

benzylique qu'avec les éthers éthylique et phénylique correspondants. De plus, dans le cas de l'imino-éther benzylique, la présence de dibenzyle et de désoxybenzoïne-anile dans les produits de la réaction prouve indiscutablement la formation intermédiaire du radical libre benzyle. Le dibenzyle, en effet, ne peut provenir que de l'union de deux radicaux benzyle, et le désoxybenzoïne-anile (VIII) doit résulter de l'attaque du radical IV' par un radical benzyle:



SUMMARY.

The reaction of metallic sodium with phenyl, ethyl and benzyl phenyliminobenzoates has been investigated in an inert solvent. The main products are benzil-dianil in case of the phenyl derivative, and benzanilide in case of the ethyl and benzyl derivatives. A free radical mechanism is postulated.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

244. Zur Kenntnis der Hydroxychromate.

I. Die Hydroxychromate des Zinks¹⁾

von W. Feitknecht und L. Hugi-Carmes.

(11. X. 54.)

Einleitung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hydroxysalze¹⁾ haben wir auch die basischen Chromate des Zinks untersucht, und zwar aus verschiedenen Gründen. Einerseits interessierten uns die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Hydroxysalzen der mittelstarken zweibasischen Chromsäure. Ferner sollte geklärt werden, in welcher Weise das CrO_4^{2-} -Ion in das Hydroxydgitter eingebaut wird. Schliesslich gewinnen die Zinkhydroxychromate als Korrosionsschutzmittel neuerdings grösseres Interesse.

Es liegt schon eine Reihe von Untersuchungen über Zinkhydroxychromate vor. Vor längerer Zeit hat Gröger²⁾ die Umsetzung von Zinkoxyd mit Lösungen von Chromsäure verschiedener Konzentration untersucht und neben ZnCrO_4 vier verschiedene Hydroxychromate als Bodenkörper festgestellt. Hayek und Mitarbeiter³⁾ haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit nachgewiesen, dass nach der Arbeitsweise von Gröger nur 3 Hydroxychromate zu erhalten sind, und finden für zwei der Verbindungen eine andere Zusammensetzung als Gröger.

¹⁾ 30. Mitteilung über Hydroxyde und basische Salze. Für eine zusammenfassende Darstellung vgl. W. Feitknecht, Fortschr. chem. Forsch. **2**, 670–757 (1953).

²⁾ M. Gröger, Z. anorg. Ch. **70**, 135 (1911).

³⁾ E. Hayek, H. Hatzl & H. Schmid, M. **85**, 92 (1954).

Als korrosionverhinderndes Pigment wurde ursprünglich „Zinkgelb“, ein Kalium-Zinkhydroxychromat, $K_2Zn_4(CrO_4)_4(OH)_2 \cdot H_2O$, verwendet¹⁾). Neuerdings finden in vermehrtem Masse einfache basische Zinkchromate Verwendung. *Kittelberger*³⁾ beschrieb ein „Zinktetroxychromat“ mit der Zusammensetzung $ZnCrO_4 \cdot 4ZnO \cdot 4H_2O$. Von *Rabaté*⁴⁾ wird auch das „Zinktrihydroxychromat“ $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ als Korrosionsschutzmittel empfohlen.

Da erfahrungsgemäss die Hydroxysalze häufig in zwei oder mehreren Modifikationen oder Hydratstufen auftreten, die oft nur bei Verwendung verschiedener Methoden erhalten werden, haben wir uns bei der Herstellung nicht auf die Umsetzung von Zinkoxyd mit Chromsäure beschränkt. Zum Studium der höherbasischen Zinkchromate haben wir vor allem auch die Fällung verdünnter Chromatlösungen mit Lauge untersucht. So konnten wir neben den von *Hayek* und Mitarbeitern festgestellten Hydroxychromaten noch eine Reihe instabiler Verbindungen erhalten, die sich durch einen grösseren Wassergehalt von erstern unterscheiden. Wir möchten, wie bei früheren Systemen, die verschiedenen Hydroxychromate mit steigendem Hydroxydgehalt als I, II und III bezeichnen. Die von uns erhaltenen Zinkhydroxychromate sind:

- I $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ mit Hydraten mit 1- und $3H_2O$;
- II (β) $ZnCrO_4 \cdot 2,5 Zn(OH)_2$ und ein Hydrat mit $2H_2O$ (α);
- III (β) $ZnCrO_4 \cdot 3-4 Zn(OH)_2$ und ein Hydrat mit $2H_2O$ (α).

Zinkhydroxychromat III hat eine wechselnde Zusammensetzung, d. h. die in der Literatur als Tri- und Tetrahydroxychromate beschriebenen Verbindungen sind Endglieder ein und derselben Kristallart.

2. Die Versuchsmethoden.

a) Herstellung der Verbindungen. Bei der Umsetzung von Zinkoxyd mit Chromsäure verwendeten wir ein Zinkoxyd *Merck*, und zwar eine durch Fällung erhaltene aktive Form. Abgewogene Mengen ZnO wurden zuerst mit Wasser angerührt und dann mit der vorgesehenen Menge Chromtrioxyd versetzt; das Gemisch wurde dann während längerer Zeit bei Zimmertemperatur (ca. 20°) geschüttelt. Die Mengenverhältnisse wurden nach den Angaben von *Gröger* so gewählt, dass nach erfolgter Umsetzung die Chromatkonzentration der überstehenden Lösung ca. 10^{-4} -m. bei der verdünntesten, ca. 3-m. bei der konzentriertesten war. Um den Fortgang der Umsetzung zu verfolgen, wurde aus einzelnen Versuchsgläsern Proben des Bodenkörpers entnommen und röntgenographisch untersucht. Die abschliessende Untersuchung von Bodenkörper und Lösung erfolgte nach mehreren Wochen.

