

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN VON
METALLOXIDEN, -HYDROXIDEN UND -HYDROXID-
SALZEN IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

SOLUBILITY CONSTANTS OF METAL OXIDES,
METAL HYDROXIDES AND METAL HYDROXIDE
SALTS IN AQUEOUS SOLUTION

SECTION OF ANALYTICAL CHEMISTRY
COMMISSION ON EQUILIBRIUM DATA*

SOLUBILITY CONSTANTS OF METAL
OXIDES, METAL HYDROXIDES AND
METAL HYDROXIDE SALTS IN
AQUEOUS SOLUTION

W. FEITKNECHT and P. SCHINDLER

Institute of Chemistry

University of Berne

* D. N. Hume, President (U.S.A.), J. Bjerrum (Denmark), D. Dyrssen (Sweden), H. Freiser (U.S.A.), J. C. Hindman (U.S.A.), A. E. Martell (U.S.A.), L. G. Sillén (Sweden), K. B. Yatsimirski (U.S.S.R.), W. Feitknecht (Switzerland), H. M. N. H. Irving (U.K.), I. Leden (Sweden), A. J. Ringbom (Finland), G. Schwarzenbach (Switzerland), T. Takahashi (Japan).

ABTEILUNG FÜR ANALYTISCHE CHEMIE
KOMMISSION FÜR GLEICHGEWICHTSDATEN*

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN VON
METALLOXIDEN, -HYDOXIDEN UND
-HYDROXIDSALZEN IN WÄSSERIGEN
LÖSUNGEN

W. FEITKNECHT und P. SCHINDLER

*Chemisches Institut
der Universität Bern*

* D. N. Hume, Präsident (U.S.A.), J. Bjerrum (Dänemark), D. Dyrssen (Schweden), H. Freiser (U.S.A.), J. C. Hindman (U.S.A.), A. E. Martell (U.S.A.), L. G. Sillén (Schweden), K. B. Yatsimirski (U.S.S.R.), W. Feitknecht (Schweiz), H. M. N. H. Irving (U.K.), I. Leden (Schweden), A. J. Ringbom (Finnland), G. Schwarzenbach (Schweiz), T. Takahashi (Japan).

CONTENTS—INHALT

	Page-Seite
Preface	130
Vorwort	131
1. Introduction	132
1. Einleitung	133
2. Principles of the determination of solubility constants of hydroxide precipitates	134
2. Die Grundlagen der Ermittlung der Löslichkeitskonstanten von Hydroxidfällungen	135
3. Choice and presentation of solubility constants	152
3. Auswahl und Wiedergabe der Löslichkeitskonstanten	153
4. Frequently used thermodynamic data	156
4. Häufig benutzte thermodynamische Daten	157
5. Special part	158
5. Spezieller Teil	159

PREFACE†

Some time ago Professor Feitknecht was invited to become a member of the Subcommittee on Solubility Data of the Commission on Physicochemical Data of Analytical Interest of the Analytical Section of I.U.P.A.C. in order to make a critical compilation of the literature on solubility data of hydroxides and oxides. A first report on the solubility data of a limited number of metal hydroxides was presented to the Commission in July 1953.

At the XIXth conference of I.U.P.A.C. (1957) the Commission for Equilibrium Data decided that a complete compilation of equilibrium data should be published, including solubility data of analytically important substances (in general with an inorganic cation).

Accordingly, a complete collection of data on solubility equilibria of the compounds mentioned was published in *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances*, compiled by Jannik Bjerrum, Gerold Schwarzenbach and Lars Gunnar Sillén under the auspices of the International Union of Pure and Applied Chemistry, *Part II: Inorganic Ligands, with Solubility Products of Inorganic Substances*, London (1958), referred to in the following as the "Tables".

There are few other compounds for which solubility data tend to vary so much as for hydroxides and oxides. Therefore, W. Feitknecht suggested that he complete his critical sifting of the data. The commission gladly accepted this offer.

With the help of P. Schindler the critical compilation of solubility data on oxides, hydroxides and hydroxide salts was completed. Since the literature is referred to exhaustively in the "Tables" we have refrained from citing all these sources again. We have only included those which, in our opinion, were suitable for finding the values required.

In the present compilation, as in the "Tables", the literature up to 1957 has been fully covered. We have also included, as far as possible, the literature since 1957. In this connection the manuscripts of the supplements to the "Tables", kindly supplied by Professor Sillén, have been very useful to us.

We are indebted to Messrs. A. Wytttenbach and K. Egger for their help in the preparatory work and to the "Schweizerischer Nationalfonds" and the "Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern", for their financial support.

† The German text constitutes the official version of this report.

VORWORT

W. Feitknecht ist seinerzeit eingeladen worden, der "Subcommission for Solubility Data" der "Commission on Physicochemical Data of Analytical Interest" der Analytischen Sektion der I.U.P.A.C. beizutreten, um die Literatur über die Löslichkeitsdaten der Hydroxide und Oxide kritisch zusammenzustellen. Ein erster Bericht über die Löslichkeitsdaten einer begrenzten Zahl von Metallhydroxiden ist im Juli 1953 der Kommission übergeben worden.

An der XIX Konferenz der I.U.P.A.C. (1957) wurde von der Kommission für Gleichgewichtsdaten beschlossen, es sei vorzuziehen, eine vollständige Compilation von Gleichgewichtsdaten herauszugeben, einschliesslich der Löslichkeitsdaten von schwerlöslichen Substanzen (im allgemeinen mit anorganischem Kation), deren Löslichkeit analytische Bedeutung hat.

Eine vollständige Sammlung der Daten der Löslichkeitsgleichgewichte der erwähnten Verbindungen ist dementsprechend in den *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances, compiled by Jannik Bjerrum, Gerold Schwarzenbach, and Lars Gunnar Sillén, under the auspices of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Part II: Inorganic Ligands, with Solubility Products of Inorganic Substances, London (1958)* (im folgenden als "Tabellen" bezeichnet) aufgenommen worden.

Wohl für keine anderen Verbindungen schwanken in vielen Fällen die Angaben über die Löslichkeit so stark wie bei den Hydroxiden und Oxiden. W. Feitknecht hat deshalb vorgeschlagen, seine angefangene kritische Sichtung des Materials fortzusetzen und abzuschliessen. Die Kommission hat diesen Vorschlag sehr begrüsst.

Unter Mithilfe von P. Schindler konnte die kritische Sammlung der Löslichkeitsdaten der Oxide, Hydroxide und Hydroxidsalze zum Abschluss gebracht werden. Da die Literatur in den "Tabellen" vollständig zusammengestellt ist, haben wir darauf verzichtet, nochmals sämtliche Arbeiten zu zitieren. Nur die Arbeiten wurden aufgeführt, die nach unseren Kriterien zur Ermittlung der ausgewählten Werte geeignet schienen.

Wie in den "Tabellen", ist auch in der vorliegenden Sammlung die Literatur bis 1957 vollständig berücksichtigt. Ferner haben wir die Arbeiten ab 1957 soweit wie möglich aufgenommen, wobei uns die als Manuskript vervielfältigten Nachträge zu den "Tabellen" (die uns von Professor Sillén freundlichlicherweise zugestellt wurden) grosse Dienste leisteten.

Bei den vorbereitenden Arbeiten erfreuten wir uns der Mithilfe von A. Wyttenbach und K. Egger und der finanziellen Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds und die Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern.

1. INTRODUCTION

The formation of sparingly soluble precipitates differs in many respects from the formation of complex ions in solution. In the latter case, equilibrium between the central atom and the ligand is established more-or-less rapidly and the composition of the complexes as well as the equilibrium constants can be readily calculated from the measured data, except for complicated cases, *e.g.* the hydrolysis of some metal ions having a valency of three or higher.

The formation of sparingly soluble precipitates is a more complex process. The composition and properties of the solids formed are greatly dependent on conditions such as: concentration of the solution, precipitation rate, temperature, duration of aging, *etc.* Depending on these conditions, compounds differing in composition, different modifications of the same compound or different active forms of one and the same modification may be obtained. To judge the meaning of the equilibrium constants calculated, it is essential to know from X-ray measurements or, in some cases, electron microscope investigations, the kind of precipitate formed under the conditions concerned. This holds especially for hydroxide precipitates.

Only in rare cases have precipitates whose solubility products have been determined, also been indentified by X-ray analysis. Yet, from the information on the experimental conditions and from what is known about the mechanism of precipitation, it is in many cases possible to judge the state of the solid formed.

In the following section the various mechanisms of precipitation of metal salt solutions by hydroxide ions and the various types of precipitate that may be formed will be discussed, as well as the changes they may undergo on aging. Such considerations will form the basis for judging the meaning of the equilibrium constants obtained by the various methods.

1. EINLEITUNG

Die Bildung schwerlöslicher Niederschläge weist gegenüber der Bildung komplexer Ionen in Lösung mancherlei Unterschiede auf. Im letzteren Falle stellt sich zwischen Zentralatom und Ligand mehr oder weniger rasch Gleichgewicht ein, und aus den gemessenen Grössen können, abgesehen von komplizierten Fällen, wie z.B. der Hydrolyse von einigen 3- und mehrwertigen Metallionen, die Zusammensetzung der Komplexe und die Gleichgewichtskonstanten rechnerisch ohne Schwierigkeiten ermittelt werden.

Die Entstehung schwerlöslicher Niederschläge ist ein viel komplexerer Vorgang. Zusammensetzung und Eigenschaften der gebildeten Festkörper hängen sehr stark von den äussern Bedingungen ab, wie Konzentration der Lösung, Fällungsgeschwindigkeit, Temperatur, Dauer der Alterung usw. Dies hängt damit zusammen, dass je nach diesen Bedingungen u.U. verschieden zusammengesetzte Verbindungen, verschiedene Modifikationen ein und derselben Verbindung, oder schliesslich verschieden aktive Formen ein und derselben Modifikation entstehen. Um die Bedeutung der aus den Messdaten berechneten Gleichgewichtskonstanten zu beurteilen, ist es unerlässlich, dass auf Grund röntgenographischer, u.U. auch elektronenmikroskopischer Untersuchungen festgestellt wird, welcher Art der vorliegende Bodenkörper ist, der sich unter den gegebenen äussern Bedingungen bildet. Das Gesagte gilt ganz besonders für Hydroxidfällungen.

Nur in den seltensten Fällen sind die Niederschläge, deren Löslichkeitsprodukte bestimmt wurden, auch röntgenographisch identifiziert worden. Doch lässt sich häufig auf Grund der Angaben über die Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der Kenntnisse über den Mechanismus der Niederschlagsbildung der Zustand des Bodenkörpers beurteilen.

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Mechanismen der Fällung von Metallsalzlösungen durch Hydroxidionen und die verschiedenen Niederschlagsformen, die sich dabei bilden können, besprochen, sowie die Veränderungen, die sie beim Altern erleiden können. Daraus ergeben sich die Grundlagen zur Beurteilung der Bedeutung der nach verschiedenen Verfahren berechneten Gleichgewichtskonstanten.

2. PRINCIPLES OF THE DETERMINATION OF SOLUBILITY CONSTANTS OF HYDROXIDE PRECIPITATES¹

2.1. PRECIPITATION AND DISSOLUTION

Let us first consider the case that there exists only one modification of a certain crystalline hydroxide or oxide. If a sufficient amount of hydroxide ions is added rapidly *i.e.* from a strongly supersaturated solution, a very fine crystalline precipitate is formed with disordered lattice, *i.e.* an active form of the compound $\text{Me}(\text{OH})_z$ (active) or $\text{MeO}_{z/2}$ (active). Between this active hydroxide or oxide and the solution a metastable equilibrium is established which changes more-or-less rapidly and approaches the limiting value for the inactive form as larger and ordered crystals are formed upon aging. Measurements on freshly formed precipitates give solubility products of the active forms, which are invariably higher than the value for the inactive form. Between the limiting values of the active and inactive form, all values of the solubility product are possible. As a result of the strong dependency of the activity on the precipitation conditions, different values of the solubility products can be obtained for precipitates formed under apparently the same conditions.

In the case of slight supersaturation of metal salt solutions with hydroxide ions, nucleation and nuclear growth are often slow. Consequently, an inactive form of the solid may settle out from the beginning and equilibrium be established only gradually. Under such conditions short-term measurements do not give reliable results.

Often, when hydroxide ions are added to a metal salt solution, hydroxide salts are first formed in an active state. If less than an equivalent amount of alkali is added, the active forms pass into the inactive ones upon aging. This process may take place *via* several intermediate stages (*cf.* for instance, the incomplete precipitation² of CdCl_2). In the presence of anions forming hydroxide salts of considerable stability, precipitation occurs at a lower pH than with anions showing little tendency to form hydroxide salts.

If alkali is added to a metal salt solution beyond the equivalence point, the hydroxide salts initially formed are converted into hydroxide. In some cases this process occurs only at high concentrations of hydroxide ions.

Hydroxides often occur in amorphous and several crystalline modifications. The tendency to form amorphous precipitates increases with the valency of the metal ion. Amorphous precipitates may also show different activities.

During aging, primarily formed amorphous precipitates or active forms.

2. DIE GRUNDLAGEN DER ERMITTLUNG DER LÖSLICHKEITSKONSTANTEN VON HYDROXID-FÄLLUNGEN¹

2.1. FÄLLUNG UND AUFLÖSUNG

Wir betrachten zuerst den Fall, dass nur eine Modifikation eines kristallinen Hydroxids oder Oxids existiert. Bei rascher Zufuhr einer genügenden Menge von Hydroxidionen, d.h. bei starker Übersättigung, fällt ein sehr feinkristalliner Niederschlag aus mit fehlgeordnetem Gitter, d.h. eine aktive Form dieser Verbindung $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{akt.})$ oder $\text{MeO}_{z/2}(\text{akt.})$. Zwischen diesem aktiven Hydroxid oder Oxid und der Lösung stellt sich ein metastabiles Gleichgewicht ein, das sich mehr oder weniger rasch ändert und sich dem Grenzwert für die inaktive Form nähert in dem Masse, wie sich bei der Alterung grössere geordnete Kristalle bilden. Die Aktivität des Bodenkörpers hängt empfindlich von den Fällungsbedingungen ab. Die Messungen an frischen Fällungen ergeben Löslichkeitsprodukte der aktiven Formen; sie sind stets grösser als der Wert für die inaktive Form. Zwischen aktivster und inaktivster Form können alle Werte auftreten. Infolge der starken Abhängigkeit der Aktivität von den Fällungsbedingungen schwanken häufig auch die für scheinbar gleich hergestellte Niederschläge erhaltenen Werte.

Bei schwacher Übersättigung, z.B. wenn zu verdünnten Metallsalzlösungen nur geringe Mengen Hydroxidionen zugefügt werden, ist u.U. die Keimbildung und das Keimwachstum langsam, und es kann sich von vornherein eine inaktive Form des Bodenkörpers ausscheiden, das Gleichgewicht sich aber nur allmählich einstellen. Bei kurzfristiger Messung werden unter diesen Bedingungen keine zuverlässigen Werte erhalten.

Häufig entstehen beim Versetzen einer Metallsalzlösung mit Hydroxidionen zuerst Hydroxidsalze, und zwar zunächst auch in aktiver Form. Wird weniger als die äquivalente Menge Lauge zugesetzt, so gehen beim Altern die aktiven ebenfalls in inaktive Formen über. Dabei kann der Vorgang u.U. über verschiedene Zwischenstufen erfolgen (vgl. z.B. die unvollständige Fällung² von CdCl_2). Bei Gegenwart von Anionen, die Hydroxidsalze beträchtlicher Stabilität bilden, tritt eine Fällung bei niedrigerem pH auf, als bei Anionen, die wenig zur Bildung von Hydroxidsalzen neigen.

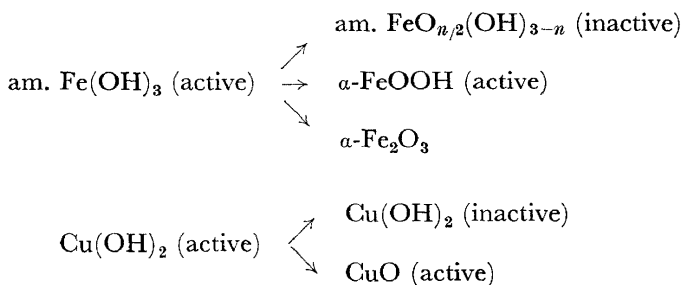
Wird die Metallsalzlösung bis über den Äquivalenzpunkt mit Lauge versetzt, so wandeln sich die zuerst gebildeten Hydroxidsalze in Hydroxid um. Dieser Vorgang verläuft u.U. erst bei höherer Hydroxidionenkonzentration.

Viele Hydroxide treten in mehreren Modifikationen auf, häufig in einer amorphen und mehreren kristallinen. Die Tendenz zur Bildung amorpher Niederschläge nimmt mit steigender Wertigkeit der Metallionen zu. Auch amorphe Niederschläge können verschieden aktiv sein.

Primär gebildete amorphe Niederschläge oder aktive Formen kristalliner

of unstable crystalline modifications may undergo two kinds of changes. Either the active form of the unstable modification becomes inactive, or a more stable modification is formed. With amorphous compounds deactivation may be accompanied by condensation (*e.g.* $\text{Fe}(\text{OH})_3$). If the metal oxide is more stable than the primarily precipitated hydroxide, dehydration may occur. When several of the processes mentioned take place together, non-homogeneous solids are formed upon aging.

Examples :



The solubility product measured in such cases invariably refers to the most active component.

Aging is strongly accelerated when the temperature is increased. At higher temperatures, however, the equilibrium conditions are different and even upon slow cooling to the standard temperature, the corresponding stable equilibrium may not be re-established.

From these facts it follows that determination of the solubility product should be accompanied by an identification of the solid. If crystalline phases only are present, this identification can be done by X-ray analysis. Through this method conclusions can be drawn as to the activity of the precipitate from the broadening of the lines. Amorphous components present, together with crystalline ones, can often be determined by electron microscope investigation.

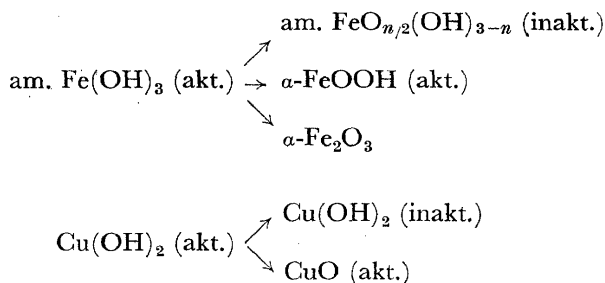
Only in a few cases were the above requirements met. It is often possible, from the conditions under which the solubility product was determined, to make deductions as to the form of the precipitate. Occasionally the solubility product is determined after the precipitate has been partly dissolved. It should then be borne in mind that in the case of non-homogeneous solids the more active components are dissolved more rapidly. The solubility measured may thus depend on the amount of remaining solid (Precipitate rule).

From measurements during precipitation and aging of precipitates as well as from those during dissolution in acids or bases, it appears that the rate at which stable equilibrium is attained differs for each particular case and is not directly related to the magnitude of the solubility product. For instance, Cu_2O and Ti_2O_3 having a very low solubility, establish equilibrium rather

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

instabiler Modifikationen können beim Altern zweierlei Veränderungen erfahren; die aktive Form der instabilen Modifikation wird inaktiv, oder es bildet sich eine stabilere Modifikation. Bei amorphen Verbindungen ist die Desaktivierung u.U. mit einer Kondensation unter Wasseraustritt verbunden (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ist das Metalloxid stabiler als das primär ausgefallene Hydroxid, so kann auch Dehydratisierung eintreten. Verlaufen mehrere der erwähnten Vorgänge nebeneinander, so treten beim Altern uneinheitliche Bodenkörper auf.

Beispiele :



Das in solchen Fällen gemessene Löslichkeitsprodukt bezieht sich immer auf die aktivste Komponente.

Die Alterung wird durch Steigerung der Temperatur stark beschleunigt. Die Gleichgewichtsbedingungen liegen aber bei der erhöhten Temperatur anders, u.U. stellt sich auch bei langsamem Abkühlen auf die Standardtemperatur nicht mehr das bei dieser stabile Gleichgewicht ein.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich, dass parallel zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eine Identifizierung des Bodenkörpers gehen sollte. Sofern nur kristalline Phasen vorliegen, kann dies röntgenographisch geschehen. Die Methode gestattet, aus der Linienverbreiterung auch Aussagen über die Aktivität des Bodenkörpers zu machen. Amorphe Bestandteile können neben kristallinen häufig elektronenmikroskopisch festgestellt werden.

Nur in seltenen Fällen wurde obige Forderung erfüllt. Häufig lässt sich aus den Angaben der Versuchsbedingungen, bei denen die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes erfolgte, abschätzen, in welcher Form der Bodenkörper vorlag. Gelegentlich wird das Löslichkeitsprodukt nach teilweisem Auflösen der festen Verbindung bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass, falls inhomogene Bodenkörper vorliegen, die aktiveren Bestandteile rascher herausgelöst werden. Die gemessene Löslichkeit hängt deshalb u.U. von der Menge des verwendeten Bodenkörpers ab (Bodenkörperregel).

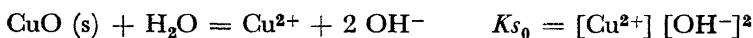
Sowohl bei den Messungen durch Fällung und Alterung von Niederschlägen, wie durch Wiederauflösen in Säuren oder Basen ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Einstellung des stabilen Gleichgewichtes individuell sehr verschieden ist und nicht direkt mit der Grösse des Löslichkeitsproduktes zusammenhängt. So stellt sich das Gleichgewicht z.B. bei Cu_2O und Ti_2O_3 trotz sehr kleiner Löslichkeit ziemlich rasch ein, während z.B. beim Fäll-

rapidly, whereas in the precipitation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ the stable state cannot be attained at room temperature.

