

Komplexe aus Cadmium(II)- und Oxalat-ion

Von

Emilio Bottari

Istituto di Chimica analitica, Università di Roma, Italien

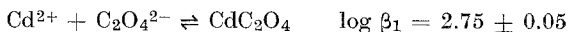
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Dezember 1974)

Complexes between Cadmium(II) and Oxalate

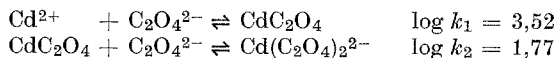
Complex formation between Cd(II) and oxalate has been studied before the precipitation at 25 °C and 1M-NaClO₄, by means of glass- and cadmium amalgam electrodes.

The e.m.f. data are explained with the following equilibrium:



Die Bildung von Komplexen aus Cadmium(II) und Oxalat-Ion wurde von verschiedenen Autoren studiert.

Clayton und *Vosburg*¹ haben durch Löslichkeits- und potentiometrische Messungen, die mit einer Cadmiumamalgam-Elektrode bei 25 °C und Ionenstärke null, in Gegenwart von festem CdC₂O₄, durchgeführt wurden, die Werte zweier Konstanten für Gleichgewichte bestimmt:



McMasters, *Di Raimondo*, *Jones*, *Lindly* und *Zeltmann*² nahmen zur Erklärung ihrer polarographischen Messungen (bei 25 °C und 1M-NaNO₃) die Bildung dreier Komplexe [CdC₂O₄; Cd(C₂O₄)₂²⁻; Cd(C₂O₄)₃⁴⁻] mit den Stabilitätskonstanten log *k*₁ = 2,61, log *k*₁*k*₂ = 4,11, log *k*₁*k*₂*k*₃ = 5,06 an.

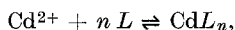
Andere Autoren haben die Veränderung der Verteilung zwischen org. und wäßr. Phase eines Cadmiumchelatkomplexes infolge der Anwesenheit von Oxalat-ionen, gemessen. Auf diesem Wege hat *Stary*³ bei 25 °C und 0,1M-KClO₄ den Komplex CdC₂O₄ mit log *k*₁ = 3,71 gefunden, während *Hellwege* und *Schweizer*⁴ annehmen, daß die folgenden zwei Komplexe: CdC₂O₄ (log *k*₁ = 3,0) und Cd(C₂O₄)₂²⁻ (log *k*₁*k*₂ = 4,7), vorhanden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird mit potentiometrischen, mittels Cadmiumamalgam- und Glaselektroden ausgeführten Messungen die Reaktion Cd(II) + Oxalat-ion bei 25 °C und in 1M-NaClO₄, in Abwesenheit eines Niederschlags, untersucht.

Zur Auffindung des Zwischengebietes, in dem sich kein Niederschlag bildet, wurde einer Lösung von $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ eine Lösung von Oxalationen zugegeben. Anfangs blieb die Lösung klar, nach der Bildung der Trübung bleibt jedoch der Niederschlag trotz Zugabe eines erheblichen Überschusses von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ bestehen. Die vorliegende Untersuchung wird daher nicht mit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Überschuß ausgeführt.

Symbole

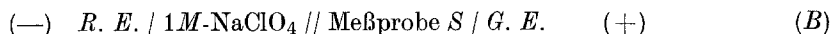
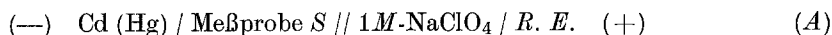
B = gesamte $\text{Cd}(\text{II})$ -Konzentration; b = Konzentration an freiem Cd^{2+}
 H = gesamte H^+ -Konzentration; h = Konzentration an freiem H^+
 A = gesamte Oxalat-Konzentration; a = Konzentration an freiem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 η = $\log(B/b)$; L = Oxalation der Formel $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 β_n = Gleichgewichts-Konstanten einer allgemeinen Reaktion:



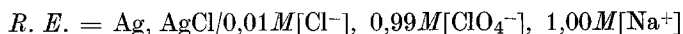
wobei $n \geq 1$.