Da Zinkchromat nur in einer Lösung beständig ist, die überschüssige Chromsäure enthält, wurde für die Fällungsversuche eine Lösung verwendet, die 0,05-m. an Zn-Ionen und 0,1-m. an Chromsäure war (also entsprechend der Zusammensetzung von Zinkdichromat). Zum Fällern wurde eine wie üblich über Öllauge hergestellte carbonatfreie 0,1-n. NaOH verwendet.

Es wurde nach der Methode der punktweisen Titration vorgegangen, d. h. je 100 cm³ Chromatlösung wurden mit einer bestimmten Menge Lauge versetzt und das pH

¹⁾ *Brizzolara, Denslow & Rumbel*, Ind. Eng. Chem. **29**, 656 (1937).

²⁾ *Van der Meulen*, Chem. Weekblad **38**, 125, 203 (1941).

³⁾ *W. M. Kittelberger*, Ind. Eng. Chem. **34**, 363 (1942).

⁴⁾ *H. Rabaté*, Chim. des Peint. **12**, 164 (1949); Peint., Pig., Vernis **27**, 681 (1950).

der Lösung mit einer Glaselektrode bestimmt. Die Bodenkörper wurden kurz nach der Fällung und nach 4½monatiger Alterung elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Ebenso wurde das pH der überstehenden Lösung nach dem Altern festgestellt.

Es wurden auch einige orientierende Versuche über die Bildung von Hydroxychromaten bei andern Reaktionen ausgeführt.

b) Elektronenmikroskopische und röntgenographische Charakterisierung der Hydroxychromate. Die Zinkhydroxychromate fallen stets hochdispers aus, und zu ihrer morphologischen Charakterisierung kommt nur das Elektronenmikroskop in Frage. Da die niedrigbasischen durch Wasser rasch ausgelaugt werden, bot die Herstellung der Präparate zur elektronenmikroskopischen Untersuchung einige Schwierigkeiten. Am günstigsten erwies es sich, die Niederschläge mit Äthylalkohol kurz zu waschen und aus Butylalkohol auf Nitrocellulose-Folien zu präparieren. Die Kriställchen sind stets mehr oder weniger stark aggregiert. Da sie ausserordentlich dünn sind, werden sie beim Behandeln mit Ultraschall z. T. zerbrochen, so dass von einer solchen Behandlung abgesehen werden musste und stets nur kleinere Aggregationen aufgenommen werden konnten.

Bei der Herstellung von Röntgenaufnahmen stören kleine Mengen von Verunreinigungen nicht. Die Herstellung der Präparate für die röntgenographische Untersuchung bereitete deshalb wenig Schwierigkeiten. Die Präparate wurden entweder durch kurzes Waschen mit Wasser und Aceton gereinigt, oder einfach auf Ton scharf abgepresst. Die meisten Röntgenaufnahmen wurden in der üblichen Weise mit einer *Debye-Scherrer*-Kamera aufgenommen.

Gegen Schluss der Untersuchung stand uns eine *Guinier*-Kamera zur Verfügung, und von allen Standardpräparaten wurden auch mit dieser Kamera noch Aufnahmen hergestellt. Wir verwendeten fast durchwegs Kupferstrahlung. Mit unserer Aufnahmetechnik konnten wir auch Reflexe mit kleinen Ablenkungswinkeln erhalten. Unsere Röntgendiagramme lassen deshalb mehr Linien erkennen als diejenigen von *Hayek* und Mitarbeitern, und auch die Intensitäten sind z. T. etwas verschieden.

c) Ermittlung der Zusammensetzung. Wie schon erwähnt, werden die niedrigbasischen Hydroxychromate I und II durch Wasser rasch zersetzt. Durch rasches Waschen mit wenig Wasser, z. T. mit Nachspülen mit Aceton und Abpressen auf Ton gelang es, auch von diesen Verbindungen einigermaßen reine Präparate herzustellen. Das Trocknen der auf Tonscherben abgepressten Präparate erfolgte z. T. über Luft, z. T. über CaCl_2 . Um einwandfreie Resultate der Zusammensetzung dieser Verbindungen zu erhalten, wurde eine grössere Zahl von Bodenkörpern nach der bekannten *Schreinemaker*'schen Restmethode untersucht, die eine Analyse ohne vollständige Abtrennung von der Mutterlauge erlaubt. Die Hydroxychromate III konnten ohne Zersetzung mit Wasser gereinigt werden.

Die Chromatbestimmung erfolgte meistens jodometrisch nach *van der Meulen*¹⁾, bei der Ermittlung der Zusammensetzung sehr verdünnter Lösungen kolorimetrisch mit Diphenylcarbuzid²⁾.

Das Zink wurde nach Entfernung des Chromates mit Bariumacetat, ebenfalls nach *van der Meulen*¹⁾, jodometrisch bestimmt, sehr kleine Mengen kolorimetrisch mit Dithizon nach *Potterat & Högl*³⁾.

3. Die nach den verschiedenen Herstellungsverfahren erhaltenen Hydroxychromate.

a) Bei der Umsetzung von Zinkoxyd in Chromsäure haben wir bei 20° als Endprodukte die gleichen Verbindungen erhalten wie

1) *Van der Meulen*, l. c.

2) *Milton & Waters*, *Methods of quantitative Micro-Analysis*. London 1948, p. 288.

3) *M. Potterat & O. Högl*, *Mitt. aus Lebensmittelunters. und Hyg.* 1948, 376.

