (Greenockit) und $\text{CdO}_{(s)}$ konnten *Adami* und *King*² die Freie Bildungsenthalpie $\Delta G_{\alpha\text{-CdS}} = -34,8 \pm 0,4$ [kcal, 25° C] ermitteln.

Damit läßt sich $*K_{ps0}$ aus folgendem einfachen Kreisprozeß berechnen:



$$\Delta G_1 = \sum_2^5 \Delta G = -1,364 \lg *K_{ps0} = (24,51 \pm 0,4) - 0,04612 E_3^\circ$$

Dabei bezeichnet (*J*) den frei wählbaren Standardzustand; wird E° beispielsweise mit Bezug auf die unendlich verd. wäbr. Lösung als Standardzustand bestimmt, so bezieht sich auch die resultierende Löslichkeitskonstante auf diesen Standardzustand. Andererseits läßt sich $*K_{ps0}$ auch mit Bezug auf jedes Ionenmedium konstanter Ionenstärke (*J*) berechnen, sofern E° im selben Medium ermittelt wurde. Kürzlich haben nun *Ste-Marie*, *Torma* und *Gübeli*⁷ CdS im Bereich $0 < p_{\text{H}} < 14$ bei konstanter Ionenstärke $J = 1 M$ (Na)ClO₄ gefällt und radiochemische Messungen der Löslichkeit durchgeführt. Aus den Daten von⁷ folgt durch Kombination mit der entsprechenden Löslichkeitskonstante⁸ von H₂S ($\lg K_{p12} = -1,05$):

$$\lg *K_{ps0} = -4,33 \quad [1 M (\text{Na})\text{ClO}_4, 25^\circ \text{C}]$$

Um diesen Wert mit dem aus der Freien Bildungsenthalpie des α -CdS berechenbaren vergleichen zu können, wurden EMK-Messungen an folgenden Ketten durchgeführt:



und



wobei SE folgende Halbzelle darstellt:

² *L. H. Adami* und *E. G. King*, Bur. Mines Rept. of Inv. 6495, (1964).

³ *P. Schindler*, Helv. chim. Acta **42**, 2736 (1959).

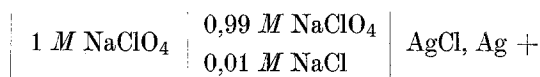
⁴ *W. G. Parks* und *V. K. La Mer*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 90 (1934).

⁵ *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials, 2nd Ed., New York 1961.

⁶ *D. D. Wagman*, Nat. Bur. Stand., Technical Note 270—1, Washington D. C. 1965.

⁷ *J. Ste-Marie*, *A. E. Torma* und *A. O. Gübeli*, Canad. J. Chem. **42**, 662 (1964).

⁸ *H. Gamsjäger*, *W. Rainer* und *P. Schindler* (wird demnächst veröffentlicht).



L_1 und L_2 bezeichnen Lösungen folgender Zusammensetzungen:

$$\begin{array}{ll} L_1: [\text{Cd}^{2+}] = B M & L_2: [\text{H}^+] = H M \\ [\text{Na}^+] = (1,000 - 2 B) M & [\text{Na}^+] = (1,000 - H) M \\ [\text{ClO}_4^-] = 1,000 M & [\text{ClO}_4^-] = 1,000 M \end{array}$$

Die EMK — in mV — beträgt bei 25° C für

$$E_A = E_{0A} - 29,58 \lg [\text{Cd}^{2+}] + E_{jA} \quad (6)$$

und

$$E_B = E_{0B} - 59,16 \lg [\text{H}^+] + 29,58 \lg p_{\text{H}_2} + E_{jB} \quad (7)$$

oder

$$E_A = E_{0A} - C_A \quad (6a)$$

und

$$E_B = E_{0B} - C_B \quad (7a)$$

mit

$$C_A = 29,58 \lg [\text{Cd}^{2+}] - E_{jA}$$

bzw.

$$C_B = 59,16 \lg [\text{H}^+] - 29,58 \lg p_{\text{H}_2} - E_{jB}$$

Da die Löslichkeit von der Kristallstruktur und bei gleicher Kristallstruktur von der Teilchengröße, bzw. von Gitterdefekten abhängt, wurden *Debye—Scherrer*-Aufnahmen von gefällttem CdS gemacht und mit einem Röntgendiagramm von CdS (Merck, ultrarein) verglichen.