Meßverfahren

Zum potentiometrischem Studium der Reaktion zwischen Cd^{2+} und L bei 25°C wurden die folgenden Meßketten benützt:

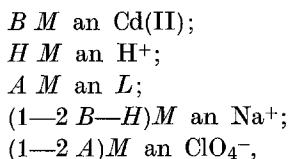


wobei



und $G. E.$ = Glaselektrode.

Alle Meßproben hatten die folgende allgemeine Zusammensetzung:



wobei im Vergleich zu B , H und A eine große Menge NaClO_4 zugegeben wurde. Die Aktivitätskoeffizienten können daher als konstant⁵ betrachtet werden, und an Stelle der Aktivität kann man in allen Berechnungen die Konzentrationen setzen.

Deshalb ist die E. M. K. (in mV) von (A) und (B) bei 25°C durch folgende Gleichungen gegeben:

$$E_A = E_A^\circ - 29,58 \log b - E_j \quad (1)$$

$$E_B = E_B^\circ + 59,15 \log h - E_j \quad (2)$$

wobei E_A° und E_B° konstant sind und am Anfang jeder Titration bestimmt werden, und E_j , nach *Biedermann* und *Sillén*⁵, nur von h abhängig ist. Die vorliegende Untersuchung ergab, daß E_j gleich $-62h$ mV ist.

Die potentiometrischen Titrationsen wurden in folgender Weise ausgeführt. Dem bekanntem Volumen von $1M$ - NaClO_4 wird eine Lösung mit bekannten B und H und $1,00M$ - ClO_4^- zugegeben, bis die gewählten B und H erreicht werden.

In diesem ersten Teil der Titrationsen ist $A = 0$ und deshalb $B = b$ und $H = h$. E_A° und E_B° konnten aus den E. M. K.-Messungen, die Werte von B und H und aus den Beziehungen (1) und (2) errechnet werden.

Im zweiten Teil der Titration wurden zwei verschiedene Lösungen von Cadmium(II)- und Oxalationen zugegeben, so daß B , H und die Ionenstärke konstant gehalten wurden, während A stufenweise bis zur beginnenden Bildung des Niederschlags zunahm. Aus B und H und den Messungen von b und h mit den Meßketten (A) und (B) kann man die Werte von η ($-\log h$) erhalten.

Experimenteller Teil

Reagentien und Analyse

Cadmium(II)-perchlorat. Es wurden zwei verschiedene Lösungen durch Lösen von CdO in einem kleinem Überschuß von HClO_4 hergestellt.

Die Verbindung CdO wurde auf zwei Wegen hergestellt:

1. CdO , für die erste Lösung benützt, wurde durch thermische Zersetzung von CdC_2O_4 gewonnen. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck p. a.) wurde 2mal aus HNO_3 ($\approx 0,01M$) umkristallisiert und daraus CdC_2O_4 durch Zugabe von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck p. a., 2mal aus Wasser umkristallisiert) ausgefällt.

Das erhaltene CdC_2O_4 zersetzte sich durch Erhitzen an der Luft bis 400°C . Das erhaltene Produkt wurde 5 Stdn. bei 800°C gehalten. Die quantitative Beziehung von CdC_2O_4 zu CdO stimmt mit dem ber. Wert innerhalb $\pm 0,2\%$ überein.

2. CdO , für die zweite Lösung benützt, wurde auf folgender Weise gewonnen. Mit $2M$ - H_2SO_4 geätzte Zinkstäbe (Merck p. a.) wurden in eine $1M$ - CdSO_4 -Lösung (*Riedel de Haën* p. a., umkristallisiert 2mal aus $\approx 0,01M$ - H_2SO_4) getaucht. Nach Spülung und Trocknen wurde das erhaltene Cd° in einem kleinen Pyrexkolben im Ölvak. destilliert, der durch mehrmaliges Spülen mit N_2 und Evakuieren luftfrei gemacht wurde. 3 Stdn. nach Erreichen des Endvakuums begann man mit der Erhitzung, und das Cadmium destillierte, wenn die Temperatur der Muffel etwa 600°C erreichte. Ein O_2 -Strom lief durch das erhaltene destillierte Metall eine Nacht lang bei 700 — 800°C , so daß Cd quantitativ in CdO überging (innerhalb $\pm 0,15\%$).