Hayek und Mitarbeiter bei 35°, nämlich Hydroxychromat $I\beta$ bei hohen, $II\beta$ bei mittleren und $III\beta$ bei kleinen Konzentrationen. Das Zinkoxyd war schon nach wenigen Tagen aus dem Bodenkörper verschwunden. Bei allen Konzentrationen bildeten sich zuerst instabile Verbindungen ($I\alpha$, $II\alpha$, $III\alpha$). Die Umwandlung in die stabilen Verbindungen erfolgte in den verschiedenen Präparaten verschieden rasch. Sie wurde nur bei II und III etwas weiter verfolgt. Die ersten Anteile der stabilen Formen traten schon nach wenig Tagen, z. T. schon vor dem vollständigen Verschwinden von ZnO auf, die Umwandlung war u. U. schon nach 14 Tagen, u. U. erst nach einigen Monaten beendet.

Die Umsetzung von Zinkoxyd eignete sich deshalb nicht für präparative Gewinnung von $II\alpha$ und $III\alpha$.

Die durch Umsetzung von Oxyd in Chromsäure erhaltenen Hydroxychromate traten stets in sehr fein lamellarer Form auf. Die α -Formen bildeten meistens blätterige Aggregate von dünnen unregelmässigen Plättchen. Ausnahmsweise waren sie etwas grösser und liessen sechseckige Formen erkennen. Hydroxychromat I zeigte die grössten Kriställchen, längliche sechseckige Plättchen unregelmässig aggregiert (Fig. 2). $II\beta$ wurde nur in kleinen Aggregationen dünnster unregelmässiger Plättchen erhalten (Fig. 3), während $III\beta$ wieder etwas besser kristallisierte (Fig. 4) und in recht regelmässigen, aber äusserst dünnen Plättchen auftrat.

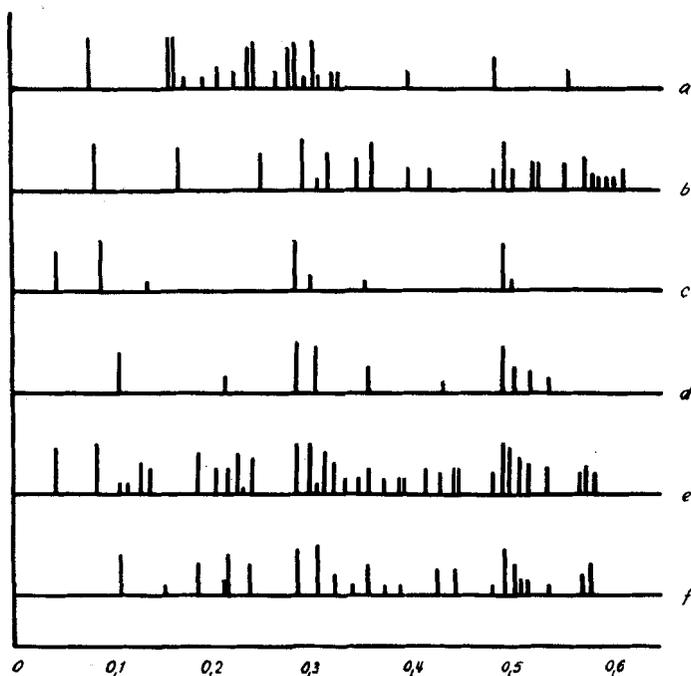


Fig. 1.

Röntgendiagramme der Hydroxychromate $I\alpha$ (Diagramm a), $I\beta$ (b), $II\alpha$ (c), $II\beta$ (d), $III\alpha$ (e) und $III\beta$ (f).

Strichzeichnungen der mit der *Guinier*-Kamera erhaltenen Röntgenaufnahmen sind in der Fig. 1 zusammengestellt. Bei Hydroxychromat I β handelt es sich um ein über CaCl₂ getrocknetes Präparat.

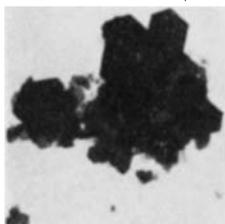


Fig. 2. Hydroxychromat I β . Vergr. 1850fach.

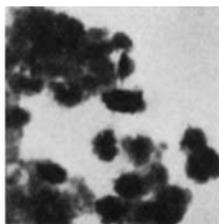


Fig. 3. Hydroxychromat II β . Vergr. 5000fach.

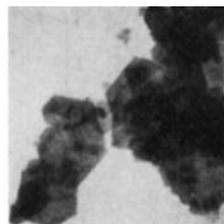


Fig. 4. Hydroxychromat III β (Umsetzung von ZnO mit Chromsäure). Vergr. 3500fach.



Fig. 5. Hydroxychromat III β und III α (60% Lauge, 4½ Monate alt). Vergr. 3500fach.



Fig. 6. Hydroxychromat III β und III α (79,5% Lauge, 4½ Monate alt). Vergr. 4700fach.



Fig. 7. Hydroxychromat III β und III α (80% Lauge, 4½ Monate alt). Vergr. 3500fach.

Die Aufnahmen von II α und III α stammen von nur kurz an der Luft getrockneten Präparaten (über Veränderung der Struktur beim Trocknen vgl. später). Beim Hydroxychromat II β und III β sind die Röntgendiagramme vom Trocknungsgrad unabhängig. Die Diagramme dieser 5 Hydroxychromate zeigen recht grosse Ähnlichkeit untereinander, insbesondere bei II und III unterscheiden sich die Diagramme der α - von denjenigen der β -Formen hauptsächlich durch das Auftreten von Reflexen mit kleinem Ablenkungswinkel. Beim Trocknen über CaCl₂ verbreitern sich die inneren Reflexe und verschieben sich etwas nach grösseren Ablenkungswinkeln.

b) Wie schon erwähnt, benutzten wir bei den Fällungsversuchen eine Zinkdichromatlösung, die 0,05-m. an Zn-Ionen war. Da wir mit 0,1-n. NaOH fällten, wird zur Ausscheidung des Zinks als Hydroxyd doppelt soviel Natronlauge benötigt wie Chromatlösung.