2.2. THE SOLUBILITY CONSTANTS K_s

2.2.1. Definitions

The formulation of solubility constants does not depend on whether the precipitate is a hydroxide $\text{Me}(\text{OH})_z$, an oxide-hydroxide $\text{MeO}_{n/2}\text{OH}_{(z-n)}$ or an oxide $\text{MeO}_{z/2}$, since the water participating in the dissolving process is not accounted for in the equilibrium constant:



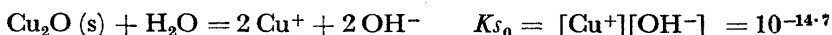
In the following equations [X] stands for the concentration of the substance X in mole litre⁻¹. In quoting literature data no distinction has been made between values expressed in M (mole litre⁻¹) and those in m (mole kg⁻¹).

The nature of the medium to which the indicated solubility constants refer has been stated in the same way as in the "Tables".

(i) *Solid hydroxide (oxide-hydroxide or oxide) in equilibrium with free (hydrated) ions*



Examples :



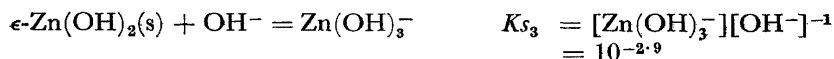
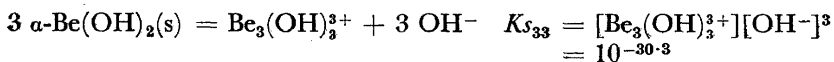
(ii) *Solid hydroxide in equilibrium with Me_mOH_n complexes*



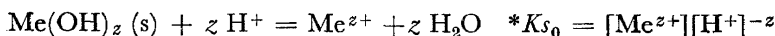
$$K_{s_{nm}} = [\text{Me}_m\text{OH}_n^{(zm-n)+}][\text{OH}^-]^{(zm-n)}$$

In this case OH^- may appear on the right-hand or on the left-hand side of the equation, depending on whether $(zm-n)$ is positive or negative.

Examples :



(iii) *Solid hydroxide in equilibrium with hydrogen ions and free (hydrated) metal ions*



LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ der stabile Zustand bei Zimmertemperatur nicht erreicht werden kann.

2.2. DIE LÖSLICHKEITSKONSTANTEN K_S

2.2.1. Definitionen

Die Formulierung der Löslichkeitskonstanten ist unabhängig davon, ob als Bodenkörper ein Hydroxid $\text{Me}(\text{OH})_z$, ein Oxid-hydroxid $\text{MeO}_{n/2}\text{OH}_{(z-n)}$ oder ein Oxid $\text{MeO}_{z/2}$ vorliegt, da das an der Auflösungsreaktion beteiligte Wasser nicht in die Gleichgewichtskonstante eingeht



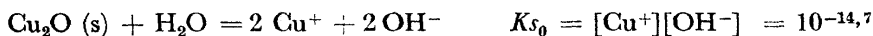
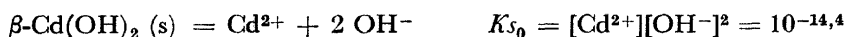
In den folgenden Gleichungen bedeutet $[\text{X}] =$ Konzentration des Stoffes X in Mol. Liter $^{-1}$, wobei in der Wiedergabe der zitierten Werte zwischen Angaben in μ (mol. Liter $^{-1}$) und m (Mol. Kg $^{-1}$) nicht unterschieden wurde.

Die Natur des Mediums, auf die sich die angegebenen Löslichkeitskonstanten beziehen, ist in ähnlicher Weise angegeben wie in den "Tabellen".

(i) *Das feste Hydroxid (resp. Oxid-hydroxid oder Oxid) im Gleichgewicht mit den freien (hydratisierten) Ionen*



Beispiele:



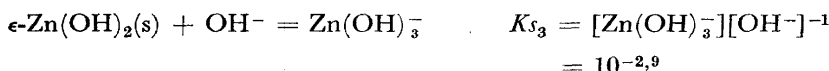
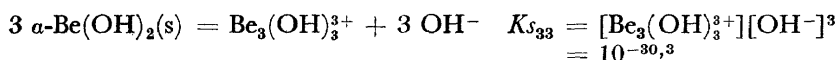
(ii) *Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Komplexen Me_mOH_n*



$$K_{S_{nm}} = [\text{Me}_m\text{OH}_n^{(zm-n)+}][\text{OH}^-]^{(zm-n)}$$

OH^- kann dabei auf der rechten oder linken Seite der Gleichung erscheinen je nachdem ob $(zm-n)$ positiv oder negativ ist.

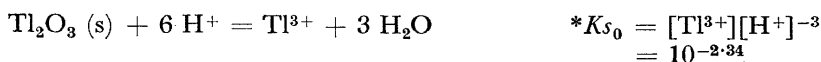
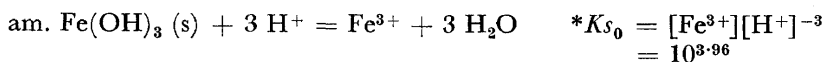
Beispiele:



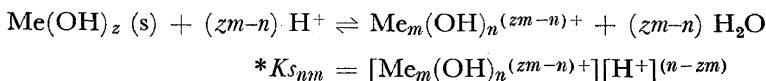
(iii) *Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Wasserstoffionen und freien (hydratisierten) Metallionen*



Examples :

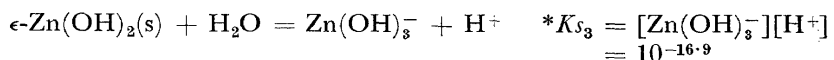
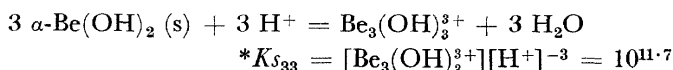


(iv) Solid hydroxide in equilibrium with hydrogen ions and $\text{Me}_m(\text{OH})_n$ complexes



In this case H^+ may appear on the left-hand or on the right-hand side of the equation, depending on whether the expression $(zm-n)$ is positive or negative.

Examples :

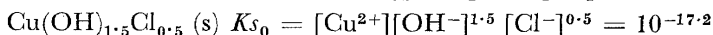
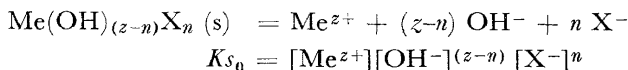


(v) Hydroxide salts in equilibrium with free (hydrated) ions

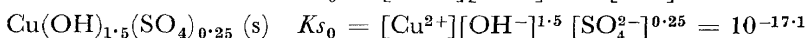
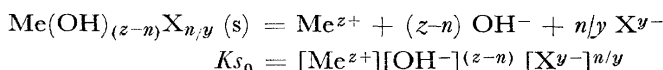
For the hydroxide salts we have restricted ourselves to the formulation of equilibria between the solid and the free ions. In order to obtain values for the solubility constants comparable to those of the hydroxides the formula has been derived for one metal atom. The indices of the anions are, therefore, often fractions.

Examples :

Anion monovalent:



Anion y -valent:

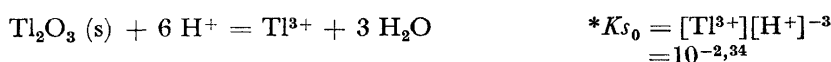
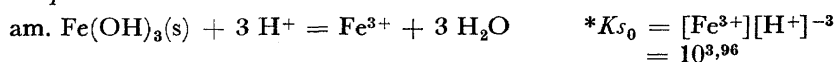


2.2.2. Experimental determination of the solubility constants

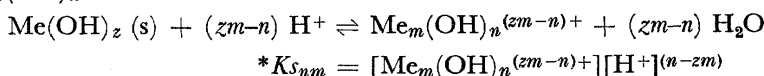
When testing the experimental basis of the papers quoted, we were faced with the following difficulties. First, some of the literature was

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

Beispiele:

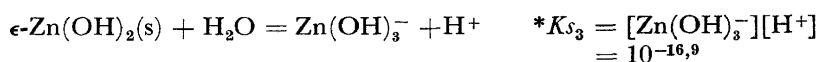
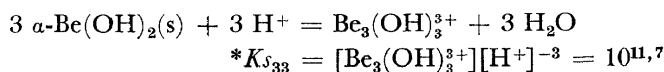


(iv) *Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Wasserstoffionen und Komplexen*
 $\text{Me}_m(\text{OH})_n$



H^+ kann dabei auf der linken oder rechten Seite der Gleichung stehen, je nachdem der Ausdruck $(zm-n)$ positiv oder negativ ist.

Beispiele:



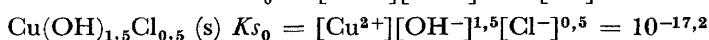
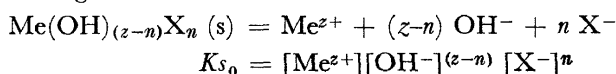
(v) *Hydroxidsalze im Gleichgewicht mit den freien (hydratisierten) Ionen*

Bei den Hydroxidsalzen begnügten wir uns mit der Formulierung der Gleichgewichte zwischen dem Bodenkörper und den freien Ionen. Um nicht zu kleine Werte für die Konstante zu erhalten, wird die Formel auf ein Metallatom bezogen.

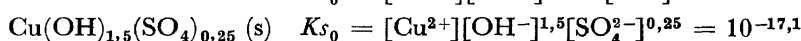
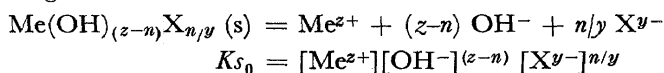
Dadurch werden die Indices der Anionen häufig gebrochene Zahlen. Die K_s -Werte der Hydroxidsalze werden damit vergleichbar mit denjenigen der Hydroxide.

Beispiele:

Anion 1-wertig:



Anion y -wertig:



2.2.2. Experimentelle Bestimmung der Löslichkeitskonstanten

Bei der Prüfung der experimentellen Grundlagen der referierten Arbeiten stießen wir vor allem auf folgende Schwierigkeiten. Zunächst waren

accessible only in abstract form. Other publications gave an inadequate description of the experiments carried out. More than once no clear distinction was made between actual experimental results and tacit assumptions. We have made an effort to find out for each particular investigation what exactly was measured and whether any unpermissible assumptions had been made in the interpretation. In the following paragraphs we shall discuss, where appropriate, the most important values used in the determination of the solubility constants and their interpretation.

(1) *Determination of K_{s_0} and $*K_{s_0}$*

(i) *From conductivity measurements*

Experimental data

κ = conductivity of the saturated solution

κ_w = conductivity of the pure solvent

Interpretation

Many of the earlier investigations have produced K_{s_0} values that are too high by several orders of magnitude since the influence of impurities (CO_2) was not sufficiently accounted for. Correct interpretations show that the conductivity method gives good results if:

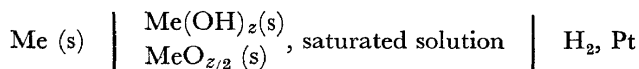
- (a) K_{s_0} is sufficiently large;
- (b) the presence of charged hydroxide complexes may be neglected.

Thus, Biedermann and Sillén³ have shown that the K_{s_0} -values for Ag_2O obtained by conductivity measurements^{4, 5} are in full agreement with the values obtained by other reliable methods. On the other hand, for the example⁶ of $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ conductivity measurements⁷ yield a somewhat high K_{s_0} -value since the concentration of the CdOH^+ ions cannot be neglected.

(ii) *e.m.f. Measurements*

Experimental data

(a) e.m.f. of cells of the type



or suitable combinations of auxiliary cells.

Interpretation

The e.m.f. of the cell gives ΔG_1 . In addition, the normal potential of the metal electrode and the ionic product of the water in the medium concerned are required.

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

einige Arbeiten nur als Referate zugänglich. In anderen Veröffentlichungen waren die durchgeführten Experimente mangelhaft beschrieben. Öfters wurde zwischen effektiven Messergebnissen und stillschweigenden Voraussetzungen nicht deutlich unterschieden. Wir haben uns bemüht, aus jeder Arbeit herauszufinden, was eigentlich gemessen wurde, und ob bei der Interpretation nicht unzulässige Voraussetzungen miteinbezogen wurden. Im folgenden möchten wir die wichtigsten zur Ermittlung der Löslichkeitskonstanten verwendeten Messgrößen und deren Interpretation, soweit sie zu Bemerkungen Anlass gibt, besprechen.

(I) Ermittlung von K_{S_0} und $*K_{S_0}$

(i) Aus Leitfähigkeitsmessungen

Experimentelle Daten

κ = Leitfähigkeit der gesättigten Lösung

κ_w = Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels

Interpretation

Viele der älteren Arbeiten liefern Zahlen, die um mehrere Größenordnungen zu hoch sind, weil der Einfluss von Verunreinigungen (CO_2) ungenügend berücksichtigt wurde. Korrekt interpretierte Ergebnisse zeigen, dass die Methode gute Ergebnisse liefert, falls

(a) K_{S_0} genügend gross ist;

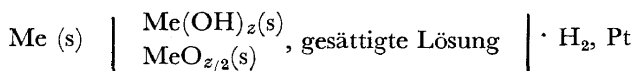
(b) die Anwesenheit von geladenen Hydroxokomplexen vernachlässigt werden kann.

So haben Biedermann und Sillén³ nachgewiesen, dass die für Ag_2O aus Leitfähigkeitsmessungen^{4,5} gewonnenen K_{S_0} -Werte mit den nach anderen zuverlässigen Methoden ermittelten Zahlen sehr genau übereinstimmen. Andererseits kann am Beispiel des $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ gezeigt werden⁶, dass die Leitfähigkeitsmessung⁷ einen etwas zu grossen K_{S_0} -Wert ergibt, weil unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Konzentration der CdOH^+ -Ionen nicht vernachlässigt werden kann.

(ii) EMK-Messungen

Experimentelle Daten

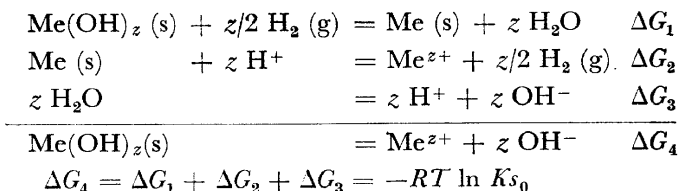
(a) EMK von Ketten der Art



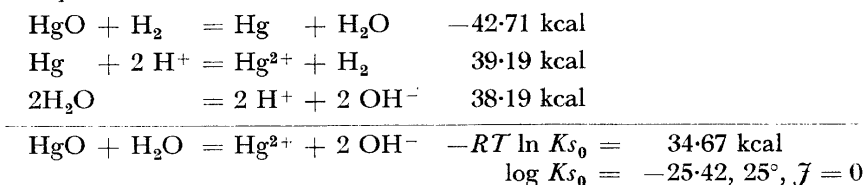
oder geeignete Kombination von Hilfsketten.

Interpretation

Die EMK der Kette ergibt ΔG_1 . Zusätzlich wird das Normalpotential der Metallelektrode und das Ionenprodukt des Wassers im gegebenen Ionenmedium benötigt.



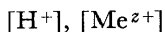
Example :



In the few cases where such reversible electrodes of the second type exist, very reliable values are usually obtained. The interpretation of these values becomes uncertain when the solid phase can occur in several modifications. Thus, Maier, Parks and Anderson⁸ determined the solubility product of inactive ZnO with the aid of the cell Zn | ZnO | NaOH | HgO | Hg. However, the K_{s_0} -value found appears high; probably because it relates to the active ZnO formed at the surface of the zinc electrode.

(b) pH-measurements in combination with the e.m.f. of a redox electrode.

Experimental data



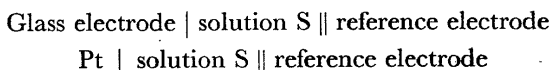
Interpretation

In cells with transference the diffusion potentials occurring must be considered, a fact which in many cases leads to some uncertainty. Further, for e.m.f. measurements in solutions with finely dispersed precipitates, a suspension effect may have to be taken into account⁹⁻¹².

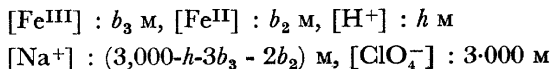
Example :

* K_{s_0} of amorphous Fe(OH)_3 (ref. 13)

The e.m.f. of the following cells was measured:

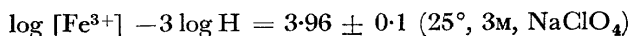


The solutions S were found to have the following composition:

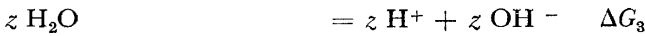
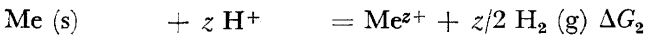
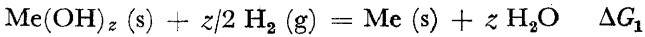


all were saturated with amorphous Fe(OH)_3 .

The various data can be expressed by the equation:

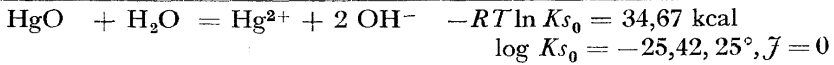
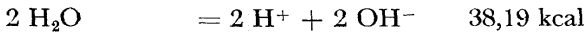
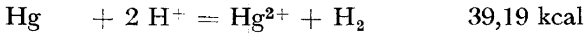
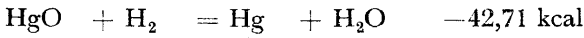


LÖSLICHKEITSKONSTANTEN



$$\Delta G_4 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -RT \ln K_{s_0}$$

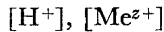
Beispiel:



In den wenigen Fällen, in denen solche reversiblen Elektroden zweiter Art existieren, geben sie meist sehr zuverlässige Werte. Die Interpretation wird unsicher, wenn die feste Phase in mehreren Modifikationen auftreten kann. So bestimmten Maier, Parks und Anderson⁸ das Löslichkeitsprodukt von inaktiven ZnO mit Hilfe der Kette $\text{Zn}|\text{ZnO}|\text{NaOH}|\text{HgO}|\text{Hg}$. Der gefundene K_{s_0} -Wert erscheint aber zu gross, weil er vermutlich dem an der Oberfläche der Zinkelektrode entstandenen aktiven ZnO entspricht.

(b) pH-Messung in Kombination mit der e.m.f. einer Redoxelektrode.

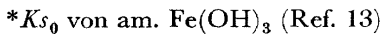
Experimentelle Daten:



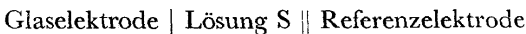
Interpretation

In Ketten mit Überführung müssen die auftretenden Diffusionspotentiale berücksichtigt werden, was in vielen Fällen zu einer gewissen Unsicherheit führt. Ferner ist bei EMK-Messungen in Lösungen mit feindispersen Bodenkörper u.U. mit dem Auftreten eines Suspensionseffektes zu rechnen⁹⁻¹².

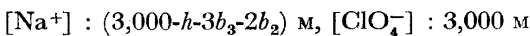
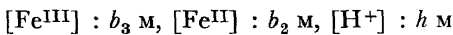
Beispiel:



Gemessen wurde die e.m.f. der Ketten:



Die Lösungen S wiesen folgende Zusammensetzung auf:



und waren gesättigt an amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Sämtliche Daten könnten durch die Gleichung:

$$\log [\text{Fe}^{3+}] - 3 \log \text{H} = 3,96 \pm 0,1 \quad (25^\circ, 3\text{M}, \text{NaClO}_4)$$

wiedergegeben werden.

*(iii) pH-Measurements combined with analytical data**Experimental data*

$$\text{pH, } [\text{Me}]_{\text{tot.}}$$

The data mentioned can be obtained by various methods. A method often used is the continuous titration of metal salt solutions with alkali, in which $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ is usually not experimentally determined but calculated on the assumption that addition of alkali forms exclusively stoichiometrically composed oxide or hydroxide. For the calculation of the solubility constant both the flat¹⁴ and the steep part¹⁵ of the titration curve can be used. The continuous-titration method yields K_{s_0} values only for active precipitates. For the determination of solubility constants of aged products, a "point-by-point" titration is more suitable¹⁶.

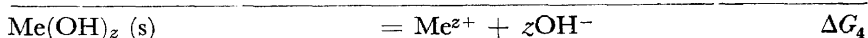
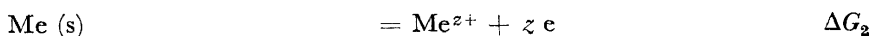
Many investigators tried to find the solution equilibria not by precipitation, but by dissolution of the solid phase. In this method $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ is determined analytically, along with the pH-value of the saturated solution¹⁷.

Interpretation

The interpretation most widely used is $[\text{Me}^{z+}] = [\text{Me}]_{\text{tot.}}$. This assumption is not always correct since some of the dissolved metal hydroxides may be present in the form of complexes formed by hydrolysis of the metal ions or by reaction with other anions present in the medium. The presence of hydroxo complexes can be neglected to a first approximation in the case of oxides and hydroxides of mono- and divalent metals and of the rare earth metals. For oxides and hydroxides of tri- and multivalent metals the calculation of K_{s_0} often yields doubtful results, since the corresponding ions form stable complexes with numerous ligands. For instance, pH-measurements of partly precipitated TiCl_3 solutions gave¹³ a value of $\log K_{s_0} = -34.2$. This high value can be ascribed to the fact that the dissolved Ti^{III} must have been present mainly in the form of chloro complexes. Measurements in ClO_4^- -containing solutions of constant ion concentration gave¹⁸ $\log K_{s_0} = -45.0$. The correctness of the interpretation used can always be checked by investigating whether the K_{s_0} -values remain constant over a large pH-range.

*(iv) Calculation from thermodynamic data**Experimental data*

Free enthalpy of formation of $\text{Me}(\text{OH})_z$ or $\text{MeO}_{z/2}$, Me^{z+} , OH^- and H_2O .