Einzelheiten zur Versuchsmethodik

1. Potentialmessung

Apparatur und Titrationstechnik wurden bereits beschrieben⁹. Um die Bildung von Hydroxo-Komplexen^{10, 11} zu vermeiden, wurde L_1 sowie die zutitrierte NaClO_4 -Lösung auf $\lg [\text{H}^+] \sim -4$ eingestellt. Bei diesem p_{H} -Wert ist das Diffusionspotential noch zu vernachlässigen, da in 1 M (Na)ClO₄ übereinstimmend mit *Rossotti*¹² die Beziehung

$$E_{jB} = 63 [\text{H}^+] \quad (8)$$

⁹ H. Gamsjäger, W. Kraft und W. Rainer, Mh. Chem. **97**, 833 (1966).

¹⁰ Y. Marcus, Acta Chem. Scand. **11**, 690 (1957).

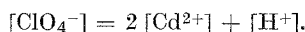
¹¹ G. W. Goward, Thesis, Princeton 1954; Univ. Microfilms 9414.

¹² F. J. C. Rossotti und H. S. Rossotti, Acta Chem. Scand. **10**, 957 (1956).

gefunden wurde. E_{jA} wurde vernachlässigt; der Dampfdruck ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 22,9$ Torr) über 1 M (Na)ClO₄ wurde aus dem osmotischen Koeffiz. berechnet¹³ und berücksichtigt.

2. Reagenzien

Cd(ClO₄)₂: Zur Herstellung einer Cd(ClO₄)₂-Stammlösung wurde CdS (Merck, ultrarein) in conc. HCl gelöst und mit 70 proz. HClO₄ bis fast zur Trockene eingedampft. In der so erhaltenen Lösung konnte weder Cl⁻ noch SO₄²⁻ nachgewiesen werden. Der Cd²⁺-Gehalt wurde elektrogravimetrisch, die Wasserstoffionenkonzentration potentiometrisch nach *Gran*¹⁴ ermittelt. Aus der Stöchiometrie folgt:



Cadmiumamalgam: Aus einer Cd²⁺-Lösung wurde Cd an einer Hg-Elektrode abgeschieden, bis der Cd-Gehalt 12 Gew. % betrug. Das Amalgam wurde verflüssigt und mit verd. HClO₄ gewaschen.

Ca. 1 g Cd(Hg)_{2phasig} wurde auf einem Pt-Draht erstarren gelassen und im Wasserstoffstrom in das Titrationsgefäß eingebracht.

Alle übrigen Reagenzien wurden wie bisher⁹ hergestellt und analysiert, bzw. waren von p. a. Qualität.

Alle volumetrischen Bestimmungen wurden mit geeichten Meßgeräten bei $25,0 \pm 0,5$ °C in einem Thermostatenraum durchgeführt. Die einzelnen Analysen stimmten in der Regel innerhalb 0,1 % überein.

3. Röntgenographische Untersuchung von gefülltem CdS

3 CdS-Präparate wurden hergestellt durch Einleiten von H₂S (Matheson, 99,8proz.) in sauerstofffreie Lösungen (25° C) folgender Zusammensetzung:

b) 0,01 M CdSO ₄	c) 0,01 M CdSO ₄	d) 0,01 M CdSO ₄
0,04 M NaCl	0,04 M NaCl	0,04 M NaCl
0,86 M NaClO ₄	0,86 M NaClO ₄	0,84 M NaClO ₄
0,08 M HClO ₄		0,02 M NaOH

Nach der Fällung wurden die Lösungen *c* und *d* mit HClO₄ auf [H⁺] = 0,1 M eingestellt. Die Gesamtionenstärke war dann $J = 1 M$ (Na)ClO₄. Die Präparate wurden filtriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Der p_H-Wert zu Beginn der Fällung beeinflusste die Farbe der Produkte (Präp. *b* war hellgelb, Präp. *c* dunkelgelb, Präp. *d* orangerot). Ein CdS (Merck, ultrarein) diente zum Vergleich (Präp. *a*).