In den beiden so erhaltenen Lösungen von 1. und 2. waren Cl^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} und NO_3^- abwesend.

Die exper. Werte für η ($-\log h$), erhalten durch die Benützung beider Lösungen stimmen sehr gut innerhalb der Versuchsfehler überein.

Die gesamte Cd(II)-Konzentration in beiden Lösungen wurde nach *Winkler*⁶ als $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Die Resultate mehrerer Bestimmungen stimmten innerhalb $\pm 0,1\%$ überein. Der analyt. Überschuß von H^+ ($\approx 10^{-3}M$) wurde nach *Gran*⁷ bestimmt.

Natriumoxalat, *Natriumperchlorat* und *Perchlorsäure* waren wie in einer vorhergehenden Untersuchung⁸ bereitet und analysiert worden.

Cadmium-Amalgam (etwa 1% *w/w*) wurde in Titrationsgefäß aus gewogenem Hg und elektrolytischem Cd gewonnen.

Das elektrolytische Cd schied sich auf einer Pt-Elektrode (Kathodenpotential $-0,85$ V gegen eine 1*M*-Kalomel-Elektrode) aus der 1*M*- CdSO_4 (aus umkristallisiertem Salz) ab.

Alle Vorgänge, die die Cd-Amalgambereitung betrafen, wurden in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde wie in einer vorhergehenden Untersuchung gereinigt⁹.

Zur Vermeidung der Oxydation des Cd-Amalgams lief ein Strom von gereinigtem N_2 durch alle Meßlösungen während jeder Titration. Alle Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

Einzelheiten zu den E. M. K.-Messungen

Die Ketten (A) und (B) (vgl. *Forsling*, *Hietanen* und *Sillén*¹⁰) waren bei 25 °C thermostatiert. Die E. M. K. der Kette (A) wurde mit einem SEB PT/1 Potentiometer und jene der Kette (B) mit einem Radiometer PHM 4d durchgeführt. Die Bezugs elektrode Ag, AgCl war nach *Brown*¹¹ hergestellt, während die Glaselektrode vom Typ Beckman n. 40 498 war, welche gegen eine H_2 -Elektrode geeicht wurde.

Nach jeder Zugabe erreichte das Cd-Amalgam ein konstantes Potential in 15–30 Min., während das Glaselektrodenpotential in wenigen Min. konstant wurde.

Das Amalgampotential blieb 3 Stdn. innerhalb $\pm 0,03$ mV und eine Nacht innerhalb $\pm 0,1$ mV konstant. Die Differenz $E_A - E_A^\circ$ war innerhalb $\pm 0,1$ mV reproduzierbar, und jene von $E_B - E_B^\circ$ innerhalb $\pm 0,2$ mV. Die Titrationen wurden so lange fortgesetzt, bis E_A einen konstanten Wert 2 Stdn. erreichte. Lösungen der Endpunkte jeder Titration blieben wenigstens 15 Stdn., vom Ende der Titration an, klar, wenn sie in N_2 -Atmosphäre gehalten wurden.

Um die Realität der Gleichgewichte bestimmen zu können, wurden Rück-Titrationen in folgender Weise ausgeführt: eine Lösung mit der Zusammensetzung:

B *M* an Cd(II); H *M* an H^+ ; (1–2 $B-H$) *M* an Na^+ , 1,00*M* an ClO_4^- wurde den Endlösungen zweier Titrationen beigelegt (s. Tab.).

Aus der Tabelle und der Abbildung ersieht man, daß die Resultate der direkten Titrationen und der zwei Rück-Titrationen gut übereinstimmen.