Interpretation

$$\Delta G_4 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -RT \ln K_{s_0}$$

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

(iii) *pH-Messung in Kombination mit analytischen Daten* *Experimentelle Daten*

$$\text{pH}, [\text{Me}]_{\text{tot.}}$$

Die genannten Daten werden nach verschiedenen Methoden gewonnen. Oft angetroffen wird die kontinuierliche Titration von Metallsalzlösungen mit Lauge, wobei $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ meist nicht experimentell bestimmt, sondern unter der Annahme, dass beim Zufügen der Lauge ausschliesslich stöchiometrisch zusammengesetztes Oxid oder Hydroxid gebildet wird, berechnet. Zur Berechnung der Löslichkeitskonstante kann sowohl das flache¹⁴ als auch das steile Stück¹⁵ der Titrationskurve ausgewertet werden. Die Methode der kontinuierlichen Titration liefert ausschliesslich Werte für aktive Niederschläge. Zur Ermittlung der Löslichkeitskonstanten gealterter Produkte eignet sich die punktweise Titration¹⁶.

In vielen Arbeiten wurden die Lösungsgleichgewichte nicht durch Fällen, sondern durch Auflösen der festen Phase angestrebt. $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ wird analytisch ermittelt und gleichzeitig der pH-Wert der gesättigten Lösung bestimmt¹⁷

Interpretation

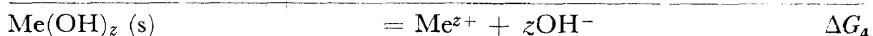
Die am häufigsten angetroffene Interpretation ist $[\text{Me}^{z+}] = [\text{Me}]_{\text{tot.}}$. Diese Annahme ist nicht immer korrekt, da ein Teil des gelösten Metallhydroxids in Form von Komplexen vorliegen kann, die durch die Hydrolyse der Metallionen oder durch Reaktion mit andern Anionen des Mediums entstehen. Die Anwesenheit von Hydroxokomplexen kann bei Oxiden und Hydroxiden der 1- und 2-wertigen Metalle und der Metalle der Seltenen Erden in erster Näherung vernachlässigt werden. Bei Oxiden und Hydroxiden drei- und mehrwertiger Metalle führt die Rechnung oft zu fragwürdigen Ergebnissen, weil die entsprechenden Ionen mit zahlreichen Liganden stabile Komplexe bilden. So ergaben pH-Messungen in partiell gefällten TiCl_3 -Lösungen¹³ einen Wert von $\log K_{s_0} = -34,2$, was darauf zurückzuführen ist, dass das gelöste Ti^{III} zur Hauptsache in Form von Chlorokomplexen vorlag. Messungen in ClO_4^- -haltigen Lösungen konstanter Ionenstärke ergaben $\log K_{s_0} = -45,0$. Die Zulässigkeit der gewählten Interpretation kann stets dadurch überprüft werden, dass die Konstanz der K_{s_0} -Werte über ein grösseres pH-Gebiet verfolgt wird.

(iv) *Berechnung aus thermodynamischen Daten*

Experimentelle Daten

Freie Bildungsenthalpien von $\text{Me}(\text{OH})_z$ resp. $\text{MeO}_{z/2}$, Me^{z+} , OH^- und H_2O .

Interpretation



$$\Delta G_4 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -RT \ln K_{s_0}$$

When use is made of thermodynamic data care should be taken, since the values given in compilations have often been calculated from solubility measurements. In a critical collection such a vicious circle is, of course, undesirable. Therefore, only those thermodynamic values are indicated, which have not been obtained from solubility data.

(2) *Determination of $K_{s_{nm}}$ and $*K_{s_{nm}}$*

(i) *pH-measurements in combination with analytical data*

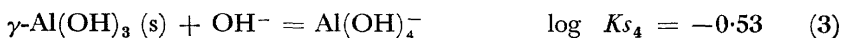
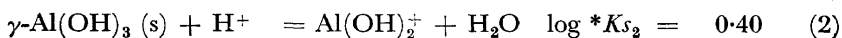
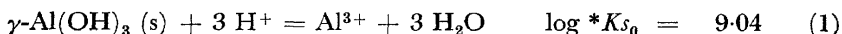
Experimental data

$$\text{pH, } [\text{Me}]_{\text{tot.}}$$

Interpretation

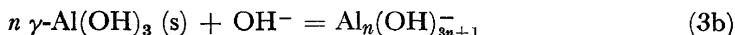
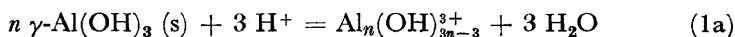
As usual the interpretation is based on a postulated reaction mechanism; the constancy of the solubility constant over a wide concentration range being a measure of the correctness of the assumptions made. Algebraically calculated equilibrium constants show a distinct trend in many investigations which was not always properly accounted for by the authors. In many instances the interpretation is facilitated by means of a graphical representation of $\log [\text{Me}]_{\text{tot.}}$ versus pH.

Example: The solubility of $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in HClO_4 and NaOH ¹⁹ was interpreted in a purely algebraic way, assuming the following reactions to take place:



The graph shows that there is no support to reaction (2) and that the algebraically determined constancy of $*K_{s_2}$ has been reached by some points lying close together. The points in the range $\text{pH} < 4.5$ lie on a straight line which can be represented by the equation $\log [\text{Al}]_{\text{tot.}} - 3 \log \text{H} = 9.0$. The points in the alkaline range are on a straight line of the equation $\log [\text{Al}]_{\text{tot.}} - \log [\text{OH}^-] = -0.5$.

The two equations may be said to represent the dissolution processes:



On the basis of the available values nothing can be said about the magnitude of n . On the other hand, Schindler and Garrett²⁰ were able to account completely for the solubility of $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ in dilute acids, because, in addition to $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ and pH, the amount of acid required to dissolve a given quantity of hydroxide had also been determined²¹. From this we conclude that $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ and pH in principle do not allow an unambiguous interpretation. For a reliable interpretation, a statement of the quantity

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

Bei der Verwendung thermodynamischer Daten ist insofern Vorsicht geboten, als die in Sammelwerken angegebenen Zahlen oft gerade aus Löslichkeitsmessungen berechnet wurden. In einer kritischen Sammlung ist natürlich ein solcher Circulus vitiosus unerwünscht. Es werden nur aus thermodynamischen Daten berechnete Werte angegeben, wenn diese nicht aus Löslichkeitsdaten stammen.

(2) Ermittlung von $K_{s_{nm}}$ und $*K_{s_{nm}}$

(i) pH-Messung in Kombination mit analytischen Daten

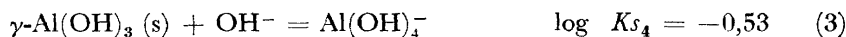
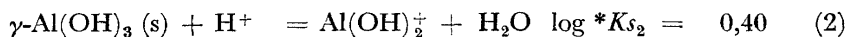
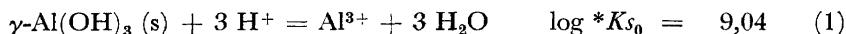
Experimentelle Daten

$$\text{pH}, [\text{Me}]_{\text{tot.}}$$

Interpretation

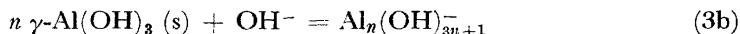
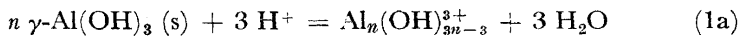
Üblicherweise erfolgt die Interpretation auf Grund eines postulierten Reaktionsmechanismus, wobei die Konstanz der Löslichkeitskonstante in einem grösseren Konzentrationsgebiet ein Mass für die Richtigkeit der getroffenen Annahme gibt. Die rein algebraisch berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigen in vielen Arbeiten einen deutlichen Gang, der von den betreffenden Autoren nicht immer gebührend berücksichtigt wurde. In vielen Fällen wird die Deutung durch eine graphische Darstellung $\log [\text{Me}]_{\text{tot.}} - \text{pH}$ erleichtert.

Beispiel: Die Löslichkeit von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in HClO_4 und NaOH ¹⁹ wurde rein algebraisch unter Annahme folgender Auflösungsreaktionen interpretiert:



Die graphische Darstellung zeigt, dass für die Reaktion (2) keine Anhaltspunkte vorliegen, und dass die algebraisch gefundene Konstanz von $*K_{s_2}$ durch die zufällige Lage einiger unmittelbar benachbarter Punkte vorgetäuscht wird. Die Punkte im Gebiet $\text{pH} < 4,5$ liegen auf einer Geraden, welche der Gleichung $\log [\text{Al}]_{\text{tot.}} + 3 \text{pH} = 9,0$ entspricht. Die Punkte im alkalischen Gebiet liegen auf einer Geraden der Gleichung $\log [\text{Al}]_{\text{tot.}} - \log [\text{OH}^-] = -0,5$.

Den beiden Gleichungen können die Auflösungs Vorgänge



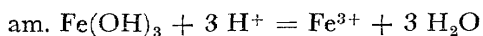
zugeordnet werden, wobei anhand der vorliegenden Zahlen keine Angaben über die Grösse von n gemacht werden können. Andererseits konnten Schindler und Garrett²⁰ die Löslichkeit von $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ in verdünnten Säuren vollständig deuten, weil nebst $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ und pH auch die zur Auflösung einer bestimmten Menge Hydroxids benötigte Säure bestimmt worden war²¹. Wir schliessen daraus, dass die Daten $[\text{Me}]_{\text{tot.}}$ und pH grundsätzlich keine eindeutige Interpretation gestatten. Zur einwandfreien Interpretation

of the acid or base required for the dissolution is needed. Also the values reported for K_{s_z} should be looked upon with much reserve at low solubilities. The results may be invalid because of small amounts of colloiddally dissolved hydroxide or oxide²².

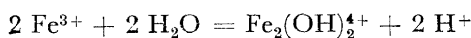
(ii) *Calculation from K_{s_0} ($*K_{s_0}$) and the hydrolysis constants*

This calculation is feasible when the solubility product and the hydrolysis constants have been determined in the same ionic medium.

Example :



$$\log *K_{s_0} = 3.96, 25^\circ, 3\text{M NaClO}_4 \text{ (ref. 13)}$$



$$\log *\beta_{22} = -2.91, 25^\circ, 3\text{M NaClO}_4 \text{ (ref. 23)}$$

$$\log *K_{s_{22}} = 2 \log *K_{s_0} + \log *\beta_{22} = 5.01, 3\text{M NaClO}_4$$

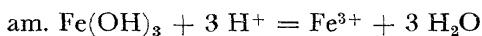
LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

wird in jedem Fall eine Angabe über die Menge der zur Auflösung verbrauchten Säure oder Base benötigt. Mit grosser Vorsicht sind auch die oft angetroffenen Angaben von K_{s_z} zu bewerten, weil bei den in Frage kommenden geringen Löslichkeiten die Resultate durch kleine Mengen von kolloidgelöstem Hydroxid oder Oxid verfälscht sein können²².

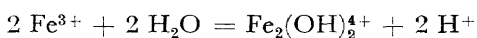
(ii) Berechnung aus K_{s_0} ($*K_{s_0}$) und den Hydrolysekonstanten

Diese Berechnung ist zugänglich, wenn das Löslichkeitsprodukt und die Hydrolysekonstanten im gleichen Ionenmedium bestimmt wurden.

Beispiel:



$$\log *K_{s_0} = 3,96, 25^\circ, 3\text{M NaClO}_4 \text{ (Ref. 13)}$$



$$\log * \beta_{22} = -2,91, 25^\circ, 3\text{M NaClO}_4 \text{ (Ref. 23)}$$

$$\log *K_{s_{22}} = 2 \log *K_{s_0} + \log * \beta_{22} = 5,01, 3\text{M NaClO}_4$$

3. CHOICE AND PRESENTATION OF SOLUBILITY CONSTANTS

3.1. CHOICE OF CONSTANTS

The data were chosen by a process of elimination. All publications that could not be critically examined because of incomplete information were excluded *a priori*. Also, all publications that could be proved to contain inconsistencies were excluded. In cases where this process of elimination left several papers that were in agreement, we have, in order to avoid repetition, not always quoted all publications. Faced with the choice of not stating a value or stating a relatively doubtful one, we preferred the latter course, at the same time expressing our doubts in the accompanying text. Where the discrepancy or uncertainty was too great, we have refrained from stating a value.

3.2. REPORTING OF THE CONSTANTS

(i) Whenever possible we have tried to state the values given by the authors as they stood. In the following cases we have departed from this principle:

(a) In various publications general systematic and incidental errors were underestimated. We have found that $\log K$ values of heterogeneous equilibria can rarely be expressed with an accuracy of 4 decimal places. In general 3, and occasionally only 2, decimal places were taken into account.

(b) In a few publications the experimental data seemed reliable, but the interpretation of the values was considered questionable. In such cases we have tried to interpret the experimental results on the basis of more recent knowledge; our procedure being at times briefly stated in the text.

(c) Where for the calculation of solubility constants additional data were used (*e.g.* normal potentials), we have re-calculated the constants using the values that are preferred at present.

(ii) In $\text{Me}^{z+}\text{-H}_2\text{O}$ systems, where several solid phases occur, the various solubility constants for the known solids have been determined directly only in few cases. The missing constants can be obtained by simple calculation. *Example:* The following solubility constants are obtained from a critical examination of the various precipitates in the system $\text{Co}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ (blue) $\log K_{s_0} = -14.2$ (ref. 24)

$\text{Co}(\text{OH})_2$ (pink, active) $\log K_{s_0} = -14.8$ (ref. 24, 25)

3. AUSWAHL UND WIEDERGABE DER LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

3.1. AUSWAHL DER KONSTANTEN

Die Auswahl der Daten erfolgte nach dem Eliminationsverfahren. Nicht berücksichtigt wurden vorab alle Arbeiten, die sich infolge mangelhafter Angaben einer kritischen Beurteilung entzogen. Dann wurden sämtliche Arbeiten, die nachweisbare Unstimmigkeiten enthielten, ausgeschlossen. In Fällen, wo nach diesem Eliminationsprozess mehrere übereinstimmende Arbeiten übrig blieben, haben wir, zur Vermeidung von Wiederholungen, nicht immer alle Veröffentlichungen zitiert. In vielen anderen Fällen mussten wir feststellen, dass eine kritische Beurteilung der angegebenen Konstanten nicht möglich war. Vor die Alternative gestellt, entweder gar keinen oder einen verhältnismässig unsicheren Wert anzugeben, haben wir die zweite Möglichkeit vorgezogen, gleichzeitig aber unsere Vorbehalte im Begleittext vermerkt. Wo die Diskrepanz oder die Unsicherheit zu gross war, haben wir verzichtet einen Wert anzugeben.

3.2. WIEDERGABE DER KONSTANTEN

(i) Wir haben nach Möglichkeit immer versucht, die von den betreffenden Autoren angegebenen Zahlen unverändert wiederzugeben. In folgenden Fällen sind wir von diesem Grundsatz abgewichen:

(a) In verschiedenen Arbeiten wurden die allgemeinen Fehler systematischer und zufälliger Art im Resultat unterschätzt. Nach unserer Erfahrung lassen sich $\log K$ -Werte heterogener Gleichgewichte nur in wenigen Fällen auf 4 Stellen genau angeben. Demzufolge wurden im allgemeinen nur 3, gelegentlich nur 2 berücksichtigt.

(b) In vereinzeltten Arbeiten schienen uns die experimentellen Angaben zuverlässig, die zugehörige Interpretation der Zahlen aber eher fragwürdig zu sein. In solchen Fällen haben wir versucht, das experimentelle Material nach neueren Erkenntnissen zu deuten. Unser Vorgehen wurde jeweils im Text kurz begründet.

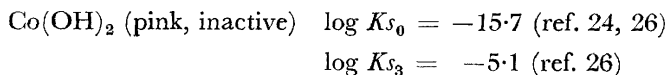
(c) Falls zur Berechnung der Löslichkeitskonstanten zusätzliche Daten verwendet wurden (z.B. Normalpotentiale), haben wir die Konstanten unter Benutzung der heute bevorzugten Werte neu berechnet.

(ii) Wo in Systemen $Me^{z+}-H_2O$ mehrere feste Phasen auftreten, sind nur in Ausnahmefällen sämtliche interessierenden Löslichkeitskonstanten für alle auftretenden Bodenkörper direkt bestimmt worden. Die fehlenden Konstanten lassen sich durch eine einfache Rechnung ermitteln.

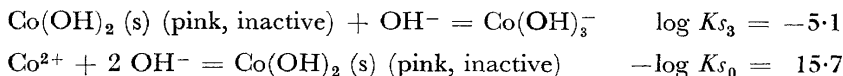
Beispiel: Für die verschiedenen Bodenkörper im System $Co^{2+}-H_2O$ ergeben sich nach kritischer Durchsicht folgende Löslichkeitskonstanten:

$Co(OH)_2$ (blau) $\log K_{s_0} = -14,2$ (Ref. 24)

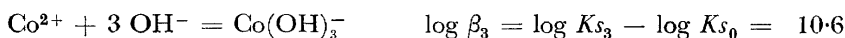
$Co(OH)_2$ (rosa, akt.) $\log K_{s_0} = -14,8$ (Ref. 24, 25)



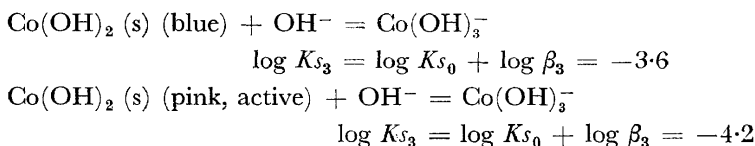
From:



follows:



Then:



This procedure was used in many systems, but each time only the applied basic values were mentioned in the text.

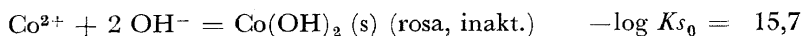
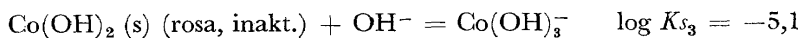
(iii) The greater number of recommended values refers to an ionic strength (\mathcal{J}) = zero. No distinction was made between values obtained by graphic or mathematical extrapolation. So far only a few determinations of solubility constants at constant ionic strength have been carried out. In many cases the ionic strength varied to such an extent that we have refrained from stating it separately.

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

$$\text{Co(OH)}_2 \text{ (rosa, inakt.)} \quad \log K_{s_0} = -15,7 \text{ (Ref. 24, 26)}$$

$$\log K_{s_3} = -5,1 \text{ (Ref. 26)}$$

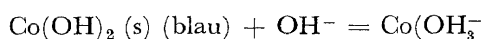
Aus



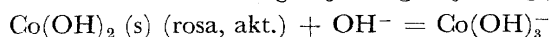
folgt:

$$\text{Co}^{2+} + 3 \text{OH}^- = \text{Co(OH)}_3^- \quad \log \beta_3 = \log K_{s_3} - \log K_{s_0} = 10,6$$

Dann ergibt sich:



$$\log K_{s_3} = \log K_{s_0} + \log \beta_3 = -3,6$$



$$\log K_{s_3} = \log K_{s_0} + \log \beta_3 = -4,2$$

Dieses Verfahren wurde in vielen Systemen angewandt, wobei im Belegtext aber jeweils nur die verwendeten Basiswerte angegeben wurden.

(iii) Der grösste Teil der empfohlenen Werte bezieht sich auf die Ionenstärke (\mathcal{J}) Null. Dabei wurde nicht unterschieden, ob graphisch oder rechnerisch extrapoliert wurde. Bestimmungen der Löslichkeitskonstanten bei konstanter Ionenstärke sind bis jetzt nur in kleiner Zahl durchgeführt worden. In vielen Fällen variierte die Ionenstärke so beträchtlich, dass auf eine Spezifizierung verzichtet wurde.

4. FREQUENTLY USED THERMODYNAMIC DATA

When calculating solubility constants from thermodynamic data we have invariably made use of the values recommended by the U.S. Bureau of Standards, unless other sources have been expressly mentioned²⁷.

Unless stated otherwise, statements about stabilities refer to a temperature of 25°C.

4. HÄUFIG BENUTZTE THERMODYNAMISCHE DATEN

Bei der Berechnung von Löslichkeitskonstanten aus thermodynamischen Daten benutzten wir, wenn nicht ausdrücklich andere Quellen zitiert wurden, stets die vom U.S. Bureau of Standards empfohlenen Werte²⁷.

Stabilitätsangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben, auf 25°C.

5. SPECIAL PART

5.1. BERYLLIUM HYDROXIDES

Hydroxo complexes^{21, 30}



Solid phases

Freshly precipitated $\text{Be}(\text{OH})_2$ is amorphous. Aging gives rise to formation of $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ (metastable) and $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ (stable)²⁸. Ignition of $\text{Be}(\text{OH})_2$ preparations yields BeO whose properties depend on the ignition temperature²⁹.

Solubility data

The values for $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ are based on the careful investigations of Gilbert and Garrett^{20, 21}. From the solubility in concentrated alkalis²⁸, a free enthalpy of -0.50 kcal can be calculated for the reaction $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Be}(\text{OH})_2$. The solubility product of amorphous $\text{Be}(\text{OH})_2$ was derived from work done by Prytz³¹. K_{s33} was calculated²⁰ using $\log * \beta_{33} = -8.9$. No data are available on the solubility of BeO . Owing to the uncertainty of the Be/Be^{2+} potential no calculation was made from thermal data.

Recommended values

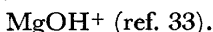
$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

$$\begin{array}{ll} \log K_{s_0} = -20.8 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 & \log K_{s_3} = -2.2 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 \\ & -2.5 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ & -2.9 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ & -21.1 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ & -21.5 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \log K_{s_{33}} = -29.3 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 & \log K_{s_4} = -2.4 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 \\ & -2.7 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ & -3.1 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ & -30.3 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \end{array}$$

5.2. MAGNESIUM HYDROXIDE

Hydroxo complex



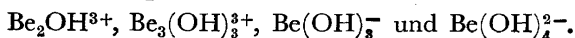
Solid phases

Freshly precipitated samples as well as products prepared by adding water to MgO are active³².

5. SPEZIELLER TEIL

5.1. BERYLLIUM-HYDROXIDE

Hydroxokomplexe^{21, 30}



Feste Phasen

Frisch gefälltes $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist amorph. Durch Alterung entstehen α - $\text{Be}(\text{OH})_2$ (metastabil) und β - $\text{Be}(\text{OH})_2$ (stabil)²³. Durch Glühen von $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Präparaten wird BeO erhalten, dessen Eigenschaften von der Glühtemperatur abhängig sind²⁹.