Die *Debye*—*Scherrer*-Diagramme wurden in einer Zylinderfilmkammer der Fa. Siemens mit CrK_α-Strahlung aufgenommen.

Ergebnisse

Typische Versuchsreihen der Potentialmessungen sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

¹³ *J. H. Jones*, *J. Physic. Chem.* **51**, 516 (1947).

¹⁴ *G. Gran*, *Acta Chem. Scand.* **4**, 559 (1950).

Tabelle 1. Bestimmung von E_{0A} in mV bei 25° C

E	C_A	E_{0A}	E	C_A	E_{0A}
753,2	42,11	711,1	785,3	74,04	711,3
758,8	47,40	711,4	791,1	79,84	711,3
764,7	53,18	711,5	794,2	82,84	711,4
770,7	59,20	711,5	800,0	88,78	711,2
776,5	65,04	711,5	802,7	91,50	711,2
782,3	71,01	711,3	805,9	94,71	711,2

Tabelle 2. Bestimmung von E_{0B} in mV bei 25° C

E	C_B	E_{0B}	E	C_B	E_{0B}
415,1	64,34	350,8	470,8	120,07	350,7
423,0	72,02	351,0	487,8	137,10	350,7
432,6	81,83	350,8	495,5	145,12	350,4
443,2	92,70	350,5	506,7	155,91	350,8
451,2	100,57	350,6	513,5	162,60	350,9
462,9	112,32	350,6	533,1	182,13	351,0

Wir erhielten im Mittel aus je 40 Versuchen

$$E_{0A} = 711,4 \pm 0,3 \text{ mV}^1)$$

und

$$E_{0B} = 350,7 \pm 0,3 \text{ mV}^1);$$

daraus folgt das Standardpotential von $\text{Cd}(\text{Hg})_{2\text{phas.}}/\text{Cd}^{2+}$

$$E_3^\circ = 360,7 \pm 0,5 \text{ mV } [J = 1 \text{ M } (\text{Na})\text{ClO}_4, 25^\circ \text{ C}]$$

Ebenso erhielten wir das Standardpotential von $\text{Cd}(\text{Hg})_{2\text{phas.}}/\text{Cd}^{2+}$ in 3 M (Na)ClO₄. Der gefundene Wert

$$E_3^\circ = 360,6 \pm 0,5 \text{ mV } [J = 3 \text{ M } (\text{Na})\text{ClO}_4, 25^\circ \text{ C}]$$

steht in guter Übereinstimmung mit dem von *Schindler*³ ermittelten. E_3° bei $J = 0$ ist bekannt¹. Die Löslichkeitskonstante des α -CdS beträgt somit bei 25° C:

J :	0	1	3
\lg^*K_{ps0} :	$-6,1 \pm 0,3$	$-5,8 \pm 0,3$	$-5,8 \pm 0,3$

Diskussion

1. Röntgendiagramme

Das von uns berechnete $*K_{ps0}$ liegt 1,5 Einheiten im Logarithmus niedriger als das kürzlich aus Löslichkeitsmessungen⁷ gefundene. Wir

¹) Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen den Maximalabweichungen.

versuchten nun mit *Debye—Scherrer*-Aufnahmen (Abb. 1) der Präparate *a* bis *d* diesen Unterschied zu erklären. Präp. *a* zeigt nur die Linien der kubischen (β -CdS, Hawleyit) und der bei Raumtemperatur stabilen¹⁵ hexagonalen Phase (α -CdS, Greenockit). Die scharf ausgebildeten Reflexe zeigen, daß beide Modifikationen in gut kristallisiertem Zustand vorlagen.