Nimmt man die Titrationskurve in üblicher Weise durch fortgesetzten Zusatz von Natronlauge auf, so wird die Kurve unregelmässig, da sich hierbei offenbar metastabile Zustände ausbilden. Nach Zusatz von 180 cm³ NaOH zu 100 cm³ Zinkdichromatlösung findet ein sehr ausgeprägter pH-Sprung statt. Die Fällung hat demnach die Zusammensetzung ZnCrO₄·4Zn(OH)₂.

Führt man eine punktweise Titration durch, d. h. nimmt man zur Ermittlung eines jeden Punktes eine neue Lösung und fügt die gewünschte Menge Natronlauge unter starkem Rühren langsam auf einmal zu, so erhält man eine regelmässige Titrationskurve, die schon bei ca. $175 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ anzusteigen beginnt (vgl. Fig. 8).

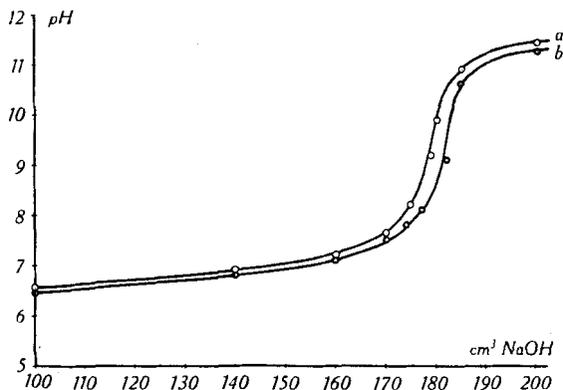


Fig. 8.

Titrationkurve von Zinkdichromatlösung: a) frische Fällung; b) nach 4monatiger Alterung.

Die erste Fällung tritt auf, wenn $20 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ zu 100 cm^3 Chromatlösung gefügt wird. Bis zu ca. $100 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ besteht das frische Fällungsprodukt aus $\text{II}\alpha$, bei grösseren Laugenmengen aus $\text{III}\alpha$. Die durch rasche Fällung erhaltenen Hydroxychromate sind ziemlich stark fehlgeordnet.

Wir haben die Fällungen, in Glasflaschen verschlossen, während $4\frac{1}{2}$ Monaten unter der Mutterlauge bei Zimmertemperatur altern lassen und nachher nochmals untersucht. Es zeigte sich aber, dass sich auch nach dieser Zeit noch nicht bei allen Proben (besonders in der Nähe des pH-Sprunges) Gleichgewicht eingestellt hatte. Die während dieser Zeit eingetretenen pH-Änderungen waren nur in der Nähe des Kurvenanstieges erheblich¹⁾ (vgl. Fig. 8).

Die Natur der Bodenkörper wurde wiederum elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelt, und es ergaben sich recht komplexe Erscheinungen. Die Beobachtungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Aus Titrationskurve und Zusammenstellung der Tab. 1 ergibt sich in Übereinstimmung mit den Versuchen über die Umsetzung von Zinkoxyd in Chromsäure, dass unter den bei den Fällungsversuchen herrschenden Bedingungen $\text{III}\beta$ die stabile Verbindung ist. Der Unterschied zwischen der freien Energie von $\text{III}\alpha$ und $\text{III}\beta$ ist aber sehr klein (vgl. die sehr kleine Abnahme des pH beim Übergang von $\text{III}\alpha$ in $\text{III}\beta$), so dass die Umwandlung stark gehemmt ist, besonders bei höheren Laugenzugaben.

¹⁾ Vgl. dagegen die pH-Änderungen beim Altern von Hydroxychloridfällungen, W. Feitknecht & R. Reinmann, *Helv.* **34**, 2269 (1951).

Tabelle 1.
Natur der Fällungsprodukte nach 4½ monatiger Alterung.

Laugenmenge	Röntgenogr. Befund	Ausbildungsform von IIIβ
100	IIIβ	sechseckige Plättchen
160—174	IIIβ und IIIα	grössere Plättchen sechseckig, gezahnt (Fig. 5)
175—179	IIIα	
179,5	IIIβ und IIIα	Somatoide, sechseckige Pyramiden (Fig. 6)
180	IIIβ und IIIα	Somatoide, Nadeln (Fig. 7)
200 und 220	ε-Zn(OH) ₂ und IIIα	

Das im Gebiet des pH-Sprunges auftretende IIIβ zeichnet sich durch besondere Ausbildungsformen aus. An Stelle der sehr dünnen Plättchen bilden sich sechseckige Pyramiden, ja sogar lange Nadeln (Fig. 6 und 7). Die Längsachse dieser Gebilde dürfte der c-Achse der Kristalle entsprechen. Ähnliche Formen hat *E. Ribi*¹⁾ bei Manganhydroxyd festgestellt. Wie dort, dürften diese Formen dadurch entstehen, dass bei den herrschenden Bedingungen in der Lösung die Wachstumsgeschwindigkeit in der a-Richtung stark herabgesetzt, in der c-Richtung dagegen begünstigt ist.

Die Beständigkeit von Hydroxychromat III ist so gross, dass es sich erst bei einem pH grösser als 11 in Hydroxyd umwandelt. Dabei bildet sich das stabile ε-Zn(OH)₂, während bei der vollständigen Fällung anderer Zinksalze sich die zuerst ausfallenden Hydroxysalze in β-Zn(OH)₂ oder aktives ZnO umwandeln²⁾.

c) Da die α-Formen von Hydroxychromat II und III durch Umsetzen von Zinkoxyd und durch Fällen einer Zinkchromatlösung nur schwer rein und in wohlausgebildeter Form erhalten werden konnten, wurde auch versucht, sie in anderer Weise zu gewinnen. Als geeignet erwies sich die Fällung einer verdünnten Zinkacetatlösung mit Alkalichromat. Präparate von gut ausgebildetem IIIα werden erhalten, wenn 0,05-m. Na₂CrO₄-Lösung durch eine Glasfritte langsam in eine ungefähr ebenso konzentrierte Lösung von Zinkacetat diffundieren gelassen wird.