Löslichkeitsdaten

Die Werte für α - $\text{Be}(\text{OH})_2$ basieren auf den sorgfältigen Untersuchungen von Gilbert und Garrett^{20, 21}. Aus der Löslichkeit in konzentrierten Laugen²⁸ lässt sich für die Reaktion α - $\text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$ eine Freie Enthalpie von $-0,50$ kcal berechnen. Das Löslichkeitsprodukt für amorphes $\text{Be}(\text{OH})_2$ wurde den Arbeiten von Prytz³¹ entnommen. K_{s33} wurde mit $\log^* \beta_{33} = -8,9$ berechnet²⁰. Über die Löslichkeit von BeO liegen keine Daten vor. Auf eine Berechnung aus thermischen Daten wurde wegen der Unsicherheit des Be/Be^{2+} -Potentials verzichtet.

Empfohlene Werte

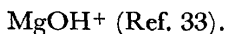
$$25^\circ, \bar{f} = 0$$

$$\begin{array}{ll} \log K_{s0} = -20,8 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 & \log K_{s3} = -2,2 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 \\ -21,1 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 & -2,5 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ -21,5 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 & -2,9 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \log K_{s33} = -29,3 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 & \log K_{s4} = -2,4 \text{ am. Be}(\text{OH})_2 \\ -30,3 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 & -2,7 \alpha\text{-Be}(\text{OH})_2 \\ -31,4 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 & -3,1 \beta\text{-Be}(\text{OH})_2 \end{array}$$

5.2. MAGNESIUM-HYDROXID

Hydroxokomplex



Feste Phasen

Frisch gefällte Präparate sowie Produkte, die durch Bewässern von MgO hergestellt wurden, sind aktiv. Über Lösungswärmen verschieden aktiver Präparate vergl. Ref. 32.

Solubility data

The solubility product of the inactive form can be obtained from the results of Gjaldbaek³⁴, Feitknecht³⁷ and Näsänen³⁵, which show good agreement. The value for the most active form was determined by Gjaldbaek³⁴. K_{s_1} was calculated³³ using $\log K_1 = 2.6$.

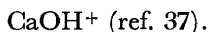
Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0.$$

$$\log K_{s_0} = -9.2 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (active)}$$

$$-10.9 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (inactive)}$$

$$\log K_{s_1} = -8.3 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (inactive)}$$

5.3. CALCIUM HYDROXIDE**Hydroxo complex****Solid phases**

Active preparations are formed by hydration of CaO. As regards the dependence of solubility on particle size see reference 36.

Solubility data

The solubility product was calculated from the free enthalpy of formation³⁸. The result shows satisfactory agreement with that calculated by Kilde³⁹ from the solubility determinations of Johnston and Grove⁴⁰. K_{s_1} was calculated³⁷ with $\log K_1 = 1.4$.

Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -5.43$$

$$\log K_{s_1} = -4.03$$

5.4. OXIDES AND HYDROXIDES OF Sc, Y, La AND THE LANTHANIDES(III)

The close relation between the elements discussed here, and the fact that the investigations mentioned below include as a rule not only individual compounds but also groups of compounds, has induced us to give a general survey rather than discussing the individual systems.

Hydroxo complexes

Except for the Sc^{3+} ions, the metal ions discussed here, as far as is known, form only mononuclear complexes with the formula MeOH^{2+} . Their stability increases with decreasing ionic radius of the metal ion. The numerical values of the hydrolysis constants show that hydrolysis is not an

Löslichkeitsdaten

Das Löslichkeitsprodukt der inaktiven Form ergibt sich aus den gut übereinstimmenden Werten von Gjaldbaek³⁴, Feitknecht⁹⁷ und Näsänen³⁵. Der Wert für die aktivste Form stammt von Gjaldbaek³⁴. K_{s_1} wurde mit $\log K_1 = 2,6$ berechnet³³.

Empfohlene Werte

$$25^\circ, \bar{f} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -9,2 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (akt.)}$$

$$-10,9 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (inakt.)}$$

$$\log K_{s_1} = -8,3 \text{ Mg(OH)}_2 \text{ (inakt.)}$$

5.3. CALCIUM-HYDROXID**Hydroxokomplex**

CaOH^+ (Ref.37).

Feste Phasen

Aktive Präparate entstehen beim Bewässern von CaO. Über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Teilchengrösse vergl. Ref. 36.

Löslichkeitsdaten

Das Löslichkeitsprodukt wurde aus der Freien Bildungsenthalpie³⁸ berechnet. Das Ergebnis steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Kilde³⁹ aus den Löslichkeitsbestimmungen von Johnston und Grove⁴⁰ berechneten Wert.

K_{s_1} wurde mit $\log K_1 = 1,4$ berechnet³⁷.

Empfohlene Werte

$$25^\circ, \bar{f} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -5,4_3$$

$$\log K_{s_1} = -4,0_3$$

5.4. OXIDE UND HYDROXIDE VON Sc, Y, La UND DEN LANTHANIDEN(III)

Die enge Verwandtschaft der hier besprochenen Elemente sowie die Tatsache, dass die unten zitierten Arbeiten in der Regel nicht nur einzelne, sondern eine ganze Gruppe von Verbindungen umfassen, lässt es als gegeben erscheinen, auf eine Besprechung der einzelnen Systeme zugunsten einer Gesamtübersicht zu verzichten.

Hydroxokomplexe

Mit Ausnahme des Sc^{3+} -Ions bilden die hier besprochenen Metallionen, soweit bekannt, nur einkernige Komplexe der Formel MeOH^{2+} . Ihre Stabilität nimmt mit abnehmendem Ionenradius des Metallions zu. Die zahlenmässigen Werte der Hydrolysekonstanten zeigen, dass die Hydrolyse

important factor in the calculation of the solubility product (as long as moderately dilute solutions are used).

The strongly acid Sc^{3+} ion forms in addition to ScOH^{2+} and $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$, polynuclear complexes of the general composition⁴¹ $\text{Sc}[(\text{OH})_2\text{Sc}]_n^{(3+n)+}$.

Solid phases

The constitution of fresh precipitates has been investigated in detail only in a few instances. Freshly precipitated samples from La, Nd and Pr solutions show the typical X-ray diagrams of the corresponding crystalline hydroxides, while precipitates from Sc, Y and Sm solutions are amorphous⁴². The freshly formed products are invariably very active and as a rule are strongly contaminated due to adsorption of foreign ions. Whether the assumption that well-defined highly basic hydroxide salts exist is justified or not cannot be decided on the basis of present knowledge⁴³.

The aging process has likewise been studied in more detail in only a few cases. A particular characteristic of aging is the sharp decrease in adsorption capacity⁴³. Amorphous precipitates are converted into crystalline with formation of ScOOH in the case of scandium but presumably of $\text{Me}(\text{OH})_3$ in the other cases. The $\text{Me}(\text{OH})_3$ hydroxides described in the literature were as a rule obtained at high temperatures with application of high pressures⁴⁴. In the dehydration of hydroxides to oxides, the occurrence of the intermediate MeOOH could be demonstrated in many instances.

Solubility data

The K_{s0} values for active products have been taken largely from the investigation by Moeller and Fogel⁴⁵; values given by Moeller and Kremers⁴⁶ were also taken into account. We give these figures with the strict reserve that, although they represent an approximate measure of the relative basicity of the compounds in question, they certainly cannot be regarded as absolute values. The value for amorphous scandium hydroxide was derived from Oka's data¹⁴, while those for the active products from Pm, Tb, Dy and Ho solutions are merely estimates.

Values for inactive precipitates are available only for $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ⁴⁷ and $\text{La}(\text{OH})_3$ ⁴⁸. For the compilation of the recommended values see summary p. 194.

5.5. OXIDES, HYDROXIDES AND HYDRATED OXIDES OF Ti^{IV} , Zr^{IV} , Ce^{IV} , Hf^{IV} AND Th^{IV}

Hydroxo complexes

The $\text{Me}_{\text{aq}}^{4+}$ -ions are strong acids. The hydroxo complexes formed by hydrolysis are unknown in the case of titanium. For zirconium and hafnium complexes of the composition $\text{Me}_4(\text{OH})_8^{8+}$ have been proposed⁴⁹. Thorium⁵⁰ gives $\text{Th}_2\text{OH}^{7+}$ and $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$. When evaluating solubility determinations, the presence of mononuclear complexes $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}$ was often assumed⁵¹⁻⁵⁴.

bei der Berechnung des Löslichkeitsproduktes (soweit in mässig verdünnten Lösungen gearbeitet wird) nicht stark ins Gewicht fällt.

Das stark saure Sc^{3+} -Ion bildet nebst ScOH^{2+} und $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ vielkernige Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Sc}[(\text{OH})_2\text{Sc}]_n^{(3+n)+}$.

Feste Phasen

Die Konstitution der frischen Fällungen ist nur in wenigen Systemen näher untersucht worden. So zeigen frische Produkte aus La-, Nd- und Pr-Lösungen das Röntgendiagramm der entsprechenden Hydroxide, während Fällungen aus Sc-, Y- und Sm-Lösungen amorph sind⁴². Die frischen Produkte sind ausnahmslos sehr aktiv und in der Regel durch adsorbierte Fremdionen stark verunreinigt. Ob die Annahme der Existenz wohldefinierter hochbasischer Hydroxidsalze⁴³ gerechtfertigt ist, lässt sich auf Grund der heutigen Kenntnisse nicht entscheiden.

Die Alterungsvorgänge sind ebenfalls nur in wenigen Fällen etwas genauer untersucht worden. Kennzeichnend für die Alterung ist vorab die starke Abnahme des Adsorptionsvermögens⁴³. Amorphe Bodenkörper wandeln sich in kristalline Phasen um, wobei im Fall des Scandiums ScOOH , im übrigen aber vermutlich $\text{Me}(\text{OH})_3$ entsteht. Die in der Literatur beschriebenen Hydroxide $\text{Me}(\text{OH})_3$ wurden in der Regel bei erhöhter Temperatur und unter Anwendung hoher Drucke erhalten⁴⁴. Bei der Entwässerung der Hydroxide zu Oxiden wurde in vielen Fällen die Zwischenstufe MeOOH nachgewiesen.

Löslichkeitsdaten

Die K_{s_0} -Werte für aktive Produkte wurden der Arbeit von Moeller und Fogel⁴⁵ unter gelegentlicher Berücksichtigung der Angaben von Moeller und Kremers⁴⁶ entnommen. Wir geben diese Zahlen mit dem ausdrücklichen Vorbehalt, dass sie wohl ein angenähertes Mass für die relative Basizität der betreffenden Verbindungen darstellen, dass sie aber keineswegs als Absolutwerte betrachtet werden können. Der Wert für amorphes Scandiumhydroxid wurde aus den Daten von Oka¹⁴ abgeleitet, während die Werte für die aktiven Produkte aus Pm-, Tb-, Dy- und Ho-Lösungen reine Schätzungen sind.

Werte für inaktive Bodenkörper liegen nur für $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ⁴⁷ und $\text{La}(\text{OH})_3$ ⁴⁸ vor. Zusammenstellung der empfohlenen Werte s. Gesamtübersicht.

5.5. OXIDE, HYDROXIDE UND OXIDHYDRATE VON Ti^{IV} , Zr^{IV} , Ce^{IV} , Hf^{IV} UND Th^{IV}

Hydroxokomplexe

Die $\text{Me}_{\text{aq}}^{4+}$ -Ionen sind starke Säuren. Die bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxokomplexe sind im Falle des Titans vollständig unbekannt. Für Zirkon und Hafnium wurden Komplexe der Zusammensetzung $\text{Me}_4(\text{OH})_8^{8+}$ vorgeschlagen⁴⁹. Thorium bildet⁵⁰ $\text{Th}_2\text{OH}^{7+}$ und $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$. Bei der Auswertung von Löslichkeitsbestimmungen wurden häufig auch einkernige Komplexe $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}$ angenommen⁵¹⁻⁵⁴.

Solid phases

As far as is known, freshly precipitated hydrated oxides are amorphous⁵⁵. Aging under the mother liquor occurs rather slowly at room temperature and has been investigated⁵⁶ in some detail only at 100°. For titanium, a poorly crystalline anatase is at first formed; after further aging, X-ray diagrams show the lines of the rutile lattice. Heating the hydrated oxide in the mother liquor for several hours at 100° yields ZrO₂ in the case of zirconium and cubic ThO₂ in the case of thorium. Little is known about what happens during the aging of the hydrated oxides of cerium(IV) and hafnium.

Solubility data

An assessment of the scarce experimental data is rather problematic. Equilibrium constants determined merely from pH measurements have not been considered since the calculation of the metal ion concentration had been based on assumptions that could not be checked. In the following data we limit ourselves to giving the equilibrium constants $K_S = [\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2$, which allow the easiest comparison of solubility ratios. The figures have been derived from Latimer⁵¹ for titanium, from Larsen and Gammill⁵² for zirconium and hafnium, from Bondareva and Stromberg⁵³ for cerium and from Gayer and Leider⁵⁴ for thorium.

$\log [\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = -29$	am. TiO ₂ . <i>x</i> H ₂ O	25°	$\bar{J} = 0$
$\log [\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = -25.5$	am. ZrO ₂ . <i>x</i> H ₂ O	25°	$\bar{J} = \text{var.}$
$\log [\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = -24$	am. CeO ₂ . <i>x</i> H ₂ O	25°	$\bar{J} = \text{var.}$
$\log [\text{Hf}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = -25.4$	am. HfO ₂ . <i>x</i> H ₂ O	25°	$\bar{J} = \text{var.}$
$\log [\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 = -23.3$	am. ThO ₂ . <i>x</i> H ₂ O	25°	$\bar{J} = \text{var.}$

5.6. CHROMIUM(III) HYDROXIDE**Hydroxo complexes**

Besides the mononuclear complexes CrOH²⁺, Cr(OH)₂⁺ and Cr(OH)₄⁻, the polynuclear complexes Cr₆(OH)₁₂⁶⁺ and Cr₁₂(OH)₃₀⁶⁺ also occur predominantly^{57, 58}.

Solid phases

Precipitates from Cr^{III} salt solutions are amorphous. Freshly precipitated products are considerably more active (monomeric hydroxide) than aged products (polymeric hydroxide). Dehydration first yields amorphous Cr₂O₃, which crystallizes under glowing.

Solubility data

The data given refer to active products. K_{S_0} was estimated from data given by Bjerrum⁵⁷ and Oka¹⁴. K_{S_4} was obtained from Fricke and Windhausen⁵⁸. Because of the uncertainty of the Cr-Cr³⁺ potential the K_{S_0} value of Cr₂O₃ has not been calculated.

Feste Phasen

Die frisch gefällten Oxidhydrate sind, soweit bekannt, amorph⁵⁵. Die Alterung unter Mutterlauge verläuft bei Zimmertemperatur ziemlich langsam und wurde nur bei 100° näher untersucht⁵⁶. Sie führt bei Titan zunächst zu fehlgeordnetem Anatas, später treten im Röntgendiagramm die Linien des Rutilgitters auf. Mehrstündiges Erhitzen des Oxidhydrates unter Mutterlauge auf 100° führt beim Zirkon zum ZrO_2 und beim Thorium zum kubischen ThO_2 . Wenig bekannt ist der Verlauf der Alterung bei Cer(IV) und Hafnium.

Löslichkeitsdaten

Die Beurteilung der spärlichen experimentellen Daten ist ziemlich problematisch. Die aus reinen pH-Messungen ermittelten Gleichgewichtskonstanten wurden nicht berücksichtigt, da zur Berechnung der Metallionenkonzentration von unkontrollierbaren Voraussetzungen ausgegangen wurde. Wir beschränken uns im folgenden auf die Wiedergabe von Gleichgewichtskonstanten $K_s = [Me(OH)_2^{2+}][OH^-]^2$, die am ehesten einen Vergleich der Löslichkeitsverhältnisse gestatten. Die Zahlen wurden im Falle des Titans aus Latimer⁵¹, für Zirkon und Hafnium der Arbeit von Larsen und Gammill⁵², für Cer aus Angaben von Bondareva und Stromberg⁵³ und für Thorium den Untersuchungen von Gayer und Leider⁵⁴ entnommen.

$\log [Ti(OH)_2^{2+}][OH^-]^2 = -29$	am. $TiO_{2,x}H_2O$	25°	$j = 0$
$\log [Zr(OH)_2^{2+}][OH^-]^2 = -25,5$	am. $ZrO_{2,x}H_2O$	25°	$j = \text{var.}$
$\log [Ce(OH)_2^{2+}][OH^-]^2 = -24$	am. $CeO_{2,x}H_2O$	25°	$j = \text{var.}$
$\log [Hf(OH)_2^{2+}][OH^-]^2 = -25,4$	am. $HfO_{2,x}H_2O$	25°	$j = \text{var.}$
$\log [Th(OH)_2^{2+}][OH^-]^2 = -23,3$	am. $ThO_{2,x}H_2O$	25°	$j = \text{var.}$

5.6. CHROM(III)-HYDROXID**Hydroxokomplexe**

Nebst einkernigen Komplexen $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ und $Cr(OH)_4^-$ treten vor allem mehrkernige Produkte $Cr_6(OH)_{12}^{6+}$ und $Cr_{12}(OH)_{30}^{6+}$ auf^{57, 58}.

Feste Phasen

Fällungen aus Cr^{III} -Salzlösungen sind amorph. Frisch gefällte Produkte sind wesentlich aktiver (monomeres Hydroxid) als gealterte Produkte (polymeres Hydroxid). Durch Entwässern entsteht zunächst amorphes Cr_2O_3 , das unter Aufglühen kristallisiert.

Löslichkeitsdaten

Die angeführten Daten entsprechen aktiven Produkten. K_{s0} wurde aus Daten von Bjerrum⁵⁷ und Oka¹⁴ abgeschätzt. K_{s4} stammt von Fricke und Windhausen⁵⁸. Auf eine Berechnung des K_{s0} -Wertes von Cr_2O_3 wurde angesichts der Unsicherheit des $Cr-Cr^{3+}$ -Potentials verzichtet.

Probable values

$$\log K_{s_0} = -30 \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = \text{var.} \quad \text{am. Cr(OH)}_3 \text{ (active)}$$

$$\log K_{s_4} = -0.4 \quad 20^\circ \quad \mathcal{J} = \text{var.} \quad \text{am. Cr(OH)}_3 \text{ (active)}$$

5.7. MANGANESE(II) HYDROXIDE**Hydroxo complexes****Solid phases**

The precipitate from Mn^{II} salt solutions is crystalline Mn(OH)_2 . Freshly precipitated and aged products show practically the same solubility.

Solubility data

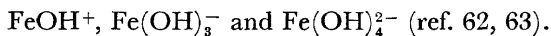
The solubility constants were taken from investigations made by Fox, Swineheart and Garrett⁶⁰. The K_{s_0} value given corresponds to that determined by Näsänen⁶¹.

Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -12.8$$

$$\log K_{s_3} = -5.0$$

5.8. IRON(II) HYDROXIDE**Hydroxo complexes****Solid phases**

Freshly precipitated Fe(OH)_2 shows broadened X-ray lines and is more soluble than aged preparations.

Solubility data

The K_{s_0} value of inactive Fe(OH)_2 was determined by Leussing and Kolthoff⁶⁴, while the corresponding K_{s_3} and K_{s_4} values were obtained from Gayer and Woontner⁶³. The solubility of the active form was estimated from data obtained by Oka¹⁴.

Recommended values

$$\log K_{s_0} = -14 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (active)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = \text{dil.}$$

$$-15.1 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (inactive)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_3} = -4 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (active)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = \text{dil.}$$

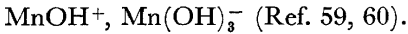
$$-5.1 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (inactive)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_4} = -4.5 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (active)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = \text{dil.}$$

$$-5.5 \quad \text{Fe(OH)}_2 \text{ (inactive)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

Vermutliche Werte

$$\begin{aligned} \log K_{s_0} &= -30 & 25^\circ & \mathcal{J} = \text{var.} & \text{am. Cr(OH)}_3 & (\text{akt.}) \\ \log K_{s_4} &= -0,4 & 20^\circ & \mathcal{J} = \text{var.} & \text{am. Cr(OH)}_3 & (\text{akt.}) \end{aligned}$$

5.7. MANGAN(II)-HYDROXID**Hydroxokomplexe****Feste Phasen**

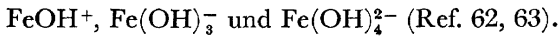
Beim Fällern von Mn^{II} -Salzlösungen fällt kristallines Mn(OH)_2 aus. Frisch gefällte und gealterte Produkte zeigen praktisch dieselbe Löslichkeit.

Löslichkeitsdaten

Die Löslichkeitskonstanten wurden der Arbeit von Fox, Swinchart und Garrett⁶⁰ entnommen. Der aufgeführte K_{s_0} -Wert stimmt mit der Angabe von Näsänen⁶¹ überein.

Empfohlene Werte

$$\begin{aligned} 25^\circ, \mathcal{J} &= 0 \\ \log K_{s_0} &= -12,8 \\ \log K_{s_3} &= -5,0 \end{aligned}$$

5.8. EISEN(II)-HYDROXID**Hydroxokomplexe****Feste Phasen**

Frisch gefälltes Fe(OH)_2 zeigt verbreiterte Röntgenlinien und ist wesentlich leichter löslich als gealterte Präparate.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} für inaktives Fe(OH)_2 wurde von Leussing und Kolthoff⁶⁴ bestimmt, während die entsprechenden K_{s_3} und K_{s_4} -Werte der Arbeit von Gayer und Woontner⁶³ entnommen wurden. Die Löslichkeit der aktiven Form wurde aus Daten von Oka¹⁴ abgeschätzt.