Daten und Rechnungen

In Tab. 1 sind die experimentellen Werte von η ($-\log h$) gesammelt. Titrationen sind an $H = 0,025M$ und $B = (2,0; 1,0; 0,5) \times 10^{-3}M$ und an $H = 0,010M$ und $B = (1,0; 0,5) \times 10^{-3}M$ ausgeführt werden.

Tabelle 1

Experimentelle Daten	
	$H = 0,025M$
$B = 2,0 \times 10^{-3}M$	
Serie a:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,064 (1,910; 3,67)/0,096 (2,026; 3,44)/0,116 (2,092; 3,33)/0,138 (2,158; 3,22).
Serie b:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,023 (1,730; 4,19)/0,049 (1,859; 3,79)/0,080 (1,984; 3,52)/0,125 (2,111; 3,30); 0,149 (2,177; 3,19).
$B = 1,0 \times 10^{-3}M$	
Serie a:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,065 (1,920; 3,67)/0,096 (2,028; 3,44)/0,177 (2,094; 3,32)/0,139 (2,158; 3,22)/0,167 (2,233; 3,11).
Serie b:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,027 (1,763; 4,07)/0,064 (1,925; 3,63)/0,110 (2,087; 3,33)/0,177 (2,258; 3,08)/0,260 (2,429; 2,85)/0,309 (2,511; 2,75)/0,363 (2,593; 2,65)/0,422 (2,670; 2,50).
$B = 0,5 \times 10^{-3}M$	
Serie a:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,057 (1,852; 3,80)/0,073 (1,957; 3,57)/0,082 (2,018; 3,45)/0,095 (2,065; 3,37).
Serie b:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,049 (1,923; 3,64)/0,171 (2,265; 3,07)/0,261 (2,452; 2,82)/0,307 (2,537; 2,72)/0,365 (2,623; 2,62)/0,419 (2,696; 2,53)/0,471 (2,763; 2,46).
Serie c:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,020 (1,732; 4,18)/0,036 (1,812; 3,91)/0,064 (1,923; 3,64)/0,111 (2,092; 3,33)/0,176 (2,266; 3,06)/0,267 (2,452; 2,82)/0,325 (2,537; 2,72)/0,373 (2,621; 2,62).
	$H = 0,010M$
$B = 1,0 \times 10^{-3}M$	
Serie a:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,010 (2,069; 4,42)/0,022 (2,138; 4,07)/0,051 (2,283; 3,66)/0,074 (2,380; 3,47).
Serie b:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,059 (2,285; 3,63)/0,176 (2,640; 3,07)/0,247 (2,809; 2,85)/0,308 (2,895; 2,75)/0,358 (2,973; 2,66)/0,408 (3,041; 2,58)/0,453 (3,097; 2,52).
Serie c:	
$\eta (-\log h; -\log a):$	0,015 (2,063; 4,45)/0,038 (2,204; 3,85)/0,101 (2,457; 3,33)/0,132 (2,549; 3,19)/0,165 (2,640; 3,07)/0,207 (2,733; 2,94)/0,253 (2,819; 2,84)/0,301 (2,902; 2,74)/0,349 (2,973; 2,66).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Experimentelle Daten	
Serie d*:	
η ($-\log h$; $-\log a$):	0,309 (2,909; 2,76)/0,275 (2,851; 2,80)/0,177 (2,660; 3,04).
$B = 0,5 \times 10^{-3}M$	
Serie a:	
η ($-\log h$; $-\log a$):	0,025 (2,102; 4,22)/0,049 (2,222; 3,80)/0,122 (2,493; 3,28)/0,182 (2,650; 3,05)/0,256 (2,702; 2,86)/0,337 2,937; 2,70)/0,412 (3,047; 2,57).
Serie b:	
η ($-\log h$; $-\log a$):	0,054 (2,293; 3,63)/0,175 (2,670; 3,03)/0,268 (2,855; 2,80)/0,316 (2,939; 2,70)/0,365 (3,019; 2,61)/0,410 (3,086; 2,53).
Serie c*:	
η ($-\log h$; $-\log a$):	0,368 (3,024; 2,60)/0,333 (2,965; 2,67)/0,283 (2,851; 2,80)/0,202 (2,672; 3,02).