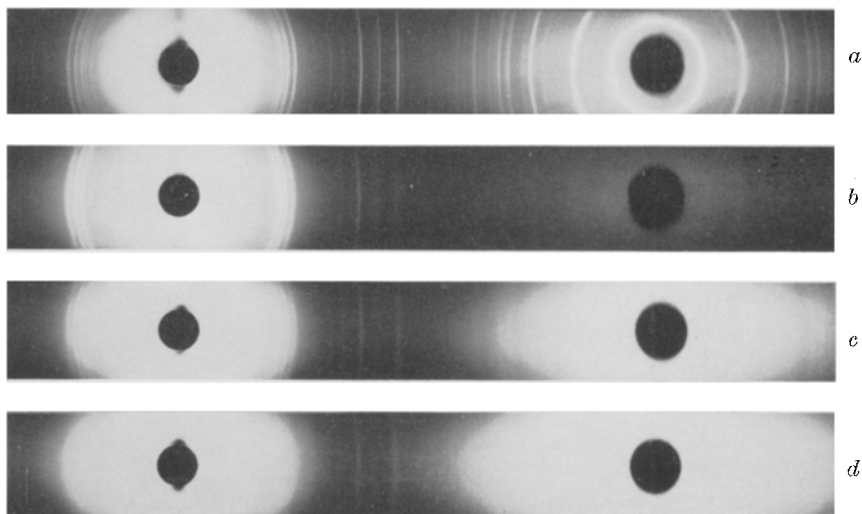


Abb. 1. Röntgendiagramme von CdS: Präp. *a*, Merck ultrarein, Präp. *b* gefällt (sauer), Präp. *c* gefällt (neutral), Präp. *d* gefällt (basisch).

Bei den Präparaten *b* bis *d* sind ebenfalls nur Linien von β -CdS und α -CdS vorhanden, aber die Reflexe werden zunehmend unschärfer (Teilchengröße, Gitterdefekte). Die Löslichkeit wird durch den instabilsten Anteil des Bodenkörpers bestimmt. Frisch gefälltes CdS hat, wie Abb. 1

Tabelle 4. Weitere Löslichkeitskonstanten von α -CdS

K_{CdS}	$\lg K [25^\circ\text{C}, J = 1 \text{ M}(\text{Na})\text{ClO}_4]$	$\lg K [25^\circ\text{C}, J = 0]$
$[\text{Cd}^{2+}] [\text{HS}^-]^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1}$	$-21,7 \pm 0,3$	$-22,1 \pm 0,3$
$[\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$	$-27,7 \pm 0,5$	$-29,0 \pm 0,5$

(*b—d*) zeigt, keine röntgenographisch einheitliche Zusammensetzung. Eine auf einer Fällungstechnik beruhende Löslichkeitsbestimmung von CdS ist nur dann mit unserem Ergebnis vergleichbar, wenn das Gleichgewicht durch α -CdS (s. Gl. 2) bestimmt wird.

¹⁵ E. S. Rittner und J. H. Schulman, *J. Physic. Chem.* **47**, 537 (1943).

2. Weitere Löslichkeitskonstanten von α -CdS

Mit den Löslichkeits- und Säurekonstanten des H_2S bei $J = 0$ bzw. $J = 1 M$ können weitere Löslichkeitskonstanten von CdS berechnet werden. K_{p12} , K_{12} und K_1 bei $J = 0$ wurden wie früher⁹ ausgewählt.