Bei der Hydrolyse des normalen Zinkchromates bildet sich je nach der verwendeten Menge Wasser Hydroxychromat I, IIβ oder IIIβ, bei der Hydrolyse von I, IIIβ. Hydroxychromat Iα erhielt *W. Hugi*³⁾ auch beim anodischen Auflösen von Zink in Chromsäurelösungen konzentrierter als ca. 0,5-m.

4. Zusammensetzung der Hydroxychromate.

a) Die α-Formen. Ein Auszug aus den Analysendaten der α-Formen ist in der Tab. 2 zusammengestellt.

Für die Analyse von Hydroxychromat Iα stand nur wenig Material zur Verfügung. Wir schliessen aus der Analyse, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung ZnCrO₄, Zn(OH)₂, H₂O ist; der Wassergehalt ist aber nicht ganz sicher. Das Röntgendiagramm ändert sich nicht, wenn Iα über CaCl₂ getrocknet wird.

¹⁾ *E. Ribi*, Diss. Bern, 1948; *W. Feitknecht & H. Studer*, Koll. Z. **115**, 13 (1949).

²⁾ Vgl. z. B. *W. Feitknecht & E. Häberli*, Helv. **33**, 922 (1950).

³⁾ Unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 2.
Zusammensetzung der α -Hydroxychromate.

Nr. des Präparates	Art der Herstellung	Auswaschen und Trocknen	Molverhältnisse		
			CrO ₃	ZnO	H ₂ O
I α	elektrolytisch	Aceton, Luft	1	2,06	1,85
II α	ZnO + CrO ₃ , H ₂ O	Aceton, Luft	1	3,55	4,17
II α (III)	Fällung 100 cm ³ NaOH	Aceton, CaCl ₂ (11 Tg.)	1	3,69	4,0
III α A _c	langsame Fällung aus Zn-Acetat	H ₂ O, Luft	1	3,98	4,95
	dasselbe	110°	1	3,98	2,98
D ₁	rasche Fällung aus Zn-Acetat 0°	H ₂ O, CaCl ₂ 2 Mt.	1	4,04	3,76
F _{1a}	Fällung 175 cm ³ , frisch	Aceton, Luft	1	4,17	5,45
F _{2a}	Fällung 180 cm ³ , frisch	Aceton, Luft	1	4,23	5,70
F _{1b}	Fällung 175 cm ³ , gealtert	Aceton, Luft	1	4,84	6,19

Hydroxychromat II α ist nicht leicht rein herzustellen, da es sich rasch in II β umwandelt. Es liegen deshalb nur Analysen von zwei Präparaten vor, von denen das eine noch etwas III α enthielt. Aus den Resultaten ergibt sich, dass die Zusammensetzung der Formel $\text{ZnCrO}_4, 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1,5 - 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Von Hydroxychromat III α wurde eine Reihe verschieden hergestellter Präparate analysiert. Tab. 2 gibt eine Auswahl davon. Wie man sieht, hat die bei der Fällung von Zinkacetat mit Alkalichromat entstehende Form die Zusammensetzung $\text{ZnCrO}_4, 3 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. Das Wasser wird aber beim Trocknen über CaCl₂ langsam, über P₂O₅ bei erhöhter Temperatur rasch abgegeben. Das Endprodukt der Trocknung über P₂O₅ ist ein fehlgeordnetes III β .

Beim Fällern von Zinkchromatlösung entsteht ein Niederschlag, der die oben angegebene Zusammensetzung hat. Frisch gefällt ist der Niederschlag beim pH-Sprung der Titrationskurve nur wenig hydroxydreicher (vgl. F_{1a} und F_{2a}). Beim Altern unter der Mutterlauge wird der Bodenkörper ohne Strukturänderung hydroxydreicher. Aus der Lage des Hydroxydsprunges nach 4 1/2 monatiger Alterung, sowie aus der Analyse von Präp. F_{1b} ergibt sich, dass dem hydroxydreichsten Präparat die Formel $\text{ZnCrO}_4, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Hydroxychromat III α hat demnach eine Zusammensetzung, die innerhalb der Grenzen $\text{ZnCrO}_4, 3 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCrO}_4, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ schwanken kann.

b) Die β -Formen. Wie schon erwähnt, haben wir bei Hydroxychromat I und II neben Analysen von isolierten Präparaten die Zusammensetzung dieser Verbindungen auch nach der *Schreinemaker*-

schen Restmethode bestimmt, die zugleich auch den Wassergehalt des Bodenkörpers unter der Mutterlauge ergibt. Eine Auswahl der Ergebnisse unserer Bestimmungen ist in der Tabelle 3 zusammengestellt. Alle Daten der aufgeführten Präparate 8–21 stammen von Restanalysen.

Tabelle 3.

Nr. des Präp.	Zusammensetzung der Mutterlauge m/l			Zusammensetzung des Bodenkörpers			RD
	CrO ₃	ZnO	CrO ₃ /ZnO	ZnCrO ₄	Zn(OH) ₂	H ₂ O	
21	2,83	1,52	1,875	1	1,0	3	I
12A	0,60	0,33	1,81	1	1,0	3	I
11A	0,47	0,26	1,81	1	~1,5	–	I u. IIβ
11	0,44	0,245	1,80	1	2,5	0	IIβ
8	0,154	0,097	1,57	1	2,5	0	IIβ
6A	0,116	0,076	1,52	1	2,62	0	IIβ u. IIIβ
5	0,022	0,015	1,40	1	4,01	0	IIIβ
3	0,0018	0,00154	1,17	1	4,12	0	IIIβ
2	~1,5·10 ⁻⁴	~1,5·10 ⁻⁴	–	1	4,60	0	IIIβ
1	~10 ⁻⁴	~10 ⁻⁴	–	1	4,96	0	IIIβ