Empfohlene Werte

$$\begin{aligned} \log K_{s_0} &= -14 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{akt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = \text{verd.} \\ & -15,1 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{inakt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = 0 \\ \log K_{s_3} &= -4 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{akt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = \text{verd.} \\ & -5,1 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{inakt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = 0 \\ \log K_{s_4} &= -4,5 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{akt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = \text{verd.} \\ & -5,5 & \text{Fe(OH)}_2 & (\text{inakt.}) & 25^\circ & \mathcal{J} = 0 \end{aligned}$$

5.9. OXIDES, HYDROXIDES AND OXIDE-HYDROXIDES OF IRON(III)

Hydroxo complexes

FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (ref. 22, 23).

Solid phases

Upon rapid precipitation active amorphous hydroxide is first formed which becomes more-or-less fast and uncompletely crystalline dependent on the experimental conditions^{22, 66}. The products formed in this process are chiefly α - FeOOH and, under certain conditions, α - Fe_2O_3 . Under special conditions β - and γ - FeOOH are formed. Besides these crystalline products, inactive amorphous material is always present, even after prolonged aging at room temperature. At 25°, α - FeOOH is presumably stable.

Solubility data

The K_{s_0} value of active amorphous hydroxide was determined by Biedermann and Schindler¹³, while the corresponding value for inactive amorphous material was taken from Schindler, Michaelis and Feitknecht⁶⁷. The K_{s_0} value for α - Fe_2O_3 was calculated from thermodynamic data. The K_{s_4} values were determined by Lengweiler, Buser and Feitknecht²².

Recommended values

$\log K_{s_0}$	= -38	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (most active)	25°	3M	NaClO_4
	-38.7	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (active)	25°	3M	NaClO_4
	-39.1	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactive)	25°	3M	NaClO_4
	-42.7	α - Fe_2O_3	25°	$j = 0$	
$\log K_{s_1}$	= -27.5	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (active)	25°	3M	NaClO_4
	-27.9	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactive)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_{22}}$	= -51.9	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (active)	25°	3M	NaClO_4
	-52.7	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactive)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_2}$	= -16.6	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (active)	25°	3M	NaClO_4
	-17.0	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactive)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_4}$	= -4.5	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (active)	25°	3M	NaClO_4
	-4.9	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactive)	25°	3M	NaClO_4

5.10. COBALT(II) HYDROXIDE

Hydroxo complexes

CoOH^+ , $\text{Co}(\text{OH})_2^+$ (ref. 26, 68).

Solid phases

Upon precipitation blue $\text{Co}(\text{OH})_2$ is formed, which upon aging is transformed^{24, 69} into pink-coloured $\text{Co}(\text{OH})_2$.

5.9. OXIDE, HYDROXIDE UND OXIDHYDROXIDE VON EISEN(III)

Hydroxokomplexe

In Lösung wurden FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ nachgewiesen (Ref. 22, 23).

Feste Phasen

Beim raschen Fällern entsteht zunächst aktives amorphes Hydroxid, das je nach Versuchsbedingungen mehr oder weniger rasch und ungleich vollständig kristallin wird^{22, 66}. Dabei bildet sich bevorzugt $\alpha\text{-FeOOH}$ und unter Umständen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Unter besonderen Bedingungen bilden sich $\beta\text{-FeOOH}$ und $\gamma\text{-FeOOH}$. Neben diesen kristallinen Anteilen ist oft auch nach langer Alterung bei Zimmertemperatur noch inaktives amorphes Material anzutreffen. Bei 25° ist vermutlich $\alpha\text{-FeOOH}$ stabil.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} von aktivem amorphem Hydroxid wurde von Biedermann und Schindler¹³ bestimmt, während der entsprechende Wert für inaktives amorphes Material von Schindler, Michaelis und Feitknecht⁶⁷ ermittelt wurde. K_{s_0} für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde aus thermodynamischen Daten berechnet. K_{s_4} -Werte wurden von Lengweiler, Buser und Feitknecht²² bestimmt.

Empfohlene Werte

$\log K_{s_0} = -38$	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aktivst)	25°	3M	NaClO_4
-38,7	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (akt.)	25°	3M	NaClO_4
-39,1	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25°	3M	NaClO_4
-42,7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25°	$f = 0$	
$\log K_{s_1} = -27,5$	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (akt.)	25°	3M	NaClO_4
-27,9	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_{22}} = -51,9$	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (akt.)	25°	3M	NaClO_4
-52,7	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_2} = -16,6$	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (akt.)	25°	3M	NaClO_4
-17,0	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25°	3M	NaClO_4
$\log K_{s_4} = -4,5$	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (akt.)	25°	3M	NaClO_4
-4,9	am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25°	3M	NaClO_4

5.10. KOBALT(II)-HYDROXID

Hydroxokomplexe

CoOH^+ , $\text{Co}(\text{OH})_2^-$ (Ref. 26, 68).

Feste Phasen

Beim Fällern entsteht primär blaues $\text{Co}(\text{OH})_2$, das sich beim Altern in rosafarbenes $\text{Co}(\text{OH})_2$ umwandelt^{24, 69}.

Solubility data

The K_{S_0} values of various active preparations were determined by Feitknecht and Hartmann²⁴. A corresponding value for the inactive hydroxide was determined by Gayer and Garrett²⁶. The K_{S_3} value for inactive hydroxide was taken from the latter investigation.

Recommended values

$\log K_{S_0} = -14.2$	Co(OH) ₃ blue	room temp.	$\mathcal{J} = 0$
-14.8	Co(OH) ₃ pink (active)	room temp.	$\mathcal{J} = 0$
-15.7	Co(OH) ₂ pink (inactive)	25°	$\mathcal{J} = 0$
$\log K_{S_3} = -3.6$	Co(OH) ₂ blue	25°	$\mathcal{J} = 0$
-4.2	Co(OH) ₂ pink (active)	25°	$\mathcal{J} = 0$
-5.1	Co(OH) ₂ pink (inactive)	25°	$\mathcal{J} = 0$

5.11. NICKEL(II) HYDROXIDE**Hydroxo complexes**

NiOH⁺, Ni(OH)₃⁻ (ref. 68, 70).

Solid phases

Fresh precipitates consist of very finely divided crystalline Ni(OH)₂, which upon prolonged aging, especially at higher temperatures, is transformed into coarsely crystalline inactive hydroxide^{24, 71}.

Solubility data

The K_{S_0} value for the most active form was determined by Feitknecht and Hartmann²⁴. For the most inactive form we report the corresponding data of Feitknecht and Hartmann²⁴ and of Gayer and Garrett⁷⁰. The K_{S_3} value of Ni(OH)₂ (inactive) was taken from the latter investigation.

Recommended values

$\log K_{S_0} = -14.7$	Ni(OH) ₂ (active)	room temp.	$\mathcal{J} = 0$
-17.2	Ni(OH) ₂ (inactive)	25°	$\mathcal{J} = 0$
$\log K_{S_3} = -1.7$	Ni(OH) ₂ (active)	room temp.	$\mathcal{J} = 0$
-4.2	Ni(OH) ₂ (inactive)	25°	$\mathcal{J} = 0$

5.12. COPPER(I) OXIDE**Hydroxo complexes**

Soluble hydroxo complexes are not known.

Solid phases

Rapidly precipitated Cu₂O is yellow; upon aging it turns red. The yellow forms, which used to be referred to as CuOH, have been found to be finely dispersed Cu₂O. Owing to the rapid growth of the particles during aging, no reproducible solubility data can be contained for the active, yellow products⁷².

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} -Werte verschieden aktiver Präparate wurden von Feitknecht und Hartmann²⁴ bestimmt. Ein übereinstimmender Wert für das inaktive Hydroxid wurde von Gayer und Garrett²⁶ gefunden. Der letztgenannten Arbeit²⁶ wurde K_{s_3} für inaktives Hydroxid entnommen.

Empfohlene Werte

$\log K_{s_0} =$	-14,2	Co(OH) ₂ blau	ZT	$\mathcal{J} = 0$
	-14,8	Co(OH) ₂ rosa (akt.)	ZT	$\mathcal{J} = 0$
	-15,7	Co(OH) ₂ rosa (inakt.)	25°	$\mathcal{J} = 0$
$\log K_{s_3} =$	-3,6	Co(OH) ₂ blau	25°	$\mathcal{J} = 0$
	-4,2	Co(OH) ₂ rosa (akt.)	25°	$\mathcal{J} = 0$
	-5,1	Co(OH) ₂ rosa (inakt.)	25°	$\mathcal{J} = 0$

5.11. NICKEL(II)-HYDROXID**Hydroxokomplexe**

NiOH⁺, Ni(OH)₃⁻ (Ref. 68, 70).

Feste Phasen

Frische Fällungen bestehen aus sehr feinteiligem, kristallinem Ni(OH)₂, das sich nach langem Altern, besonders bei erhöhter Temperatur, in gröberkristallines, inaktives Hydroxid umwandelt^{24, 71}.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} für die aktivste Form wurde von Feitknecht und Hartmann²⁴ bestimmt. Für die inaktivste Form geben wir die übereinstimmenden Daten von Feitknecht und Hartmann²⁴ und Gayer und Garrett⁷⁰ wieder. Der letztgenannten Arbeit wurde auch K_{s_3} von Ni(OH)₂ (inakt.) entnommen.

Empfohlene Werte

$\log K_{s_0} =$	-14,7	Ni(OH) ₂ (akt.)	ZT	$\mathcal{J} = 0$
	-17,2	Ni(OH) ₂ (inakt.)	25°	$\mathcal{J} = 0$
$\log K_{s_3} =$	-1,7	Ni(OH) ₂ (akt.)	ZT	$\mathcal{J} = 0$
	-4,2	Ni(OH) ₂ (inakt.)	25°	$\mathcal{J} = 0$

5.12. KUPFER(I)-OXID**Hydroxokomplexe**

Lösliche Hydroxokomplexe sind nicht bekannt.

Feste Phasen

Rasch gebildet fällt Cu₂O gelb aus und wird beim Altern rasch rot. Die gelben Formen, die früher als CuOH bezeichnet wurden, erwiesen sich als feindisperses Cu₂O. Wegen der raschen Teilchenvergrößerung beim Altern, können für die aktiven, gelben Präparate keine reproduzierbaren Löslichkeitsdaten erhalten werden⁷².

Solubility data

Data as to the total solubility are lacking. The recommended value was calculated from the potential of the Cu, Cu₂O electrode on the basis of figures determined by Maier⁷³ and by Makolkin⁷⁴, which are in very good agreement. Further, the free enthalpy of the Cu⁺ ion was put at 11.95 kcal⁷⁵ and the potential of the Hg, HgO electrode at 926.1 mV_{abs.}⁷⁶.

Recommended value

$$\log K_{s_0} = -14.7 \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

5.13. COPPER(II) OXIDE, COPPER(II) HYDROXIDE AND COPPER(II) HYDROXIDE SALTS**Hydroxo complexes**

The existence of Cu₂(OH)₂²⁺ seems to be proved⁷⁷⁻⁷⁹. Recently complexes having the composition Cu_n(OH)_{2n-2}²⁺ have been proposed⁷⁹.

Cu(OH)₃⁻ and Cu(OH)₄²⁻ exist in alkaline solutions⁸⁰.

Solid phases

When less than equivalent amounts of alkali are added to copper(II) salt solutions hydroxide salts are precipitated. When an equivalent amount of alkali is added, active Cu(OH)₂ is formed. After a few days' standing at room temperature, the active Cu(OH)₂ is transformed into CuO (active) or Cu(OH)₂ (inactive). These two aged products may occur side by side. When heated, CuO (active) passes into less active forms. For the heats of solution of CuO-preparations heated to different temperatures see reference 81.

Solubility data

The solubility product of inactive Cu(OH)₂ was derived from pH-measurements by Näsänen⁸² and thermodynamic calculations by Feitknecht⁸³. The K_{s0} value for active CuO was taken from the results obtained by Näsänen and Tamminen⁸⁴. Similar results were published by Sircar and Prasad⁸⁵ and by Barton and Bethke⁸⁶. The solubility product for inactive CuO was calculated from the potential of the Cu, Cu₂O, CuO-electrode with inactive CuO⁷³, the free enthalpies of formation of Cu²⁺ and of Cu₂O being set at 15.60 (ref. 75) and -34.58 (ref. 74) kcal respectively. The K_{s22} values were calculated^{77, 78} with log *β₂₂ = -10.9. The K_{s3} and K_{s4} values were obtained from investigations by Feitknecht⁸³ and by McDowell and Johnston⁸⁰. The solubility products of the hydroxide salts were taken from Näsänen and Tamminen⁸⁴ and Barton and Bethke⁸⁶.

Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

log K _{s0} = -18.8	Cu(OH) ₂ (inactive)	-16.4	Cu(OH) _{1.5} (NO ₃) _{0.5}
-19.7	CuO (active)	-17.1	Cu(OH) _{1.5} (SO ₄) _{0.25}
-20.5	CuO (inactive)	-17.3	Cu(OH) _{1.5} Cl _{0.5}
		-17.1	Cu(OH) _{1.5} Br _{0.5}
		-17.2	Cu(OH) _{1.71} (ClO ₄) _{0.28} †

† Composition not proved.

Löslichkeitsdaten

Angaben über die Gesamtlöslichkeit fehlen. Der empfohlene Wert wurde aus dem Potential der Cu, Cu₂O-Elektrode berechnet, wobei wir die weitgehend übereinstimmenden Zahlen von Maier⁷³ und Makolkin⁷⁴ zugrunde legten. Ferner wurde die Freie Enthalpie des Cu⁺-Ions zu 11,95 kcal⁷⁵ und das Potential der Hg, HgO-Elektrode zu 926,1 mV_{abs.} eingesetzt⁷⁶.

Empfohlener Wert

$$\log K_{s_0} = -14,7 \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

5.13. KUPFER(II)-OXID, KUPFER(II)-HYDROXID UND KUPFER(II)-HYDROXIDSALZE

Hydroxokomplexe

Die Existenz von Cu₂(OH)₂²⁺ scheint sichergestellt⁷⁷⁻⁷⁹. Neuerdings werden weitere Komplexe der Zusammensetzung Cu_n(OH)_{2n-2}²⁺ vorgeschlagen⁷⁹.

In alkalischen Lösungen existieren⁸⁰ Cu(OH)₃⁻ und Cu(OH)₄²⁻.

Feste Phasen

Beim Fällern von Kupfer(II)-Salzlösungen mit Laugenunterschuss fallen meist Hydroxidsalze aus. Mit äquivalenter Laugenmenge versetzt, bildet sich zunächst aktives Cu(OH)₂, das bei Zimmertemperatur im Verlauf von einigen Tagen in CuO (akt.) oder Cu(OH)₂ (inakt.) übergeht. Beide Alterungsprodukte können nebeneinander auftreten. CuO (akt.) geht beim Erhitzen in weniger aktive Formen über. Über Lösungswärmen verschieden hoch erhitzter CuO-Präparate vergl. Ref. 81.

Löslichkeitsdaten

Das Löslichkeitsprodukt des inaktiven Cu(OH)₂ wurde aus den pH-Messungen von Näsänen⁸² und den thermodynamischen Rechnungen von Feitknecht⁸³ ermittelt. Der Wert für aktives CuO wurde aus der Arbeit von Näsänen und Tamminen⁸⁴ entnommen. Ähnliche Zahlen wurden von Sircar und Prasad⁸⁵ und Barton und Bethke⁸⁶ angegeben. Aus dem Potential der Cu, Cu₂O, CuO-Elektrode mit inaktivem CuO⁷³ wurde das Löslichkeitsprodukt für inaktives CuO berechnet, wobei für die Freien Bildungsenthalpien von Cu²⁺ und Cu₂O 15,60 (Ref. 75) und -34,58 (Ref. 74) kcal eingesetzt wurden. K_{s22}-Werte wurden mit log *β₂₂ = -10,9 berechnet^{77, 78}. K_{s3-} und K_{s4-}-Werte wurden den Arbeiten von Feitknecht⁸³ und McDowell und Johnston⁸⁰ entnommen. Die Löslichkeitsprodukte der Hydroxidsalze stammen aus Näsänen und Tamminen⁸⁴ und Barton und Bethke⁸⁶.

Empfohlene Werte

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

log K _{s0} = -18,8 Cu(OH) ₂ (inakt.)	-16,4 Cu(OH) _{1,5} (NO ₃) _{0,5}
-19,7 CuO (akt.)	-17,1 Cu(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25}
-20,5 CuO (inakt.)	-17,3 Cu(OH) _{1,5} Cl _{0,5}
	-17,1 Cu(OH) _{1,5} Br _{0,5}
	-17,2 Cu(OH) _{1,71} (ClO ₄) _{0,29} †

† Zusammensetzung nicht sichergestellt.

W. FEITKNECHT and P. SCHINDLER

$$\begin{aligned}\log K_{s_{22}} = & -20.6 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inactive)} \\ & -22.2 \text{ CuO (active)} \\ & -23.8 \text{ CuO (inactive)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_{s_3} = & -3.6 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inactive)} \\ & -4.5 \text{ CuO (active)} \\ & -5.3 \text{ CuO (inactive)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_{s_4} = & -2.7 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inactive)} \\ & -3.6 \text{ CuO (active)} \\ & -4.4 \text{ CuO (inactive)}\end{aligned}$$

5.14. SILVER(I) OXIDE

Hydroxo complexes

The presence of the following hydroxo complexes has been proved⁸⁷:
 AgOH , Ag(OH)_2^- .

Solid phases

Precipitation of Ag^{I} salt solutions gives Ag_2O . Significant differences in activity have not been established. As regards the relation between particle size and solubility, see reference 88.

Solubility data

The solubility data were recently reviewed critically⁸⁷:

Recommended values

$$\begin{aligned}25^\circ, \mathcal{J} = 0 \\ \log K_{s_0} = -7.71 \\ \log K_{s_1} = -5.7 \\ \log K_{s_2} = -3.72\end{aligned}$$

5.15. SILVER(II) OXIDE

Hydroxo complexes

Ag(OH)_2 and Ag(OH)_3^- (ref. 89).

Solid phases

AgO can be formed by anodic oxidation of elementary silver or by oxidation of Ag^{I} -compounds. Nothing is known about preparations with different activities.

Solubility data

K_{s_0} was calculated from the free enthalpy of formation^{89, 90}, the uncertainty of the $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ potential having an unfavourable influence on the accuracy. The solubility of AgO in alkaline solutions is equal to that of

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

$$\begin{aligned}\log K_{s_{22}} &= -20,6 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inakt.)} \\ &\quad -22,2 \text{ CuO (akt.)} \\ &\quad -23,8 \text{ CuO (inakt.)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_{s_3} &= -3,6 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inakt.)} \\ &\quad -4,5 \text{ CuO (akt.)} \\ &\quad -5,3 \text{ CuO (inakt.)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_{s_4} &= -2,7 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (inakt.)} \\ &\quad -3,6 \text{ CuO (akt.)} \\ &\quad -4,4 \text{ CuO (inakt.)}\end{aligned}$$

5.14. SILBER(I)-OXID

Hydroxokomplexe

Folgende Hydroxokomplexe sind sichergestellt⁸⁷: AgOH , Ag(OH)_2^- .

Feste Phasen

Beim Fällen von Ag^{I} -Salzlösungen bildet sich Ag_2O . Signifikante Aktivitätsunterschiede sind nicht festgestellt. Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Löslichkeit vergl. Ref. 82.

Löslichkeitsdaten

Die Löslichkeitsdaten wurden kürzlich kritisch verarbeitet⁸⁷:

Empfohlene Werte

$$\begin{aligned}25^\circ, \bar{J} &= 0 \\ \log K_{s_0} &= -7,71 \\ \log K_{s_1} &= -5,7 \\ \log K_{s_2} &= -3,72\end{aligned}$$

5.15. SILBER(II)-OXID

Hydroxokomplexe

Ag(OH)_2 und Ag(OH)_3^- (Ref. 89).

Feste Phasen

AgO kann durch anodische Oxydation von elementarem Silber oder durch Oxydation von Ag^{I} -Verbindungen hergestellt werden. Über Präparate verschiedener Aktivität ist nichts bekannt.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} wurde aus der Freien Bildungsenthalpie berechnet^{89, 90}, wobei die Unsicherheit des $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ -Potentials die Genauigkeit beeinträchtigt. Die Löslichkeit von AgO in Laugen ist gleich wie diejenige von Ag_2O ⁸⁹. Es

Ag_2O^{89} . It does not seem certain that the solubility is really due to the formation of $\text{Ag}(\text{OH})_2$ and $\text{Ag}(\text{OH})_3^-$, as postulated by Dirkse and Wiers⁹¹.

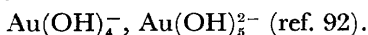
Probable values

$$25^\circ, \bar{f} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -31 \quad (\log K_{s_2} = -5.7, \log K_{s_3} = -3.7)$$

5.16. GOLD(III) HYDROXIDE

Hydroxo complexes



Solid phases

As regards the nature of solid gold(III) hydroxide, nothing is known with certainty. On the basis of dehydration experiments with pyridine, the formula $\text{Au}(\text{OH})_3$ was proposed⁹³. Complete dehydration cannot be obtained owing to early decomposition of the samples.

The K_{s_0} values calculated by Jirsa and Jelinek⁹⁴ from the solubility in H_2SO_4 and HNO_3 may well be the upper limiting values. The K_{s_4} and K_{s_5} values were taken from the results obtained by Johnston and Leland⁹².

Probable values

$$\log K_{s_0} = -46 \quad 22^\circ \quad 0.45 \text{ HNO}_3$$

$$\log K_{s_4} = -3.3 \quad 25^\circ \quad \bar{f} = 0$$

$$\log K_{s_5} = -2.6 \quad 25^\circ \quad \bar{f} = 0$$

5.17. ZINC OXIDE, HYDROXIDES AND HYDROXIDE SALTS OF ZINC

Hydroxo complexes

In the system $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ the presence of the hydroxo complexes ZnOH^+ (ref. 95), $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (ref. 96) has been demonstrated.

Solid phases

Amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2$, α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, β_2 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and ZnO (active and inactive products).