* Rück-Titrationen.

Es konnte keine Titration an $B > 2 \times 10^{-3}M$ ausgeführt werden, da sich CdC_2O_4 bei sehr niedrigem η niederschlägt.

In Abb. 1 ist die Funktion η bezüglich $-\log a$ für alle Punkte, die aus den analytischen und gemessenen Werten B , H , b , h erhalten wurden, dargestellt.

Zur Berechnung der jedem η -Wert entsprechenden a -Werte kann man für die totale Säurekonzentration H die folgende Gleichung aufstellen:

$$H = h + K_1 h a + 2 K_1 K_2 h^2 a \quad (4)$$

In der Gl. (4) ist die Hydrolyse von $Cd(II)$ vernachlässigt, was auf Grund der Resultate von *Biedermann* und *Ciavatta*¹² zulässig ist; weiterhin wird angenommen, daß in dieser Untersuchung keine gemischten Komplexe der Art $CdHL$ auftreten (s. unten). Tab. 1 enthält auch die aus der Gl. (4) errechneten a -Werte, mit den Werten von $K_1 = 3,72 \pm 0,17 \times 10^3$ und $K_1 K_2 = 4,35 \pm 0,55 \times 10^4$, die in einer früheren Untersuchung⁸ ermittelt wurden. Auf Grund der Fehlergrenze der Werte von K_1 und $K_1 K_2$ kann man errechnen, daß die Werte von $-\log a$ mit einer Unsicherheit von $\pm 0,02$ bekannt sind.

Alle experimentellen Daten sind in Abb. 1 verzeichnet. Daraus kann man gut ersehen, daß alle aus Titrationsen mit verschiedenem B und H erhaltene Punkte auf einer einzigen Kurve liegen. Man kann als Konsequenz daraus entnehmen, daß die Funktion η unabhängig von B und H ist, und weder gemischte Komplexe (wie $CdHL$), noch

polynucleare Komplexe (vom Typ Cd_nL) anwesend sind. Die Gl. (4) ist demnach gültig.

Demnach kann man für die totale Cadmium(II)-Konzentration B die folgende Gleichung aufstellen:

$$B = b + \beta_n b a^n \quad (5)$$

daraus ergibt sich weiter

$$\eta = \log(1 + \beta_n a^n) \quad (6)$$

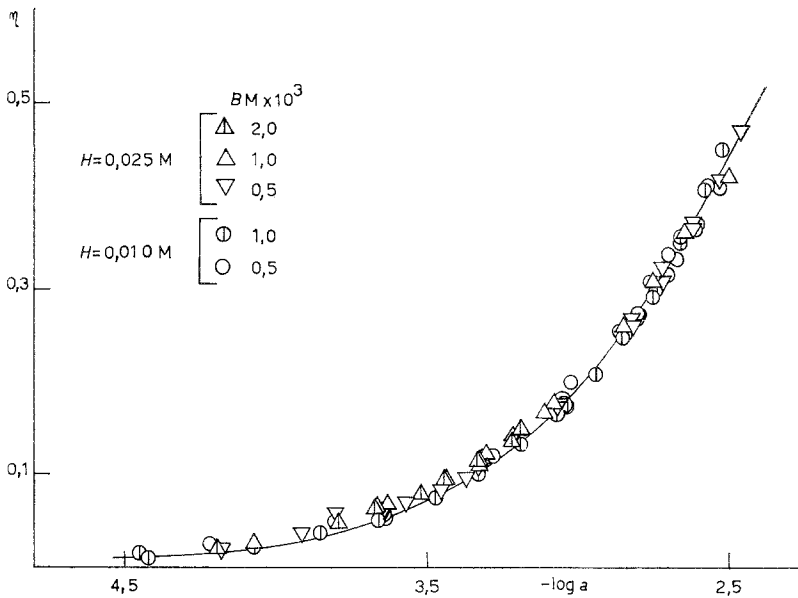


Abb. 1. $\eta [= \log(B/b)]$ gegen $-\log a$. Die Kurve ist die normalisierte in der Stellung der besten Übereinstimmung