Wie der Tab. zu entnehmen ist, erhielten wir bei höheren Konzentrationen, wie *Gröger* und *Hayek*, das $\frac{1}{2}$ basische Zinkchromat. Aus der Restanalyse ergibt sich aber, dass dieses im Gleichgewicht mit der Lösung hydratisiert ist und der Formel $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Bei den nach dem Isolieren analysierten Präparaten schwankte das Verhältnis CrO₃ : ZnO je nach der Art des Auswaschens um 1 : 2. Der Wassergehalt hing von der Art des Trocknens ab. An der Luft getrocknet, betrug er ca. 2 auf 1 ZnCrO₄·Zn(OH)₂, über CaCl₂ getrocknet, war er praktisch Null. Das Trihydrat des Hydroxychromates I gibt demnach sein Wasser leicht ab und geht dabei in Iβ über.

Für Hydroxychromat IIβ fanden wir wie *Hayek* und Mitarbeiter die Zusammensetzung $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5\text{Zn}(\text{OH})_2$. Die Verbindung enthält im Gleichgewicht mit der Mutterlauge auch nach der Restmethode kein Hydratwasser.

Aus den Analysen der Präparate 5–1 folgt, dass mit abnehmender Chromatkonzentration der Lösung der Hydroxydgehalt kontinuierlich von $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ auf $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ steigt. Das Röntgendiagramm des Tetrahydroxy- unterscheidet sich von demjenigen des Trihydroxychromates nur durch geringe Intensitätsunterschiede einiger Reflexe. Die in der Literatur beschriebenen zwei Verbindungen, das Tri- und das Tetrahydroxychromat sind demnach die Endglieder ein und derselben Kristallart.

5. Die Beständigkeit der Hydroxychromate.

Nach der Phasenregel ist ein Hydroxysalz einer starken Säure unter der Lösung des entsprechenden neutralen Salzes (bei festgelegter Temperatur) innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes des neutralen Metallsalzes beständig. Die obere Beständigkeitsgrenze für das niedrigstbasische Hydroxysalze fällt zusammen mit der Sättigungskonzentration des neutralen Salzes. Die untere Beständigkeitsgrenze ist die Gleichgewichtskonzentration für die Koexistenz mit dem nächstniedrigen basischen Hydroxysalz oder mit Hydroxyd¹).

Bei Salzen schwacher Säuren enthält die mit den Hydroxysalzen im Gleichgewicht stehende Lösung auch noch freie Säure (d. h. bei zweibasischen Säuren mit dem Säurerest Y^{2-} noch Ionen HY^-).

Die Hydrolyse von Salzen zweiwertiger Metalle und schwacher einbasischer Säuren ist kürzlich theoretisch behandelt worden²). Die Gleichgewichtsverhältnisse in Chromsäurelösungen sind aber infolge der Bildung der niedrigen Glieder von Polysäuren so kompliziert, dass sich die in der erwähnten Arbeit erhaltenen Beziehungen nicht quantitativ auf die Hydrolyse der Chromate anwenden lassen, dagegen besteht qualitative Übereinstimmung mit der Theorie.

Die obere Gleichgewichtskonzentration für die Koexistenz von normalem Zinkchromat und Hydroxychromat I haben wir nicht untersucht. Sie lässt sich auch nicht den Angaben von *Gröger* entnehmen, da sich bei dessen Versuchen offenbar noch nicht Gleichgewicht eingestellt hatte. Die kurze Versuchsdauer (3 Tage) mag auch der Grund sein, dass dieser Autor im Konzentrationsgebiet, wo *Hayek* und wir noch I feststellten, eine Verbindung $2ZnCrO_4, Zn(OH)_2$ fand.

Die ungefähren Gleichgewichtskonzentrationen für Koexistenz von Hydroxychromat I und $II\beta$ sowie für $II\beta$ und $III\beta$ bei 20° können der Tab. 3 entnommen werden. Schon *Gröger*, sowie *Hayek* und Mitarbeiter haben festgestellt, in Übereinstimmung mit den oben-erwähnten theoretischen Überlegungen, dass die Lösung über den Hydroxychromaten neben Chromat noch freie Chromsäure enthält.

Das Verhältnis des gesamten Chromsäuregehaltes der Lösung zum Zinkoxydgehalt sinkt mit kleiner werdender Konzentration. Wir haben rein empirisch die in Fig. 9 graphisch dargestellte Beziehung gefunden. Das Verhältnis des gesamten Chromsäuregehaltes zum Zinkoxydgehalt nimmt für ein bestimmtes Hydroxysalz linear mit dem log des Chromsäuregehaltes zu. Für die verschiedenen Hydroxysalze haben diese Geraden verschiedene Neigung und schneiden sich bei der Gleichgewichtskonzentration für zwei feste Phasen. Die

¹) *W. Feitknecht & E. Hübner*, l. c.; *W. Feitknecht*, Fortschr. chem. Forsch., **2**, 670 (1953).

²) *W. Feitknecht & M. Sahl*, Helv. **37**, 1431 (1954).

Gleichgewichtskonzentrationen können in dieser Weise bequem ermittelt werden.

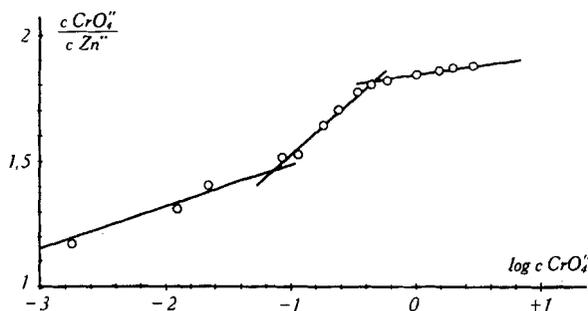


Fig. 9.