As a rule, upon addition of less than an equivalent amount of alkali to zinc salt solutions hydroxide salts are precipitated. In the case of complete precipitation amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is formed. Aging at room temperature produces either β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ or active ZnO , depending on the experimental conditions^{16, 97}. Other modifications occur only under special conditions⁹⁸. In the system $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ the ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ seems⁹⁹ to be stable at 25° , but the difference in solubility between ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and ZnO (inactive) lies within the accuracy of measurement of the publications consulted. Further, γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ would seem to be slightly more stable than β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

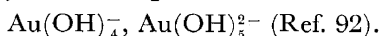
scheint nicht absolut gesichert, dass die Löslichkeit wirklich auf der Bildung von $\text{Ag}(\text{OH})_2$ und $\text{Ag}(\text{OH})_3^-$ beruht, wie dies von Dirkse und Wiers postuliert wird⁹¹.

Vermutliche Werte

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0 \\ \log K_{s_0} = -31 \quad (\log K_{s_2} = -5,7, \log K_{s_3} = -3,7)$$

5.16. GOLD(III)-HYDROXID

Hydroxokomplexe



Über die Natur des festen Gold(III)-hydroxids ist nichts sicheres bekannt. Auf Grund von Entwässerungsversuchen mit Pyridin wurde die Formel $\text{Au}(\text{OH})_3$ vorgeschlagen⁹³. Vollständige Entwässerung wird durch frühzeitige Zersetzung der Präparate verhindert.

Die von Jirsa und Jelinek⁹⁴ aus der Löslichkeit in H_2SO_4 und HNO_3 berechneten K_{s_0} -Werte dürften obere Grenzwerte sein. K_{s_4} und K_{s_5} -Werte wurden den Untersuchungen von Johnston und Leland entnommen⁹².

Vermutliche Werte

$$\begin{array}{llll} \log K_{s_0} & -46 & 22^\circ & 0,45 \text{ HNO}_3 \\ \log K_{s_4} & -3,3 & 25^\circ & \mathcal{J} = 0 \\ \log K_{s_5} & -2,6 & 25^\circ & \mathcal{J} = 0 \end{array}$$

5.17. ZINKOXID, ZINK-HYDROXIDE UND HYDROXIDSALZE DES ZINKS

Hydroxokomplexe

Im System $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ wurden die Hydroxokomplexe ZnOH^+ (Ref. 95), $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Ref. 96) nachgewiesen.

Feste Phasen

Amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO (aktive und inaktive Produkte).

Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Laugenunterschuss entstehen in der Regel Hydroxidsalze. Bei vollständiger Fällung bildet sich zunächst amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Während der Alterung bei Zimmertemperatur treten, je nach Versuchsbedingungen, $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$ oder aktives ZnO auf^{16, 97}. Die übrigen Modifikationen treten nur unter besonderen Bedingungen auf⁹⁸. Bei 25° scheint im System $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ das $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ stabil zu sein⁹⁹, doch liegt der Unterschied der Löslichkeit von $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO (inakt.) innerhalb der Messgenauigkeit der vorliegenden Arbeiten. Ferner scheint $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$ etwas stabiler zu sein als $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$.

Solubility data

The K_{s_0} values stated have been obtained from Feitknecht and Häberli¹⁶. Fulton and Swineheart⁹⁶ determined the K_{s_3} and K_{s_4} for ϵ -Zn(OH)₂. Taking into account the free enthalpy of formation, these figures gave the K_{s_3} and K_{s_4} values for the other precipitates.

Recommended values

$25^\circ, \mathcal{J} = 0$		
$\log K_{s_0} =$	-15.6 to -16.0	am. Zn(OH) ₂
	-16.1 to -16.4	ZnO (active)
	-16.7	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-17.0	ϵ -Zn(OH) ₂ and ZnO (inactive)
$\log K_{s_3} =$	-1.5 to -1.9	am. Zn(OH) ₂
	-2.0 to -2.3	ZnO (active)
	-2.6	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-2.9	ϵ -Zn(OH) ₂ and ZnO (inactive)
$\log K_{s_4} =$	-0.3 to -0.7	am. Zn(OH) ₂
	-0.8 to -1.1	ZnO (active)
	-1.4	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-1.7	ϵ -Zn(OH) ₂ and ZnO (inactive)

Hydroxide salts

- (i) Hydroxide chloride:
Zn(OH)_{1.6}Cl_{0.4} $\log K_{s_0} = -14.2$ 20° $\mathcal{J} = \text{var.}$ (ref. 16, 97)
- (ii) Hydroxide sulphate:
Zn(OH)_{1.5}(SO₄)_{0.25} $\log K_{s_0} = -13.4$ 20° $\mathcal{J} = \text{var.}$ (ref. 100)
- (iii) Hydroxide chromate:
Zn(OH)_{1.6}(CrO₄)_{0.2} $\log K_{s_0} = -16.3$ 20° $\mathcal{J} = 0$ (ref. 101)
- (iv) Hydroxide selenate:
Zn(OH)_{1.5}(SeO₄)_{0.25} $\log K_{s_0} = -13.4$ 20° $\mathcal{J} = \text{var.}$ (ref. 100)
- (v) Hydroxide nitrate:
Zn(OH)_{1.6}(NO₃)_{0.4} $\log K_{s_0} = -13.6$ 25° $\mathcal{J} = \text{var.}$ (ref. 16, 97)
- (vi) Hydroxide carbonate:
Zn(OH)_{1.28}(CO₃)_{0.36} $\log K_{s_0} = -14.4$ 20° $\mathcal{J} = \text{var.}$ (ref. 102)

Addendum added in proof

Recently, Schindler, Althaus and Feitknecht (to be published) found:

$25^\circ, \mathcal{J} = 0$		
$\log K_{s_0} =$	-15.50	am. Zn(OH) ₂
	-16.24	β_1 - Zn(OH) ₂
	-16.20	β_2 - Zn(OH) ₂
	-16.26	γ - Zn(OH) ₂
	-16.15	δ - Zn(OH) ₂
	-16.47	ϵ - Zn(OH) ₂
	-16.66	ZnO (active)
	-16.83	ZnO (inactive)

Hence, ZnO is stable at 25° .

Löslichkeitsdaten

Die aufgeführten K_{s_0} -Werte stammen von Feitknecht und Häberli¹⁶. Fulton und Swinehart⁹⁶ bestimmten K_{s_3} und K_{s_4} für ϵ -Zn(OH)₂. Aus diesen Zahlen ergaben sich unter Berücksichtigung der Freien Bildungsenthalpie¹⁶ die K_{s_3} und K_{s_4} -Werte der übrigen Bodenkörper.

Empfohlene Werte

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

log K_{s_0} =	-15,6 bis -16,0	am. Zn(OH) ₂
	-16,1 bis -16,4	ZnO (akt.)
	-16,7	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-17,0	ϵ -Zn(OH) ₂ und ZnO (inakt.)
log K_{s_3} =	-1,5 bis -1,9	am. Zn(OH) ₂
	-2,0 bis -2,3	ZnO (akt.)
	-2,6	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-2,9	ϵ -Zn(OH) ₂ und ZnO (inakt.)
log K_{s_4} =	-0,3 bis -0,7	am. Zn(OH) ₂
	-0,8 bis -1,1	ZnO (akt.)
	-1,4	β_1 - \sim γ -Zn(OH) ₂
	-1,7	ϵ -Zn(OH) ₂ und ZnO (inakt.)

Hydroxidsalze

(i) Hydroxidchlorid:				
Zn(OH) _{1,6} Cl _{0,4}	log K_{s_0} =	-14,2	20°	\mathcal{J} = var. (Ref. 16, 97)
(ii) Hydroxidsulfat:				
Zn(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25}	log K_{s_0} =	-13,4	20°	\mathcal{J} = var. (Ref. 100)
(iii) Hydroxidchromat:				
Zn(OH) _{1,6} (CrO ₄) _{0,2}	log K_{s_0} =	-16,3	20°	\mathcal{J} = 0 (Ref. 101)
(iv) Hydroxidselenat:				
Zn(OH) _{1,5} (SeO ₄) _{0,25}	log K_{s_0} =	-13,4	20°	\mathcal{J} = var. (Ref. 100)
(v) Hydroxidnitrat:				
Zn(OH) _{1,6} (NO ₃) _{0,4}	log K_{s_0} =	-13,6	25°	\mathcal{J} = var. (Ref. 16, 97)
(vi) Hydroxidkarbonat:				
Zn(OH) _{1,28} (CO ₃) _{0,36}	log K_{s_0} =	-14,4	20°	\mathcal{J} = var. (Ref. 102)

Anmerkung bei der Korrektur

Neuerdings fanden Schindler, Althaus und Feitknecht (demnächst veröffentlicht):

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

log K_{s_0} =	-15,50	am. Zn(OH) ₂
	-16,24	β_1 - Zn(OH) ₂
	-16,20	β_2 - Zn(OH) ₂
	-16,26	γ - Zn(OH) ₂
	-16,15	δ - Zn(OH) ₂
	-16,47	ϵ - Zn(OH) ₂
	-16,66	ZnO (akt.)
	-16,83	ZnO (inakt.)

Demnach ist bei 25° ZnO die stabile Phase.

5.18. CADMIUM HYDROXIDE AND CADMIUM HYDROXIDE SALTS

Hydroxo complexes

In the system Cd^{2+} - H_2O the presence of CdOH^+ (ref. 103), $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ and $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ (ref. 104) was demonstrated.

Solid phases

Stable: $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$

Unstable: $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ and CdO

Upon addition of less than the equivalent amount of alkali mostly hydroxide salts of various composition and stability are precipitated. When precipitating with an excess amount of alkali $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ is formed. Fresh and aged precipitates do not show any significant morphological differences¹⁰⁵. pH-Measurements in solutions with fresh precipitates yield widely varying, but as a rule distinctly higher, K_{s_0} values than aged precipitations. This phenomenon is possibly due to kinetic effects¹⁰⁶. Under special conditions $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (ref. 69) and $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (ref. 107) are formed.

Solubility data

The K_{s_0} values for $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ were calculated from the free enthalpy of formation¹⁰⁶ (ΔG_{298}° , $\text{Cd}^{2+} = -18.56$ kcal)⁷⁵. The K_{s_0} value for active $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ was obtained from Feitknecht and Reinmann^{2, 105, 108}. The K_{s_3} and K_{s_4} values were determined by Gayer and Woontner¹⁰⁴. As to the solubility of $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$ and $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, nothing is known with certainty. In water CdO is converted into $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$.

Recommended values

	$25^\circ, \mathcal{J} = 0$
$\log K_{s_0} = -14.4 \pm 0.1$	$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (inactive)
-13.7	$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (active)
$\log K_{s_3} = -4.7$	$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$
$\log K_{s_4} = -5.1$	$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$

Hydroxide salts

- (i) Hydroxide chloride:
- | | | | | |
|---|------------------------|------------|-------------------|---------------|
| CdOHCl | $\log K_{s_0} = -10.5$ | 25° | $\mathcal{J} = 0$ | (ref. 2, 108) |
| $\text{Cd}(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}_{0.75}$ | $\log K_{s_0} = -11.7$ | 25° | $\mathcal{J} = 0$ | (ref. 2, 108) |
| $\text{Cd}(\text{OH})_{1.33}\text{Cl}_{0.67}$ | $\log K_{s_0} = -12.0$ | 25° | $\mathcal{J} = 0$ | (ref. 2, 108) |
| $\text{Cd}(\text{OH})_{1.56}\text{Cl}_{0.44}$ | $\log K_{s_0} = -12.6$ | 25° | $\mathcal{J} = 0$ | (ref. 2, 108) |
- (ii) Hydroxide bromide:
- | | | | | |
|---|------------------------|------------|-----------------------------|------------|
| $\text{Cd}(\text{OH})_{1.4}\text{Br}_{0.6}$ | $\log K_{s_0} = -11.2$ | 20° | $\mathcal{J} = \text{var.}$ | (ref. 109) |
|---|------------------------|------------|-----------------------------|------------|
- (iii) Hydroxide iodide:
- | | | | | |
|--|------------------------|------------|-----------------------------|------------|
| $\text{Cd}(\text{OH})_{1.5}\text{I}_{0.5}$ | $\log K_{s_0} = -11.4$ | 20° | $\mathcal{J} = \text{var.}$ | (ref. 109) |
|--|------------------------|------------|-----------------------------|------------|

5.18. CADMIUM-HYDROXID UND HYDROXIDSALZE DES CADMIUMS

Hydroxokomplexe

Im System $\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ wurden CdOH^+ (Ref. 103), $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ (Ref. 104) nachgewiesen.

Feste Phasen

Stabil: $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$

Instabil: $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ und CdO

Beim Fällen mit Laugenunterschuss entstehen meist Hydroxidsalze verschiedener Zusammensetzung und Stabilität. Beim Fällen mit überschüssiger Laugenmenge bildet sich $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$. Frische und gealterte Fällungen zeigen keine signifikanten morphologischen Unterschiede¹⁰⁵. Indessen ergeben pH-Messungen in Lösungen über frischen Fällungen stark streuende, in der Regel aber deutlich höhere K_{s_0} -Werte. Die Erscheinung ist möglicherweise auf kinetische Effekte zurückzuführen¹⁰⁶. Unter besonderen Bedingungen entstehen $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (Ref. 69) und $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (Ref. 107).

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} für $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ wurde aus der Freien Bildungsenthalpie¹⁰⁶ berechnet ($\Delta G_{298}^\circ \text{Cd}^{2+} = -18,56 \text{ kcal}^{75}$). Der Wert für aktives $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ stammt von Feitknecht und Reinmann^{2, 105, 108}. K_{s_3} und K_{s_4} wurden von Gayer und Woontner¹⁰⁴ bestimmt. Über die Löslichkeit von $\alpha\text{-Cd}(\text{OH})_2$ und $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ist nichts sicheres bekannt. CdO wandelt sich unter Wasser in $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ um.

Empfohlene Werte

$25^\circ, \bar{J} = 0$

$\log K_{s_0} = -14,4 \pm 0,1 \quad \beta\text{-Cd}(\text{OH})_2 \text{ (inakt.)}$

$-13,7 \quad \beta\text{-Cd}(\text{OH})_2 \text{ (akt.)}$

$\log K_{s_3} = -4,7 \quad \beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$

$\log K_{s_4} = -5,1 \quad \beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$

Hydroxidsalze

(i) Hydroxidchlorid:

$\text{CdOHCl} \quad \log K_{s_0} = -10,5 \quad 25^\circ \quad \bar{J} = 0 \text{ (Ref. 2, 108)}$

$\text{Cd}(\text{OH})_{1,25}\text{Cl}_{0,75} \quad \log K_{s_0} = -11,7 \quad 25^\circ \quad \bar{J} = 0 \text{ (Ref. 2, 108)}$

$\text{Cd}(\text{OH})_{1,33}\text{Cl}_{0,67} \quad \log K_{s_0} = -12,0 \quad 25^\circ \quad \bar{J} = 0 \text{ (Ref. 2, 108)}$

$\text{Cd}(\text{OH})_{1,56}\text{Cl}_{0,44} \quad \log K_{s_0} = -12,6 \quad 25^\circ \quad \bar{J} = 0 \text{ (Ref. 2, 108)}$

(ii) Hydroxidbromid:

$\text{Cd}(\text{OH})_{1,4}\text{Br}_{0,6} \quad \log K_{s_0} = -11,2 \quad 20^\circ \quad \bar{J} = \text{var. (Ref. 109)}$

(iii) Hydroxidjodid:

$\text{Cd}(\text{OH})_{1,5}\text{I}_{0,5} \quad \log K_{s_0} = -11,4 \quad 20^\circ \quad \bar{J} = \text{var. (Ref. 109)}$

5.19. MERCURY(II) OXIDE

Hydroxo complexes

HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (ref. 110–112) and $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ (ref. 111, 112).

Solid phases

As solid phases yellow and red forms of HgO occur. The yellow samples have a finer grain. The difference, however, in free enthalpy between the unstable yellow and the red form is only about 30 cal^{112, 113}.

Solubility data

The K_{s_0} value was calculated from the potential of the Hg , HgO -electrode⁷⁵ and the free enthalpy of formation of the $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ -ion¹¹⁴. The K_{s_1} and K_{s_2} values were calculated from K_{s_0} and the first two hydrolysis constants¹¹⁰. The calculated K_{s_2} -value is in perfect agreement with the results of direct analytical determinations^{111, 112}. The K_{s_3} value was taken from the publications by Fuseya¹¹¹ and by Garrett and Hirschler¹¹².

Recommended values

$\text{HgO}_{\text{red}}, 25^\circ, \mathcal{J} = 0$

$\log K_{s_0} = -25.4$

$\log K_{s_1} = -15.2$

$\log K_{s_2} = -3.6$

$\log K_{s_3} = -4.5$

5.20. OXIDES, HYDROXIDES AND OXIDE-HYDROXIDES OF ALUMINIUM

Hydroxo complexes

There is still a great deal of uncertainty about the composition and stability of the *hydroxo complexes* occurring in solution. While the existence of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ seems to have been established¹¹⁵ with more-or-less certainty in the alkaline range, the complexes occurring in acid solution are still largely unknown. Recent publications^{115, 116} point to the occurrence of a polynuclear complex having the composition $\text{Al}_n(\text{OH})_{2.5n}^{0.5n+}$ ($n = 6?$).

Solid phases

Amorphous aluminium hydroxide (several active forms)

$\text{Al}(\text{OH})_3$:	α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hydrargillite)	γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite)†
AlOOH :	α - AlOOH (diaspore)	γ - AlOOH (boehmite, various active forms)
Al_2O_3 :	α - Al_2O_3 (corundum)	γ - Al_2O_3 besides various modifications which are formed as intermediates in the thermal decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and AlOOH .

Fresh precipitates from aluminium salt solutions show different activities,

† Distinction between α and γ as originally proposed by Haber.

5.19. QUECKSILBER(II)-OXID

Hydroxokomplexe

In Lösung sind HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (Ref. 110–112) und $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ (Ref. 111, 112).

Feste Phasen

Als feste Phasen treten gelbe und rote Präparate von HgO auf. Gelbe Präparate sind feinkörniger. Indes beträgt der Unterschied in der Freien Enthalpie zwischen der instabilen gelben und der roten Form nur *ca.* 30 cal^{112, 113}.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} wurde aus dem Potential der Hg , HgO -Elektrode⁷⁵ und der Freien Bildungsenthalpie des $\text{Hg}_{\text{aq}}^{2+}$ -Ions¹¹⁴ berechnet. K_{s_1} und K_{s_2} wurden aus K_{s_0} und den beiden ersten Hydrolysekonstanten¹¹⁰ berechnet. Der berechnete K_{s_2} -Wert stimmt vorzüglich mit direkten analytischen Bestimmungen^{111, 112} überein. K_{s_3} wurde den Arbeiten von Fuseya¹¹¹ und Garrett und Hirschler¹¹² entnommen.

Empfohlene Werte

$$\text{HgO}_{\text{rot}}, 25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -25,4$$

$$\log K_{s_1} = -15,2$$

$$\log K_{s_2} = -3,6$$

$$\log K_{s_3} = -4,5$$

5.20. OXIDE, HYDROXIDE UND OXIDHYDROXIDE DES ALUMINIUMS

Hydroxokomplexe

Über Zusammensetzung und Stabilität der in Lösung auftretenden *Hydroxokomplexe* bestehen zur Zeit noch grosse Unsicherheiten. Während im alkalischen Gebiet die Existenz von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ einigermaßen gesichert scheint¹¹⁵, sind die in saurer Lösung auftretenden Komplexe noch weitgehend unbekannt. Neuere Arbeiten^{115, 116} weisen auf das Auftreten eines vielkernigen Komplexes der Zusammensetzung $\text{Al}_n(\text{OH})_{2,5n}^{0,5n+}$ ($n = 6?$) hin.

Feste Phasen

Amorphes Aluminiumhydroxid (verschiedene aktive Formen).

$\text{Al}(\text{OH})_3$: α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hydrargillit)

γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerit)†

AlOOH : α - AlOOH (Diaspor)

γ - AlOOH (Böhmit, verschiedene aktive Formen)

Al_2O_3 : α - Al_2O_3 (Korund)

γ - Al_2O_3 nebst verschiedenen, als Zwischenprodukte bei der thermischen Zersetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und AlOOH entstehenden Modifikationen.

Die aus Al^{III} -Lösungen gefällten frischen Präparate weisen, je nach

† Unterscheidung von α und γ nach dem ursprünglich von Haber gemachten Vorschlag.

depending on the pre-treatment of the solution. When alkali is added rapidly to acidic solutions, active ("monomeric") amorphous hydroxide is formed. Precipitation of partly hydrolysed solutions likewise leads to an amorphous product which, however, is considerably more inactive¹¹⁷.

The nature of the aged products depends strongly on temperature and pH. At room temperature boehmite, bayerite and hydrargillite (stable) may occur.

Solubility data

The solubility of the various precipitates is still largely unknown. The numerous data are very uncertain inasmuch as they do not form a sufficient basis to decide which phase was present. Also, the data derived from pH-measurements as such are doubtful, because the protolysis of the Al^{3+} ion has not been definitely clarified.

The following values are based on a critical evaluation of the investigations made by Fricke and Meyring¹¹⁸ and by Fricke and Jucaitis¹¹⁹, which give a relative measure of the Ks_4 values of various precipitates, and by Gayer, Thompson and Zajicek¹⁹, who studied the solubility of " $Al(OH)_3$ " in dilute acids and alkalis. If we apply the solubility constants of the last-mentioned publication to bayerite, we obtain the following values, which are given with reserve:

	$25^\circ, f = 0$
$\log Ks_0 =$	-31.2 am. $Al(OH)_3$ (inactive)
	-31.7 γ - $AlOOH$
	-33.0 γ - $Al(OH)_3$
	-33.8 α - $Al(OH)_3$
$\log Ks_4 =$	1.3 am. $Al(OH)_3$ (inactive)
	0.8 γ - $AlOOH$
	-0.5 γ - $Al(OH)_3$
	-1.3 α - $Al(OH)_3$

5.21. OXIDES, HYDROXIDES AND OXIDE-HYDROXIDES OF GALLIUM(III)

Hydroxo complexes

While Fricke and Meyring¹²⁰ postulate a series of mononuclear complexes from $GaOH^{2+}$ to $Ga(OH)_6^{3-}$, polynuclear complexes were also presumed to exist¹²¹.