Zur Erklärung der Daten $\eta(-\log a)$ und zur Auffindung der Werte der Konstanten wurden viele Hypothesen aufgestellt; die Daten konnten jedoch erklärt werden, indem man die einfachste Hypothese annahm und zwar, daß nur ein CdL -Komplex anwesend war. In diesem Fall geht die Gl. (5) in die folgende:

$$\eta = \log(1 + \beta_1 a) \quad (7)$$

über.

Um diese Hypothese bestätigen zu können, vergleicht man die Punkte von Abb. 1 mit einer theoretischen Kurve nach *Sillén*¹³:

$$y = \log(1 + u) \quad (8)$$

wobei $u = \beta_1 a$.

Alle Daten γ ($-\log a$) stimmen sehr gut mit der Kurve der Gl. (8) überein. Bei der besten Übereinstimmung liest man für den Wert $\log u = 0$ den $-\log a$ ab und erhält daraus $\log \beta_1 = 2,75 \pm 0,05$.

In Abb. 1 ist die theoretische Kurve der Gl. (8) über die Daten gezeichnet: die Übereinstimmung ist sehr gut.

Schluß

Vor der Bildung von festem CdC_2O_4 bildet sich unter den studierten experimentellen Bedingungen der Komplex CdC_2O_4 mit $\log \beta_1 = 2,75 \pm 0,05$. Es ist wichtig, die Stabilität des gefundenen Komplexes gegenüber dem entsprechenden Acetat-Komplex zu vergleichen.

*Gerding*¹⁴ bestimmte, unter den gleichen experimentellen Bedingungen, die für diese Arbeit benützt wurden, die Stabilitätskonstante von $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: $\log \beta_2 = 1,82$.

Daraus kann man annehmen, daß die Erhöhung der Stabilität

$$\log \beta_{1(\text{oxalat})} - \log \beta_{2(\text{acetat})} = 0,95$$

den Chelateffekt für die Bildung eines Chelatringes darstellt.

Diese Arbeit ist mit einem Beitrag des CNR, des italienischen Forschungsrats, durchgeführt worden.

Literatur

- ¹ *W. J. Clayton* und *W. C. Vorburg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2414 (1937).
- ² *D. L. McMasters*, *J. C. Di Raimondo*, *L. H. Jones*, *R. P. Lindley* und *E. W. Zeltmann*, *J. Phys. Chem.* **66**, 249 (1962).
- ³ *J. Stary*, *Anal. Chim. Acta* **28**, 132 (1963).
- ⁴ *H. E. Hellwege* und *G. K. Schweiter*, *J. inorg. nucl. Chem.* **27**, 99 (1965).
- ⁵ *G. Biedermann* und *L. G. Sillén*, *Arkiv Kem.* **5**, 425 (1953).
- ⁶ *L. W. Winkler*, *Z. Angew. Chem.* **34**, 466 (1921).
- ⁷ *G. Gran*, *Analyst* **77**, 661 (1952).
- ⁸ *E. Bottari* und *L. Ciavatta*, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 908 (1965).
- ⁹ *E. Bottari* und *A. Ruffolo*, *Mh. Chem.* **99**, 2383 (1968).
- ¹⁰ *W. Forsling*, *S. Hietanen* und *L. G. Sillén*, *Acta Chem. Scand.* **6**, 901 (1952).
- ¹¹ *A. S. Brown*, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 646 (1934).
- ¹² *G. Biedermann* und *L. Ciavatta*, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2221 (1962).
- ¹³ *L. G. Sillén*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 186 (1956).
- ¹⁴ *P. Gerding*, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1283 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. E. Bottari
Istituto di Chimica Analitica
Città Universitaria
I-00185 Roma
Italia