Gleichgewichtskonzentrationen über den Zinkhydroxychromaten.

In der Tab. 4 sind die von uns für 20° und die von *Hayek* für 35° erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen zusammengestellt. Der Wert für das Gleichgewicht III/ε-Zn(OH)₂ lässt sich bei 20° nicht mit Sicherheit aus Umsetzungsversuchen von ZnO mit CrO₃ ermitteln, da sich dieses bei den hier herrschenden sehr kleinen Konzentrationen erfahrungsgemäss sehr langsam einstellt.

Tabelle 4.

Molarität und Molverhältnisse der Gleichgewichtslösungen bei Koexistenz zweier Phasen.

Verbindungen	20° (eigene Versuche) m/l			35° (<i>Hayek</i> u. Mitarb.) m/l		
	CrO ₃	ZnO	CrO ₃ /ZnO	CrO ₃	ZnO	CrO ₃ /ZnO
ZnCrO ₄ /I	~3	~1,6	—	—	—	—
I/IIβ	0,47	0,26	1,81	~0,3	~0,16	1,85
IIβ/IIIβ	8·10 ⁻²	5,3·10 ⁻²	1,5	1,5·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1,5
III/ε-Zn(OH) ₂	~10 ⁻⁷	~10 ⁻⁷	1,0	4·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	~1

Die untere Beständigkeitsgrenze von Hydroxychromat III mit Hydroxyd kann aber bei Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der beiden Verbindungen berechnet werden.

6. Das Löslichkeitsprodukt von Hydroxychromat III.

Das Löslichkeitsprodukt eines Hydroxysalzes einer starken Säure kann aus dem flachen Teil der Titrationskurve in einfacher Weise ermittelt werden¹⁾. Bei Hydroxysalzen zweibasischer schwacher Säuren, wie der Chromsäure, ist aber die Berechnung aus diesem Teil der Titrationskurve nicht durchführbar. In ungefähr neutralem Milieu bestehen komplizierte Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen möglichen Ionen, die nur ungenügend bekannt sind.

¹⁾ *W. Feitknecht, Helv. 28, 1444 (1945).*

Die Konzentration der Chromationen lässt sich deshalb nicht mit Sicherheit ermitteln. Es kommen für die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Hydroxychromat III nur einige der Messpunkte im alkalischen Gebiet in Frage, da bei hohem pH nur noch CrO_4 -Ionen in der Lösung sind.

Wie erwähnt, bestand bei einem Laugenzusatz von 200 und 220 cm^3 auf 100 cm^3 Zinkdichromatlösung der Bodenkörper nach $\pm 1/2$ monatiger Alterung aus Hydroxychromat III α und $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$. Es darf angenommen werden, dass sich nach dieser Zeit Gleichgewicht zwischen beiden erwähnten festen Phasen und der Lösung eingestellt hatte. Das Löslichkeitsprodukt von $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ ist kürzlich von Häberli¹⁾ ermittelt worden, und zwar bestimmte er zunächst das konventionelle oder gemischte Löslichkeitsprodukt

$$k_s = c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 2,7 \cdot 10^{-17}$$

für eine Ionenstärke der Lösung von ca. 0,06. Mit Hilfe der zweiten *Debye-Hückel*'schen Näherung lässt sich daraus das thermodynamische Löslichkeitsprodukt berechnen:

$$K_s = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 1,2 \cdot 10^{-17}$$

Da die Ionenstärke in den vorliegenden Chromatlösungen ungefähr gleich war ($\sim 0,09$) wie bei den seinerzeit zur Ermittlung des k_s des Hydroxyds benutzten, kann aus dem gemessenen pH der Lösung sowohl die Konzentration wie die Aktivität der Zinkionen berechnet werden. Die Konzentration der Chromationen ergibt sich aus der Konzentration und den bei der Fällung verwendeten Lösungsmengen. Die Aktivität der Chromationen lässt sich mit Hilfe der Formeln von *Debye-Hückel* mit genügender Genauigkeit ermitteln. Damit sind die zur Berechnung des gemischten und des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes von Hydroxychromat III α benötigten Daten bekannt. Wir setzen für das gemischte Löslichkeitsprodukt:

$$k_s = c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}}^{0,2} \cdot a_{\text{OH}^-}^{1,6}$$

für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt:

$$K_s = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}}^{0,2} \cdot a_{\text{OH}^-}^{1,6}$$

Die für die Berechnung benutzten Daten und die gefundenen Löslichkeitsprodukte sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

cm^3 NaOH	pH	$a_{\text{OH}^-} \cdot 10^3$	$c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^{11}$	$c_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot 10^2$	$a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^{12}$	$a_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot 10^2$	$k_s \cdot 10^{16}$	$K_s \cdot 10^{17}$
200	11,37	1,58	1,08	3,16	4,8	0,8	1,59	5
220	11,68	3,23	0,35	3,05	1,3	0,8	1,25	4

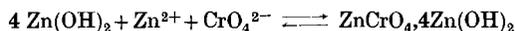
¹⁾ W. Feilkecht & E. Häberli, Helv. **33**, 922 (1950).