Solid phases

Known *solid phases* are: amorphous $Ga(OH)_3$, $GaOOH$ (isomorphous with α - $AlOOH$), α - Ga_2O_3 (isomorphous with α - Al_2O_3), β - Ga_2O_3 and other phases of the composition Ga_2O_3 . Precipitation of Ga^{III} salt solutions gives amorphous hydroxide which, upon aging, is converted into $GaOOH$. Under mother liquor $GaOOH$ is (presumably) stable at room temperature¹²².

Vorbehandlung der Lösung, verschiedene Aktivität auf. Bei rascher Zugabe von Lauge zu sauren Al^{III} -Lösungen entsteht aktives ("monomeres") amorphes Hydroxid. Beim Fällen von partiell hydrolysierten Lösungen entsteht ebenfalls ein amorphes Produkt, das aber wesentlich inaktiver ist¹⁷.

Die Alterungsprodukte hängen stark von Temperatur und pH ab, und es können bei Zimmertemperatur Böhmit, Bayerit und Hydrargillit (stabil) auftreten.

Löslichkeitsdaten

Die Löslichkeit der verschiedenen Bodenkörper ist noch weitgehend unbekannt. Die zahlreichen Daten sind insofern höchst unsicher, als die Zuordnung zu einer bestimmten Phase auf Grund der vorliegenden Angaben problematisch ist. Zudem sind die aus pH-Messungen ermittelten Daten an sich fragwürdig, weil die Protolyse des Al^{3+} -Ions, wie bereits erwähnt, nicht restlos geklärt ist.

Die untenstehenden Werte stützen sich auf eine kritische Auswertung der Arbeiten von Fricke und Meyring¹⁸ und Fricke und Jucaitis¹⁹, welche ein relatives Mass für Ks_4 für verschiedene Bodenkörper enthalten, sowie der Arbeit von Gayer, Thompson und Zajicek¹⁹, welche die Löslichkeit von " $\text{Al}(\text{OH})_3$ " in verdünnten Säuren und Laugen untersuchten. Wenn wir die Löslichkeitskonstanten der letztgenannten Arbeit dem Bayerit zuordnen, so erhalten wir folgende mit Vorbehalt wiedergegebenen Werte:

	$25^\circ, \mathcal{J} = 0$
$\log Ks_0 =$	$-31,2$ am. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (inakt.)
	$-31,7$ $\gamma\text{-AlOOH}$
	$-33,0$ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
	$-33,8$ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
$\log Ks_4 =$	$1,3$ am. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (inakt.)
	$0,8$ $\gamma\text{-AlOOH}$
	$-0,5$ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
	$-1,3$ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$

5.21. OXIDE, HYDROXIDE UND OXIDHYDROXIDE DES GALLIUMS(III)

Hydroxokomplexe

Während Fricke und Meyring¹²⁰ eine Serie einkerniger Komplexe vom GaOH^{2+} bis $\text{Ga}(\text{OH})_6^{3-}$ postulieren, wurden auch mehrkernige Komplexe vermutet¹²¹.

Feste Phasen

Feste Phasen sind bekannt: amorphes $\text{Ga}(\text{OH})_3$, GaOOH (isomorph mit $\alpha\text{-AlOOH}$), $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (isomorph mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und weitere Phasen der Zusammensetzung Ga_2O_3 . Beim Fällen von Ga^{III} -Salzlösungen fällt primär amorphes Hydroxid aus, das zu GaOOH altert. Bei Zimmertemperatur unter Mutterlauge ist (vermutlich) GaOOH , oberhalb 300° $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ stabil¹²².

Solubility data

The values for GaOOH were taken from work done by Fetter¹²³. The K_{s_0} value for amorphous hydroxide was estimated from various investigations^{14, 124, 125} taking into account that these values represent the upper limiting values.

Recommended values

$$25^\circ, \bar{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -37 \quad \text{am. Ga(OH)}_3$$

$$-39.1 \quad \text{GaOOH}$$

$$\log K_{s_4} = 2.4 \quad \text{am. Ga(OH)}_3$$

$$0.3 \quad \text{GaOOH}$$

5.22. INDIUM(III) HYDROXIDE AND INDIUM(III) OXIDE**Hydroxo complexes**

InOH^{2+} , In(OH)_2^+ and $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{(n+3)+}$ (ref. 126).

Solid phases

The precipitate from indium(III) salt solutions is crystalline In(OH)_3 ¹²⁷. This hydroxide is converted into In_2O_3 upon annealing.

Solubility data

The K_{s_0} value for In(OH)_3 was determined by Aksel'rud and Spivakovskii¹²⁸. The value for In_2O_3 was calculated from the heat of formation¹²⁹, entropy¹³⁰ and the free enthalpy of formation⁷⁵ of In^{3+} .

Recommended values

$$25^\circ, \bar{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -36.9 \quad \text{In(OH)}_3$$

$$-35.9 \quad \text{In}_2\text{O}_3$$

5.23. THALLIUM(III) OXIDE**Hydroxo complexes**

TlOH^{2+} , Tl(OH)_2^+ (ref. 131).

Solid phases

Precipitation of Tl^{III} salt solutions immediately gives crystalline Tl_2O_3 of small particle size. Freshly precipitated samples and samples aged at room temperature do not show any noticeable differences in activity¹⁸.

Solubility data

The K_{s_0} value was taken from work done by Schindler¹⁸. The K_{s_1} and K_{s_2} values were calculated from K_{s_0} and the hydrolysis constants¹³¹.

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

Löslichkeitsdaten

Die Werte für GaOOH wurden der Arbeit von Fetter¹²³ entnommen. K_{s_0} für amorphes Hydroxid wurde aus verschiedenen Arbeiten^{14, 124, 125} abgeschätzt unter Berücksichtigung der Tatsache, dass diese Zahlen obere Grenzwerte darstellen.

Empfohlene Werte

$$\begin{aligned} & 25^\circ, \bar{f} = 0 \\ \log K_{s_0} &= -37 \quad \text{am. Ga(OH)}_3 \\ & -39,1 \quad \text{GaOOH} \\ \log K_{s_4} &= 2,4 \quad \text{am. Ga(OH)}_3 \\ & 0,3 \quad \text{GaOOH} \end{aligned}$$

5.22. INDIUM(III)-HYDROXID UND INDIUM(III)-OXID

Hydroxokomplexe

InOH^{2+} , In(OH)_2^+ und $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{(n+3)+}$ (Ref. 126).

Feste Phasen

Aus In^{III} -Lösungen fällt primär kristallines In(OH)_3 aus¹²⁷. Das Hydroxid geht beim Glühen in In_2O_3 über.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} für In(OH)_3 wurde von Aksel'rud und Spivakovskii¹²⁸ bestimmt. Der Wert für In_2O_3 wurde aus der Bildungswärme¹²⁹, der Entropie¹³⁰ und Freien Bildungsenthalpie des In^{3+} berechnet¹³⁰.

Empfohlene Werte

$$\begin{aligned} & 25^\circ, \bar{f} = 0 \\ \log K_{s_0} &= -36,9 \quad \text{In(OH)}_3 \\ & -35,9 \quad \text{In}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

5.23. THALLIUM(III)-OXID

Hydroxokomplexe

TlOH^{2+} , Tl(OH)_2^+ (Ref. 131).

Feste Phasen

Beim Fällen von Tl^{III} -Salzlösungen entsteht unmittelbar kristallines Tl_2O_3 kleiner Teilchengröße. Frisch gefällte und bei Zimmertemperatur gealterte Präparate zeigen keine merklichen Unterschiede in der Aktivität¹⁸.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} wurde der Arbeit von Schindler¹⁸ entnommen. K_{s_1} und K_{s_2} wurden aus K_{s_0} und den Hydrolysekonstanten¹³¹ berechnet.

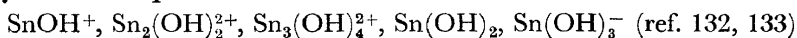
Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 3 \text{ NaClO}_4$$

$$\log K_{s_0} = -45.0$$

$$\log K_{s_1} = -31.9$$

$$\log K_{s_2} = -19.2$$

5.24. TIN(II) OXIDE**Hydroxo complexes****Solid phases**

Precipitation of Sn^{II} salt solutions yields initially $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (ref. 134), which invariably has a low Sn^{IV} -content. The oxide-hydroxide is unstable and is easily converted into stable SnO .

Solubility data

The solubility constants mentioned below were obtained from the work done by Garrett and Heiks¹³³, taking into account data obtained by Gormann and Leighton¹³⁵.

Recommended values

$$25^\circ, \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -26.2 \quad \text{SnO}$$

$$\log K_{s_2} = -5.3 \quad \text{SnO}$$

$$\log K_{s_3} = -0.9 \quad \text{SnO}$$

5.25. TIN(IV) OXIDE**Hydroxo complexes**

Hydroxo complexes occurring in solution are unknown.

Solid phases

Fresh precipitates from Tin^{IV} salt solutions are amorphous. After prolonged aging the X-ray diagram shows broadened reflexes of a poorly crystalline SnO_2 .

Solubility data

The K_{s_0} value for inactive SnO_2 was calculated from the free enthalpy of formation. The solubility of various active precipitates was determined in our laboratory¹³⁶.

Probable values

$$\log K_{s_0} = -58 \quad \text{fresh precipitate} \quad 20^\circ \quad \mathcal{J} = \text{var.}$$

$$-61 \quad \text{SnO}_2 \text{ (active)} \quad 20^\circ \quad \mathcal{J} = \text{var.}$$

$$-64.5 \quad \text{SnO}_2 \text{ (inactive)} \quad 25^\circ \quad \mathcal{J} = 0$$

Empfohlene Werte

$$25^\circ, \mathcal{J} = 3 \text{ NaClO}_4$$

$$\log K_{s_0} = -45,0$$

$$\log K_{s_1} = -31,9$$

$$\log K_{s_2} = -19,2$$

5.24. ZINN(II)-OXID**Hydroxokomplexe**

SnOH^+ , $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ (Ref. 132, 133).

Feste Phasen

Beim Fällen von Sn^{II} -Salzlösungen fällt primär $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (Ref. 134) aus, das aber stets einen geringen Sn^{IV} -Gehalt aufweist. Das Oxidhydroxid ist instabil und geht leicht in das stabile SnO über.

Löslichkeitsdaten

Die unten angeführten Löslichkeitskonstanten wurden der Arbeit von Garrett und Heiks¹³³, unter Berücksichtigung der Daten von Gormann und Leighton¹³⁵, entnommen.

Empfohlene Werte

$$25^\circ \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -26,2 \quad \text{SnO}$$

$$\log K_{s_2} = -5,3 \quad \text{SnO}$$

$$\log K_{s_3} = -0,9 \quad \text{SnO}$$

5.25. ZINN(IV)-OXID**Hydroxokomplexe**

Die in Lösung auftretenden Hydroxokomplexe sind unbekannt.

Feste Phasen

Frische Fällungen aus Sn^{IV} -Lösungen sind amorph. Im Verlauf der Alterung treten die stark verbreiterten Reflexe eines stark gestörten SnO_2 -Gitters auf.

Löslichkeitsdaten

Der K_{s_0} -Wert für inaktives SnO_2 wurde aus der Freien Bildungsenthalpie berechnet. Die Löslichkeit von verschiedenen aktiven Fällungen wurde im hiesigen Institut bestimmt¹³⁶.

Vermutliche Werte

$$\log K_{s_0} = -58 \quad \text{frische Fällung} \quad 20^\circ \mathcal{J} = \text{var.}$$

$$-61 \quad \text{SnO}_2 \text{ (akt.)} \quad 20^\circ \mathcal{J} = \text{var.}$$

$$-64,5 \quad \text{SnO}_2 \text{ (inakt.)} \quad 25^\circ \mathcal{J} = 0$$

5.26. OXIDES AND OXIDE-HYDROXIDES OF LEAD(II)

Hydroxo complexes

PbOH^+ , $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$
(ref. 137, 138)

Solid phases

Upon addition of less than an equivalent amount of alkali, hydroxide salts are mainly precipitated. Outside the stability range of these compounds, primarily $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ is precipitated¹³⁹. Dehydration yields PbO (red) at elevated temperatures and PbO (yellow) at low temperatures. Stable: PbO (red).

Solubility data

The K_{s_3} value of the various precipitates were taken from the results obtained by Randall and Spencer¹⁴⁰ and those by Garrett, Vellenga and Fontana¹⁴¹, which showed good agreement. K_{s_2} values were also taken from Garrett, Vellenga and Fontana¹⁴¹. The K_{s_0} value for PbO (red) was calculated from e.m.f.-measurements of the cells Hg , $\text{HgO}/1\text{M NaOH}/\text{PbO}$, Pb^{142} and Pb , $\text{PbO}/\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2(\text{Pt})^{143}$ and from the free enthalpy of formation of Pb^{2+} . A value of the same order of magnitude can also be obtained from K_{s_2} (ref. 141) and β_2 (ref. 138).

Recommended values

	$25^\circ, \bar{J} = 0$
$\log K_{s_0} =$	$-14.9 \text{ Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-15.1 \text{ PbO (yellow)}$
	-15.3 PbO (red)
$\log K_{s_2} =$	$-4.0 \text{ Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-4.2 \text{ PbO (yellow)}$
	-4.4 PbO (red)
$\log K_{s_3} =$	$-1.0 \text{ Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-1.2 \text{ PbO (yellow)}$
	-1.4 PbO (red)

5.27. LEAD(IV) OXIDE

Hydroxo complexes

As regards hydroxo complexes little is known.

Solid phases

Known are $\alpha\text{-PbO}_2$ (orthorhombic) and $\beta\text{-PbO}_2$ (tetragonal). Probably the latter is the more stable modification¹⁴⁴.

Solubility data

In agreement with Latimer¹⁴⁵ the K_{s_0} value was estimated from analytical investigations taking into account the free enthalpy of formation. K_{s_6} was obtained from Töpelmann's work¹⁴⁶.

5.26. OXIDE UND OXIDHYDROXIDE DES BLEI(II)

Hydroxokomplexe

PbOH^+ , $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$
(Ref. 137, 138).

Feste Phasen

Beim Fällen mit Laugenunterschuss fallen meist Hydroxidsalze aus. Ausserhalb des Stabilitätsbereiches dieser Verbindungen fällt primär $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ aus¹³⁹. Durch Entwässerung entsteht bei höherer Temperatur $\text{PbO}(\text{rot})$, bei niedriger Temperatur $\text{PbO}(\text{gelb})$. Stabil: $\text{PbO}(\text{rot})$.

Löslichkeitsdaten

K_{s_3} der verschiedenen Bodenkörper wurden den gut übereinstimmenden Arbeiten von Randall und Spencer¹⁴⁰ und Garrett, Vellenga und Fontana¹⁴¹ entnommen. K_{s_2} -Werte stammen von Garrett u.M.¹⁴¹. K_{s_0} für $\text{PbO}(\text{rot})$ wurde aus EMK-Messungen der Ketten Hg , $\text{HgO}/1\text{M NaOH}/\text{PbO}$, Pb^{142} Pb , $\text{PbO}/\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2(\text{Pt})^{143}$ und der Freien Bildungsenthalpie von Pb^{2+} berechnet. Ein Wert derselben Grössenordnung wird auch erhalten aus K_{s_2} (Ref. 141) und β_2 (Ref. 138).

Empfohlene Werte

	$25^\circ, \bar{f} = 0$
$\log K_{s_0} =$	$-14,9 \quad \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-15,1 \quad \text{PbO}(\text{gelb})$
	$-15,3 \quad \text{PbO}(\text{rot})$
$\log K_{s_2} =$	$-4,0 \quad \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-4,2 \quad \text{PbO}(\text{gelb})$
	$-4,4 \quad \text{PbO}(\text{rot})$
$\log K_{s_3} =$	$-1,0 \quad \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$
	$-1,2 \quad \text{PbO}(\text{gelb})$
	$-1,4 \quad \text{PbO}(\text{rot})$

5.27. BLEI(IV)-OXID

Hydroxokomplexe

Über Hydroxokomplexe ist wenig bekannt.

Feste Phasen

Bekannt sind das α - PbO_2 (o.rh.) und das β - PbO_2 (tetrag.). Wahrscheinlich ist letzteres beständiger¹⁴⁴.

Löslichkeitsdaten

K_{s_0} wurde, in Übereinstimmung mit Latimer¹⁴⁵, aus analytischen Untersuchungen unter Berücksichtigung der Freien Bildungsenthalpie abgeschätzt. K_{s_6} wurde der Arbeit von Töpelmann entnommen¹⁴⁶.

Probable values

$$25^\circ, \bar{f} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -64 \quad \beta\text{-PbO}_2$$

$$\log K_{s_6} = -4.5 \quad \beta\text{-PbO}_2$$

Summary

The values in **bold type** are recommended. The values not in bold are those given with reserve.

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

Vermutliche Werte

$$25^{\circ}, \mathcal{J} = 0$$

$$\log K_{s_0} = -64 \quad \beta\text{-PbO}_2$$

$$\log K_{s_6} = -4,5 \quad \beta\text{-PbO}_2$$

Zusammenfassung

Fettgedruckte Zahlen sind empfohlene Werte. Nicht fettgedruckte Zahlen sind Werte, die mit Vorbehalt wiedergegeben werden.

<i>Feste Phase</i>	$T(^{\circ}\text{C})$	\bar{J}	$\log K$	
am. $\text{Be}(\text{OH})_2$	25	0	$K_{S_0} - 20,8$	$K_{S_{33}} - 29,3$
			$K_{S_3} - 2,2$	$K_{S_4} - 2,4$
α - $\text{Be}(\text{OH})_2$	25	0	$K_{S_0} - 21,1$	$K_{S_{33}} - 30,3$
			$K_{S_3} - 2,5$	$K_{S_4} - 2,7$
β - $\text{Be}(\text{OH})_2$	25	0	$K_{S_0} - 21,5$	$K_{S_{33}} - 31,4$
			$K_{S_3} - 2,9$	$K_{S_4} - 3,1$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (akt.)	25	0	$K_{S_0} - 9,2$	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (inakt.)	25	0	$K_{S_0} - 10,9$	$K_{S_1} - 8,3$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	0	$K_{S_0} - 5,4_3$	$K_{S_1} - 4,0_3$
$\text{Sc}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 33$	
$\text{Y}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 22,8$	
$\text{La}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 18,9$	
$\text{La}(\text{OH})_3$ (inakt.)	18	var.	$K_{S_0} - 21,0$	
$\text{Ce}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 20,1$	
$\text{Pr}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 21,1$	
$\text{Nd}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 21,5$	
$\text{Nd}(\text{OH})_3$ (inakt.)	25	0	$K_{S_0} - 23,1$	
$\text{Pm}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 21,8$	
$\text{Sm}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 22,1$	
$\text{Eu}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 22,5$	
$\text{Cd}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 22,7$	
$\text{Tb}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 22,9$	
$\text{Dy}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,1$	
$\text{Ho}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,2$	
$\text{Er}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,3$	
$\text{Tm}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,5$	
$\text{Yb}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,6$	
$\text{Lu}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 23,7$	
am. $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25	0	$[\text{TiO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - 29$	
am. $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25	var.	$[\text{ZrO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - 25,5$	
am. $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25	var.	$[\text{CeO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - 24,4$	
am. $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25	var.	$[\text{HfO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - 25,4$	
am. $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25	var.	$[\text{ThO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - 23,3$	
am. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (akt.)	25	var.	$K_{S_0} - 30$	
	20	var.	$K_{S_4} - 0,4$	
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	25	0	$K_{S_0} - 12,8$	$K_{S_3} - 5,0$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (akt.)	25	verd.	$K_{S_0} - 14$	$K_{S_3} - 4$
			$K_{S_4} - 4,5$	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (inakt.)	25	0	$K_{S_0} - 15,1$	$K_{S_3} - 5,1$
			$K_{S_4} - 5,5$	

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

<i>Feste Phase</i>	<i>T(°C)</i>	<i>f</i>	<i>log K</i>	
am. Fe(OH) ₃ (akt.)	25	3 NaClO ₄	<i>K</i> _{S₀ -38,7}	<i>K</i> _{S₁ -27,5}
			<i>K</i> _{S₂₂ -51,9}	<i>K</i> _{S₂ -16,6}
			<i>K</i> _{S₄ -4,5}	
am. Fe(OH) ₃ (inakt.)	25	3 NaClO ₄	<i>K</i> _{S₀ -39,1}	<i>K</i> _{S₁ -27,9}
			<i>K</i> _{S₃₃ -52,7}	<i>K</i> _{S₂ -17,0}
			<i>K</i> _{S₄ -4,9}	
α-Fe ₂ O ₃	25	0	<i>K</i> _{S₀ -42,7}	
Co(OH) ₂ blau	ZT	0	<i>K</i> _{S₀ -14,2}	
	25	0		<i>K</i> _{S₃ -3,6}
Co(OH) ₂ rosa (akt.)	ZT	0	<i>K</i> _{S₀ -14,8}	
	25	0		<i>K</i> _{S₃ -4,2}
Co(OH) ₂ rosa (inakt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -15,7}	<i>K</i> _{S₃ -5,1}
Ni(OH) ₂ (akt.)	ZT	0	<i>K</i> _{S₀ -14,7}	<i>K</i> _{S₃ -1,7}
Ni(OH) ₂ (inakt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -17,2}	<i>K</i> _{S₃ -4,2}
Cu ₂ O	25	0	<i>K</i> _{S₀ -14,7}	
Cu(OH) ₂ (inakt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -18,8}	<i>K</i> _{S₂₂ -20,6}
			<i>K</i> _{S₃ -3,6}	<i>K</i> _{S₄ -2,7}
CuO (akt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -19,7}	<i>K</i> _{S₂₂ -22,2}
			<i>K</i> _{S₃ -4,5}	<i>K</i> _{S₄ -3,6}
CuO (inakt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -20,5}	<i>K</i> _{S₂₂ -23,8}
			<i>K</i> _{S₃ -5,3}	<i>K</i> _{S₄ -4,4}
Cu(OH) _{1,5} (NO ₃) _{0,5}	25	0	<i>K</i> _{S₀ -16,4}	
Cu(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25}	25	0	<i>K</i> _{S₀ -17,1}	
Cu(OH) _{1,5} Cl _{0,5}	25	0	<i>K</i> _{S₀ -17,3}	
Cu(OH) _{1,5} Br _{0,5}	25	0	<i>K</i> _{S₀ -17,1}	
Cu(OH) _{1,71} (ClO ₄) _{0,29}	25	0	<i>K</i> _{S₀ -17,2}	
Ag ₂ O	25	0	<i>K</i> _{S₀ -7,71}	<i>K</i> _{S₁ -5,7}
			<i>K</i> _{S₂ -3,72}	
AgO	25	0	<i>K</i> _{S₀ -31}	<i>K</i> _{S₂ -5,7}
			<i>K</i> _{S₃ -3,7}	
Au(OH) ₃	22	0,45 var.	<i>K</i> _{S₀ -46}	
	25	0	<i>K</i> _{S₄ -3,3}	<i>K</i> _{S₅ -2,6}
α u. Zn(OH) ₂	25	0	<i>K</i> _{S₀ -15,6}	bis -16,0
			<i>K</i> _{S₃ -1,5}	bis -1,9
			<i>K</i> _{S₄ -0,3}	bis -0,7
Zn) (akt.)	25	0	<i>K</i> _{S₀ -16,1}	bis -16,4
			<i>K</i> _{S₃ -2,0}	bis -2,3
			<i>K</i> _{S₄ -0,8}	bis -1,1
β ₁ ~ ν-Zn(OH) ₂	25	0	<i>K</i> _{S₀ -16,7}	<i>K</i> _{S₃ -2,6}
			<i>K</i> _{S₄ -1,4}	