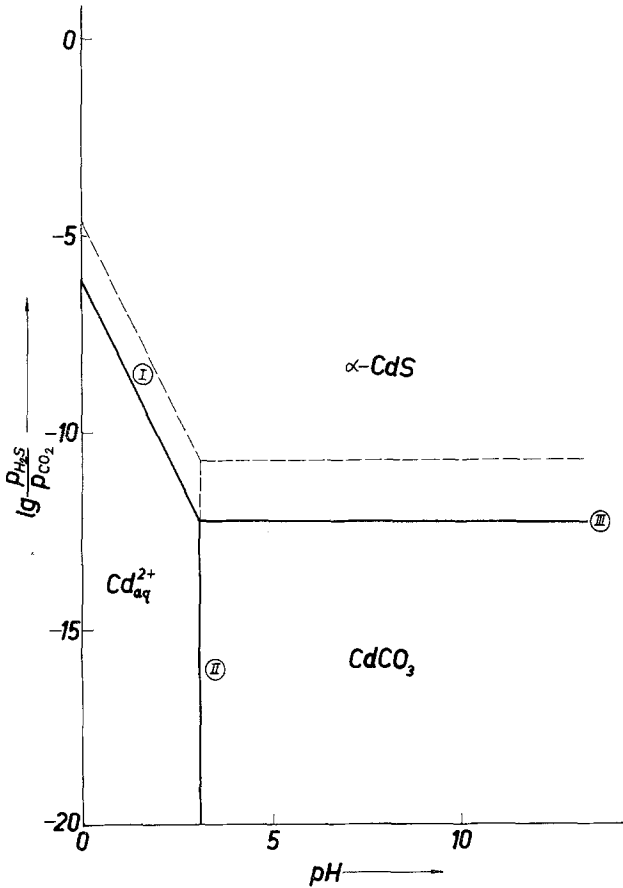


Abb. 2. Prädominanzdiagramm des Systems $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} - \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} - \text{CO}_{2(\text{g})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ [$J = 0$, 25°C]
 $[\text{Cd}^{2+}] = 1 M$, $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ Atm.}$

K_{12} und K_1 bei $J = 1 M$ wurden der neuesten Literatur entnommen ($\lg K_{12} = -6,90 \pm 0,05$, $\lg K_1 = -14,0 \pm 0,3$)^{7, 16}. Der K_1 -Wert von *Widmer* und *Schwarzenbach* wurde von uns nach einer kleinen Temperaturkorrektur als der wahrscheinlichste angesehen. Dem geänderten Ionenmedium¹⁶ wurde durch eine Erhöhung der Fehlergrenzen Rechnung getragen.

¹⁶ *M. Widmer* und *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. Acta* **47**, 266 (1964).

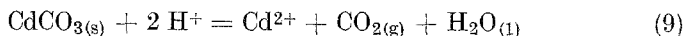
3. Prädominanzdiagramm des Systems $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} - \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} - \text{CO}_2_{(\text{g})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Aus den Löslichkeitskonstanten $*K_{ps0}$ von $\alpha\text{-CdS}$ und $\text{CdCO}_3_{(\text{s})}$ ¹⁷ (25°C , $J = 0$) kann das Prädominanzdiagr. des Systems $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} - \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} - \text{CO}_2_{(\text{g})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ konstruiert werden. In Abb. 2 wurde $\lg p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{-1}$ ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ Atm}$) gegen p_{H} aufgetragen. Bei $[\text{Cd}^{2+}] = 1 M$ sind sowohl die Thio-, als auch die Hydroxokomplexe zu vernachlässigen. Die Geraden in Abb. 2 wurden folgendermaßen berechnet:

a) Koexistenz $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} - \alpha\text{-CdS}$ (s. Gl. 1). Aus

$$\begin{aligned} \lg [\text{Cd}^{2+}] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} [\text{H}^+]^{-2} &= -6,1 \text{ folgt} \\ p_{\text{H}} &= -3,05 - \frac{1}{2} \lg [\text{Cd}^{2+}] - \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2\text{S}} \end{aligned} \quad \text{I}$$

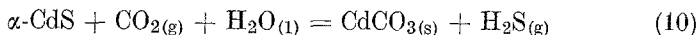
b) Koexistenz $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} - \text{CdCO}_3_{(\text{s})}$. Aus



mit $\lg *K_{ps0} = \lg [\text{Cd}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,14$ folgt

$$p_{\text{H}} = 3,07 - \frac{1}{2} \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg [\text{Cd}^{2+}] \quad \text{II}$$

c) Koexistenz $\alpha\text{-CdS} - \text{CdCO}_3_{(\text{s})}$. Aus



folgt mit I und II

$$\lg \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{CO}_2}} = -12,24 \quad \text{(III)}$$

Die strichlierte Gerade gilt für gefälltes CdS ⁷ und entspricht einer höheren Löslichkeit.

Natürlicher Greenockit ist gegen Verwitterung, insbesondere Carbonatisierung, sehr beständig. Tatsächlich muß das Verhältnis $p_{\text{H}_2\text{S}}$ zu p_{CO_2} extrem klein sein (s. Gerade III), um diese Umwandlung zu ermöglichen. Ebenso zeigt Abb. 2, daß eine CdCO_3 -Aufschlammung sehr geeignet ist, Gase von H_2S -Spuren zu befreien.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Schindler (Bern) für wertvolle Anregungen und Herrn Dr. G. Faninger (Leoben) für die Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der Röntgendiagramme.

¹⁷ H. Gamsjäger, H. U. Stuber und P. Schindler, Helv. chim. Acta **48**, 723 (1965).