Die Werte stimmen befriedigend miteinander überein, wir setzen als Wert für $K_S \sim 5 \cdot 10^{-17}$

Wir haben auch versucht, das Löslichkeitsprodukt von Hydroxychromat III β durch eine direkte Löslichkeitsbestimmung zu ermitteln. Ein Hydroxychromat der Zusammensetzung $ZnCrO_4, 4Zn(OH)_2$ wurde bis zur Sättigung in kohlenstoffsaurem Wasser geschüttelt. In der überstehenden Lösung wurde die Konzentration der Zinkionen mit Dithizon, diejenige der Chromationen mit Diphenylcarbazid und die OH-Ionenaktivität mit Hilfe der Glaselektrode bestimmt. Die entstehende Zinkchromatlösung ist allerdings so verdünnt, dass die pH-Bestimmung nicht mehr sehr zuverlässig ist. Als Mittel aus 3 Bestimmungen erhielten wir für das gemischte Löslichkeitsprodukt von Hydroxychromat III β einen Wert von $1,0 \cdot 10^{-16}$. Der Aktivitätskoeffizient der Zinkchromatlösung ist rund 0,9, so dass man für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt $9 \cdot 10^{-17}$ erhält, was befriedigend mit dem aus der Titrationskurve ermittelten Wert für K_S von III α übereinstimmt. Da III α unbeständiger ist, sollte sein K_S etwas grösser sein als dasjenige von III β . Da uns die Bestimmung aus der Titrationskurve als sicherer erscheint, schliessen wir:

$$K_{S \text{ III } \alpha} \sim K_{S \text{ III } \beta} \sim 5 \cdot 10^{-17}.$$

Aus dem Löslichkeitsprodukt des Hydroxychromates und des Hydroxyds lässt sich die untere Beständigkeitsgrenze berechnen, d. h. die Konzentration (c_g) von Zinkchromat, bei der Hydroxychromat und Hydroxyd miteinander im Gleichgewicht sind, nach der Gleichung:



Es gilt für einen 2–2-wertigen Elektrolyten¹⁾ und ein Hydroxysalz obiger Zusammensetzung:

$$c_g = \sqrt{K_B^5 / K_H^4},$$

wenn K_B das oben definierte Löslichkeitsprodukt des basischen Salzes und K_H das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds bedeutet. Da die Gleichgewichtskonzentration sehr klein ist und

$$c_{Zn^{2+}} \cdot c_{CrO_4^{2-}} \sim a_{Zn^{2+}} = a_{CrO_4^{2-}},$$

benutzten wir die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte.

Wir haben die Gleichgewichtskonzentrationen für das stabile ϵ - und das metastabile β - $Zn(OH)_2$ berechnet. Für letzteres ist $K_H = 2,6 \cdot 10^{-17}$. Die Gleichgewichtskonzentrationen werden:

$$\text{für } \epsilon\text{-}Zn(OH)_2 \quad c_g \sim 10^{-7}; \quad \text{für } \beta\text{-}Zn(OH)_2 \quad c_g \sim 4 \cdot 10^{-8}.$$

Die Werte sind allerdings recht unsicher, da die Löslichkeitsprodukte in höherer Potenz in Rechnung gesetzt werden müssen.

¹⁾ W. Feilkecht, Helv. **28**, 1444 (1945).

Es lässt sich nun weiter berechnen, bei welchem pH Hydroxychromat III bei der bei den Fällungsversuchen herrschenden Chromatkonzentration mit β -Zn(OH)₂ im Gleichgewicht ist. Man erhält die Beziehung¹⁾:

$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{c_{\text{CrO}_4} \cdot k_{\text{H}}^5 / k_{\text{B}}^5}.$$

Durch Einsetzen der Werte für $k_{\text{B}} = 1,6 \cdot 10^{-16}$ (vgl. Tab. 5) und $k_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-17}$ ²⁾ ergibt sich ein $a_{\text{OH}^-} = 1,6 \cdot 10^{-2}$, was einem pH $\sim 12,4$ entspricht. Hydroxychromat III wandelt sich demnach erst bei einem höhern pH in β -Zn(OH)₂ um als bei unsern Fällungsversuchen erreicht wurde; es kann sich aus thermodynamischen Gründen bei unseren Fällungsversuchen Hydroxychromat III nur in ϵ -Hydroxyd umwandeln.

Zusammenfassung.

1. Neben den bekannten wasserfreien Hydroxychromaten wird eine Reihe hydratisierter Formen festgestellt; es existieren:

a) ZnCrO₄,Zn(OH)₂ mit 3, 1 und 0 H₂O (Hydroxychromate I); das Trihydrat konnte bis jetzt nur nach der *Schreinemaker*'schen Restmethode festgestellt und noch nicht röntgenographisch charakterisiert werden, da es sehr leicht in die wasserfreie Form übergeht.

b) ZnCrO₄,2,5Zn(OH)₂ mit 2 und 0 H₂O (Hydroxychromat II α und β).

c) ZnCrO₄,3–4Zn(OH)₂ mit 2 und 0 H₂O (Hydroxychromat III α und β).

Alle diese Verbindungen kristallisieren vorzugsweise in sehr dünnen sechseckigen Plättchen.

2. Bei der Umsetzung von Zinkoxyd mit Chromsäure und der Fällung von Zinkbichromatlösung mit Lauge entstehen zuerst die hydratisierten instabilen Formen, die unter der Mutterlauge langsam zu den stabilen wasserfreien (bzw. bei I in die hydratisierte Vorstufe mit 3 H₂O) umkristallisieren.

3. Das Verhältnis ZnCrO₄:Zn(OH)₂ in den Zinkhydroxychromaten III ist nicht konstant, sondern nimmt kontinuierlich mit sinkender Zinkchromatkonzentration der überstehenden Lösung von 1:3 auf 1:4 ab. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen ZnCrO₄,3Zn(OH)₂ und ZnCrO₄,4Zn(OH)₂ sind Endglieder ein und derselben Kristallart.

4. Die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen Hydroxychromate werden bei 20° ermittelt und mit den von *Hayek* und Mitarbeitern erhaltenen verglichen.

5. Das Löslichkeitsprodukt der hydroxyreichen Form von Hydroxychromat III wird aus den Titrationsversuchen zu ca. $5 \cdot 10^{-17}$ bestimmt.

Universität Bern, Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie.

¹⁾ *W. Feitknecht*, *Helv.* **16**, 1302 (1933).

²⁾ *W. Feitknecht & E. Häberli*, *Helv.* **33**, 922 (1950).