<i>Feste Phase</i>	<i>T</i> (°C)	<i>f</i>	<i>log K</i>	
ϵ -Zn(OH) ₂ ~ZnO (inakt.)	25	0	<i>K</i> ₅₀ -17,0	<i>K</i> ₃ -2,9
			<i>K</i> ₄ -1,7	
Zn(OH) _{1,6} Cl _{0,4}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -14,2	
Zn(OH) _{1,5} (SO ₄) _{0,25}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -13,4	
Zn(OH) _{1,6} (CrO ₄) _{0,2}	20	0	<i>K</i> ₅₀ -16,3	
Zn(OH) _{1,5} (SeO ₄) _{0,25}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -13,4	
Zn(OH) _{1,6} (NO ₃) _{0,4}	25	var.	<i>K</i> ₅₀ -13,6	
Zn(OH) _{1,28} (CO ₃) _{0,36}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -14,4	
β -Cd(OH) ₂ (akt.)	25	0	<i>K</i> ₅₀ -13,7	
β -Cd(OH) ₂ (inakt.)	25	0	<i>K</i> ₅₀ -14,4	<i>K</i> ₃ -4,7
			<i>K</i> ₄ -5,1	
CdOHCl	25	0	<i>K</i> ₅₀ -10,5	
Cd(OH) _{1,25} Cl _{0,75}	25	0	<i>K</i> ₅₀ -11,7	
Cd(OH) _{1,33} Cl _{0,67}	25	0	<i>K</i> ₅₀ -12,0	
Cd(OH) _{1,56} Cl _{0,44}	25	0	<i>K</i> ₅₀ -12,6	
Cd(OH) _{1,4} Br _{0,6}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -11,2	
Cd(OH) _{1,5} I _{0,5}	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -11,4	
HgO rot	25	0	<i>K</i> ₅₀ -25,4	<i>K</i> ₁ -15,2
			<i>K</i> ₂ -3,6	<i>K</i> ₃ -4,5
am. Al(OH) ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -31,2	<i>K</i> ₄ 1,3
γ -AlOOH	25	0	<i>K</i> ₅₀ -31,7	<i>K</i> ₄ 0,8
γ -Al(OH) ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -33,0	<i>K</i> ₄ -0,5
α -Al(OH) ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -33,8	<i>K</i> ₄ -1,3
am. Ga(OH) ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -37	<i>K</i> ₄ 2,4
GaOOH	25	0	<i>K</i> ₅₀ -39,1	<i>K</i> ₄ 0,3
In ₂ O ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -35,9	
In(OH) ₃	25	0	<i>K</i> ₅₀ -36,9	
Tl ₂ O ₃	25	3 NaClO ₄	<i>K</i> ₅₀ -45,0	<i>K</i> ₁ -31,9
			<i>K</i> ₂ -19,2	
SnO	25	0	<i>K</i> ₅₀ -26,2	<i>K</i> ₂ -5,3
			<i>K</i> ₃ -0,9	
am. SnO ₂	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -58	
SnO ₂ (akt.)	20	var.	<i>K</i> ₅₀ -61	
SnO ₂ (inakt.)	25	0	<i>K</i> ₅₀ -64,5	
Pb ₂ O(OH) ₂	25	0	<i>K</i> ₅₀ -14,9	<i>K</i> ₂ -4,0
			<i>K</i> ₃ -1,0	
PbO gelb	25	0	<i>K</i> ₅₀ -15,1	<i>K</i> ₂ -4,2
			<i>K</i> ₃ -1,2	

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

Feste Phase	T(°C)	f	log K	
PbO rot	25	0	$K_{S_0} - 15,3$ $K_{S_3} - 1,4$	$K_{S_2} - 4,4$
β -PbO ₂	25	0	$K_{S_0} - 64$	$K_{S_6} - 4,5$

Literaturverzeichnis

- ¹ W. Feitknecht. *Actas do XV Congresso Internacional de Quimica Pura e applicada*, Vol. III, Lisbon (1956).
- ² W. Feitknecht und R. Reinmann. *Helv. Chim. Acta* **34**, 2255 (1951).
- ³ G. Biederman und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **14**, 717 (1960).
- ⁴ W. Böttger. *Z. physik. Chem.* **46**, 521 (1903).
- ⁵ E. Laue. *Z. anorg. Chem.* **165**, 325 (1927).
- ⁶ P. Schindler. *Helv. Chim. Acta* **42**, 2736 (1959).
- ⁷ J. Piater. *Z. anorg. Chem.* **174**, 321 (1928).
- ⁸ C. G. Maier, G. S. Parks, und C. T. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2564 (1926).
- ⁹ H. Pallmann. *Kolloidchem. Beih.* **30**, 354 (1930).
- ¹⁰ H. Jenny, T. R. Nielsen, N. T. Coleman, und D. E. Williams. *Science* **112**, 164 (1950).
- ¹¹ J. Th. G. Overbeck. *J. Colloid Sci.* **8**, 593 (1953).
- ¹² M. Kahlweit. *Z. physik. Chem. NF* **15**, 196 (1958).
- ¹³ G. Biedermann und P. Schindler. *Acta Chem. Scand.* **11**, 731 (1957).
- ¹⁴ Y. Oka. *J. Chem. Soc. Japan* **59**, 971 (1938).
- ¹⁵ e.g. R. Näsänen. *Z. physik. Chem.* **188**, 272 (1941); **190**, 183 (1942).
- ¹⁶ W. Feitknecht und E. Häberli. *Helv. Chim. Acta* **33**, 922 (1950).
- ¹⁷ e.g. A. B. Garrett et al. Zahlreiche Arbeiten im *J. Am. Chem. Soc.*
- ¹⁸ P. Schindler. *Chimia (Switz.)* **11**, 164 (1957); *Helv. Chim. Acta* **41**, 527 (1958).
- ¹⁹ K. H. Gayer, L. C. Thompson und O. T. Zajicek. *Can. J. Chem.* **36**, 1268 (1958).
- ²⁰ P. Schindler und A. B. Garrett. *Helv. Chim. Acta* **43**, 2176 (1960).
- ²¹ R. A. Gilbert und A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5501 (1956).
- ²² H. Lengweiler, W. Buser, und W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **44**, 805 (1961).
- ²³ B. O. A. Hedström. *Arkiv Kemi* **6**, 1 (1953).
- ²⁴ W. Feitknecht und L. Hartmann. *Chimia (Switz.)* **8**, 95 (1954).
- ²⁵ R. Näsänen. *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A.* **59**, No. 2 (1942).
- ²⁶ K. H. Gayer und A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3921 (1959).
- ²⁷ U.S. Bureau of Standards. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (1940).
- ²⁸ R. Fricke und H. Humme. *Z. anorg. Chem.* **178**, 400 (1929).
- ²⁹ R. Fricke und B. Wullhorst. *Z. anorg. Chem.* **205**, 127 (1932).
- ³⁰ H. Kakihana und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **10**, 985 (1956).
- ³¹ M. Prytz. *Z. anorg. Chem.* **180**, 355 (1929); **197**, 103 (1931).
- ³² R. Fricke, R. Schnabel, und K. Beck. *Z. Elektrochem.* **42**, 881 (1936).
- ³³ D. I. Stock und C. W. Davies. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 856 (1948).
- ³⁴ J. K. Gjaldback. *Z. anorg. Chem.* **144**, 269 (1925).
- ³⁵ R. Näsänen. *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **190A**, 183 (1942).
- ³⁶ H. Bassett. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1270.
- ³⁷ R. P. Bell und J. H. B. George. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 619 (1953).
- F. G. R. Gimblet und C. B. Monk. *Trans. Faraday Soc.* **50**, 965 (1954).
- ³⁸ W. E. Hatton, D. L. Hildenbrand, G. L. Sinka, und D. R. Stull. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5028 (1959).
- ³⁹ G. Kilde. *Z. anorg. Chem.* **218**, 113 (1934).
- ⁴⁰ J. Johnston und C. Grove. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3976 (1931).
- ⁴¹ G. Biedermann, M. Kilpatrick, L. Pokras und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **10**, 1327 (1956).
- ⁴² W. O. Milligan. *J. Phys. Chem.* **55**, 497 (1951).
- ⁴³ N. V. Aksel'rud und V. B. Spivakovskii. *Zhur. Neorg. Khim.* **5**, 327, 340, 348 (1960).
- ⁴⁴ R. Fricke und A. Seitz. *Z. anorg. Chem.* **254**, 107 (1947);
R. Fricke und W. Dürrwächter. *Z. anorg. Chem.* **259**, 305 (1949).
R. Roy und H. A. McKinstry. *Acta Cryst.* **6**, 365 (1953).
- ⁴⁵ T. Moeller und N. Fogel. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4481 (1951).
- ⁴⁶ T. Moeller und H. E. Kremers. *J. Phys. Chem.* **48**, 395 (1944).
- ⁴⁷ R. S. Tobias und A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3532 (1958).
- ⁴⁸ E. Sadolin. *Z. anorg. Chem.* **160**, 133 (1927).

- ⁴⁹ A. J. Zielen und R. E. Connick. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 7585 (1956).
G. M. Muha und P. A. Vaughan. *J. Chem. Phys.* **33**, 194 (1960).
J. S. Johnson, K. A. Kraus, und R. W. Holmberg. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 26 (1956).
J. S. Johnson und K. A. Kraus. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3937 (1956).
- ⁵⁰ S. Hietanen und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **13**, 533 (1953).
- ⁵¹ W. M. Latimer. *Oxidation Potentials*, 2nd ed. (1952).
- ⁵² E. M. Larsen und A. M. Gammill. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1171 (1951).
- ⁵³ T. N. Bondareva und A. G. Stromberg. *Zhur. Obshchei Khim.* **25**, 666 (1955).
- ⁵⁴ K. H. Gayer und H. Leider. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5938 (1954).
- ⁵⁵ J. Böhm und H. Niclassen. *Z. anorg. Chem.* **132**, 6 (1924).
H. B. Weiser und W. O. Milligan. *J. Phys. Chem.* **38**, 513 (1934).
- ⁵⁶ H. B. Weiser und W. O. Milligan. *Advances in Colloid Sci.* **1**, 227 (1942).
- ⁵⁷ N. Bjerrum. *Dissertation*, Copenhagen (1908); *Z. physik. Chem.* **73**, 724 (1910).
- ⁵⁸ R. Fricke und O. Windhausen. *Z. anorg. Chem.* **124**, 273 (1924).
- ⁵⁹ C. Kullgren. *Z. phys. Chem.* **85**, 466 (1913).
- ⁶⁰ R. K. Fox, D. F. Swineheart, und A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1779 (1941).
- ⁶¹ R. Näsänen. *Z. physik. Chem.* **191**, 54 (1942).
- ⁶² B. O. Hedström. *Arkiv Kemi* **5**, 457 (1953).
- ⁶³ K. H. Gayer und L. Woontner. *J. Phys. Chem.* **60**, 1569 (1956).
- ⁶⁴ D. L. Leussing und I. M. Kolthoff. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 971 (1948).
- ⁶⁵ B. O. Hedström. *Arkiv Kemi* **6**, 1 (1953).
- ⁶⁶ W. Feitknecht und W. Michaelis. *Helv. Chim. Acta* **45**, 212 (1962).
- ⁶⁷ P. Schindler, W. Michaelis, und W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* In press.
- ⁶⁸ S. Chaberek Jr., R. C. Courtney, und A. E. Martell. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5057 (1952).
- ⁶⁹ W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **21**, 766 (1938).
- ⁷⁰ K. H. Gayer und A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2973 (1949).
- ⁷¹ W. Feitknecht, R. Signer, und A. Berger. *Kolloid Z.* **101**, 1 (1942);
W. Feitknecht und H. Studer. *Kolloid Z.* **115**, 13 (1949).
- ⁷² F. Ishikawa und G. Kimura. Sexagint. Y. Osaka, Chem. Inst. Dept. Sci. Kyoto Univ. **1927**, 225 C; **1928**, II (1931).
- ⁷³ C. G. Maier. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 194 (1929).
- ⁷⁴ I. A. Makolkina. *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)* **16**, 13 (1942); *C.A.* **1943**, 2641.
- ⁷⁵ C. Berecki-Biedermann, G. Biedermann, und L. G. Sillén. *Report to Analytical Section, IUPAC*, July (1953): Cu, Ag and Au potentials.
- ⁷⁶ C. Berecki-Biedermann, G. Biedermann, und L. G. Sillén. *Report to Analytical Section, IUPAC*, July (1953): Zn, Cd and Hg potentials.
- ⁷⁷ K. J. Pederson. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.* **20**, 7 (1943).
- ⁷⁸ C. Berecki-Biedermann. *Arkiv Kemi* **9**, 175 (1956).
- ⁷⁹ D. D. Perrin. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3189.
- ⁸⁰ L. A. McDowell und H. L. Johnston. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2009 (1936).
- ⁸¹ R. Fricke, E. Gwinner, und C. Feichtner. *Ber.* **71**, 1744 (1938).
- ⁸² R. Näsänen. *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A.* **59**, No. 7 (1942).
- ⁸³ W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **27**, 771 (1944).
- ⁸⁴ R. Näsänen und V. Tamminen. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1994 (1949).
- ⁸⁵ S. C. Sircar und B. Prasad. *J. Indian Chem. Soc.* **33**, 361 (1956).
- ⁸⁶ P. B. Barton Jr. und P. M. Bethke. *Econ. Geol.* **53**, 361 (1958).
- ⁸⁷ G. Biedermann und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **14**, 717 (1960).
- ⁸⁸ A. R. Tourky und S. E. S. El Wakkad. *J. Phys. & Colloid Chem.* **53**, 1126 (1949).
- ⁸⁹ T. P. Dirkse und B. Wiers. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 284 (1959).
- ⁹⁰ J. F. Bonk und A. B. Garrett. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 612 (1959).
- ⁹¹ R. F. Amlie und P. Rüetschi. *J. Electrochem. Soc.* **108**, 813 (1961).
- ⁹² H. L. Johnston und H. L. Leland. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1439 (1938).
- ⁹³ K. V. Astakhov, A. G. Elitsur, und K. M. Nikolaev. *Zhur. Obshchei Khim.* **21**, 1753 (1951).
- ⁹⁴ F. Jirsa und H. Jelinek. *Z. Elektrochem.* **30**, 286 (1924).
- ⁹⁵ M. Prytz. *Z. anorg. Chem.* **200**, 133 (1931).
- ⁹⁶ J. W. Fulton und D. F. Swineheart. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 864 (1954).
- ⁹⁷ W. Feitknecht. *Löslichkeiten von Hydroxiden*, Report to Analytical Section, I.U.P.A.C., July (1953).
- ⁹⁸ W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **13**, 314 (1930); **32**, 2294 (1949).
- ⁹⁹ G. F. Hüttig und H. Möldner. *Z. anorg. Chem.* **211**, 368 (1933).
- ¹⁰⁰ M. Brönnimann. *Dissertation*, Berne (1959).
- ¹⁰¹ W. Feitknecht und L. Hugli-Carmes. *Helv. Chim. Acta* **37**, 2093 (1954).
- ¹⁰² M. Sahli. *Dissertation*, Berne (1952).
- ¹⁰³ Y. Marcus. *Acta Chem. Scand.* **11**, 690 (1957).
- ¹⁰⁴ K. H. Gayer und L. Woontner. *J. Phys. Chem.* **61**, 364 (1957).
- ¹⁰⁵ R. Reinmann, *Dissertation*, Berne (1948).
- ¹⁰⁶ P. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2736 (1959).

LÖSLICHKEITSKONSTANTEN

- ¹⁰⁷ O. Glemser, U. Hauschild, und H. Richert, *Z. anorg. Chem.* **290**, 58 (1957);
W. Feitknecht. *Chimia* **11**, 166 (1957).
- ¹⁰⁸ W. Feitknecht und R. Reinmann. *Compt. rend. CITCE* **93** (1951).
- ¹⁰⁹ W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **28**, 1444 (1945).
- ¹¹⁰ G. Anderegg, G. Schwarzenbach, M. Padmoyo, und O. F. Berg. *Helv. Chim. Acta* **41**, 988 (1958).
- ¹¹¹ G. Fuseya. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 368 (1920).
- ¹¹² A. B. Garrett und A. E. Hirschler. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 299 (1938).
- ¹¹³ F. Ishikawa und G. Kimura. *C.A.* **1928**, 1089.
- ¹¹⁴ S. Hietanen und L. G. Sillén. *Arkiv Kemi* **10**, 103 (1956).
- ¹¹⁵ C. Brosset, G. Biedermann, und L. G. Sillén. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1917 (1954).
- ¹¹⁶ H. W. Kohlschütter und P. Hantelmann. *Z. anorg. Chem.* **248**, 319 (1941).
- ¹¹⁷ H. W. Buser. *Dissertation*, Berne (1950).
W. Feitknecht, K. Michel, und H. W. Buser. *Helv. Chim. Acta* **34**, 119 (1951).
- ¹¹⁸ R. Fricke und K. Meyring. *Z. anorg. Chem.* **214**, 269 (1933).
- ¹¹⁹ R. Fricke und P. Jucaitis. *Z. anorg. Chem.* **175**, 252 (1928).
- ¹²⁰ R. Fricke und K. Meyring. *Z. anorg. Chem.* **176**, 325 (1928).
- ¹²¹ T. Moeller und G. L. King. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1355 (1950);
J. K. Ruff und S. Y. Tyree. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5654 (1958).
- ¹²² R. Roy, V. G. Hill, und E. F. Osborn. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 719 (1952).
- ¹²³ N. R. Fetter. *Thesis* 1957, Univ. Oregon, Univ. Microfilms, 20195.
- ¹²⁴ S. Lacroix. *Ann. Chim.* **4**, 5 (1949).
- ¹²⁵ T. Moeller und G. L. King. *J. Phys. Chem.* **54**, 999 (1950).
- ¹²⁶ G. Biedermann. *Arkiv Kemi* **9**, 277 (1956).
- ¹²⁷ W. O. Milligan und H. B. Weiser. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1670 (1937).
- ¹²⁸ N. V. Aksel'rud und V. B. Spivakovskii. *Zhur. Neorg. Khim.* **4**, 989 (1959).
- ¹²⁹ C. E. Holley, E. J. Huber, und E. H. Meierkord. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1084 (1952).
- ¹³⁰ M. F. Stubbs, J. A. Schuffe, und A. J. Thompson. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6201 (1952).
- ¹³¹ G. Biedermann. *Arkiv Kemi* **5**, 441 (1953).
- ¹³² R. S. Tobias. *Acta Chem. Scand.* **12**, 198 (1958).
- ¹³³ A. B. Garrett und R. E. Heiks. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 562 (1941).
- ¹³⁴ J. D. Donaldson und W. Moser. *J. Chem. Soc.* **1961**, 835.
- ¹³⁵ M. Gormann und P. A. Leighton. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 719 (1942).
- ¹³⁶ K. Egger. *Lic. Arbeit*, Berne (1957).
- ¹³⁷ Å. Olin. *Acta Chem. Scand.* **14**, 126 (1960).
- ¹³⁸ B. Carell und Å. Olin. *Acta Chem. Scand.* **14**, 1999 (1960).
- ¹³⁹ G. F. Hüttig und B. Steiner. *Z. anorg. Chem.* **197**, 257 (1931), recently confirmed in experiments by H. Mauch (Berne).
- ¹⁴⁰ M. Randall und H. M. Spencer. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1572 (1928).
- ¹⁴¹ A. B. Garrett, S. Vellenga, und C. M. Fontana. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 367 (1939).
- ¹⁴² M. P. Applebey und R. D. Reid. *J. Chem. Soc.* **1922**, 2129.
- ¹⁴³ D. F. Smith und H. K. Woods. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2632 (1923).
- ¹⁴⁴ cf. e.g. W. Feitknecht. *Z. Elektrochem.* **62**, 795 (1958);
R. T. Angstadt, C. J. Venuto, und P. Rüetschi. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 177 (1962).
- ¹⁴⁵ W. M. Latimer. *Oxidation Potentials*, 2nd edition Prentice Hall Inc., New Jersey (1956).
- ¹⁴⁶ H. Töpelmann. *J. prakt. Chem.* **121**, 320 (1929).