

108. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden

9. Mitteilung [1]¹⁾Löslichkeitsprodukte und Freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amorphem Zinkhydroxid, β_1 -, β_2 -, γ -, δ - und ϵ -Zinkhydroxid

von P. Schindler, H. Althaus und W. Feitknecht

(23. III. 64)

Einleitung

Im System Zn^{2+} - H_2O treten folgende feste Phasen auf: Amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 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 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO [2] [3]. Während die Bildungsbedingungen der einzelnen festen Phasen verhältnismässig gut bekannt sind, ist man über ihre relative Beständigkeit nur spärlich unterrichtet. In Tab. 1 sind die bisher ermittelten thermodynamischen Daten der einzelnen Ver-

Tabelle 1. Thermodynamische Daten von Zinkoxid und den Zinkhydroxiden (25°)

Feste Phase	$-\Delta G_{298,2}^0$ (kcal)	$-\Delta H_{298,2}^0$ (kcal)	$S_{298,2}^0$ (Cl)	$-\log K_{s_0}$ ($J = O$)	Methode
ZnO	75,78	82,83	10,2		Gleichgew. $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ [4]
ZnO	76,06 ^{a)}	82,6			EMK: Zn, $\text{ZnO}/\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2$, Pt [5]
ZnO		83,27			Lösungswärmen [6]
ZnO	76,72 ^{a)}			16,89	Löslichkeit [7]
ZnO			10,44		Spez. Wärme [8]
ZnO	76,05	83,17	10,5		Lit. [9]
ZnO	76,93 ^{a)}			17,05	Löslichkeit [10]
ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	132,64 ^{a)}				EMK: $\text{Zn}(\text{Hg})$, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{NaOH}/\text{Hg}$ [11]
ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	132,48 ^{a)}				EMK: Zn, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2$, Pt [5]
ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	133,45 ^{a)}			16,92	Löslichkeit [7]
γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	133,14 ^{a)}			16,70	Löslichkeit [7]
β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	133,07 ^{a)}			16,65	Löslichkeit [7]
am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$	131,8 ^{a)}			15,68	
und	bis			bis	Löslichkeit [7]
α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	132,1			15,95	

a) Die in den Originalarbeiten aufgeführten Daten wurden unter Benutzung folgender Zahlen ausgewertet resp. korrigiert:



bindungen (unter Weglassung älterer Messungen sowie offensichtlich unsicherer Angaben) und in Tab. 2 die bisherigen Angaben über ihre relative Stabilität zusammengestellt.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 991.

Tabelle 2. *Relative Stabilität der festen Phasen im System Zn²⁺-H₂O*

Reaktion	$\Delta G_{298,2}$ (kcal)	$\Delta H_{298,2}$ (kcal)	Methode
am. Zn(OH) _{2(s)} = ZnO _(s) + H ₂ O _(l)	-1,2 bis -1,6		Löslichkeit [7]
		-0,97	Lösungswärme [12]
β_1 -Zn(OH) _{2(s)} = ZnO _(s) + H ₂ O _(l)	-0,34		Löslichkeit [7]
		1,68	Lösungswärme [12]
γ -Zn(OH) _{2(s)} = ZnO _(s) + H ₂ O _(l)	-0,27		Löslichkeit [7]
		1,77	Lösungswärme [12]
ϵ -Zn(OH) _{2(s)} = ZnO _(s) + H ₂ O _(l)	-0,27 ^{a)}		EMK [5]
	-0,11 ^{a)}		EMK, Lit. [11]
	0,0		Löslichkeit [7]
	0,12		Lit. [13]
		1,97	Lösungswärme [12]

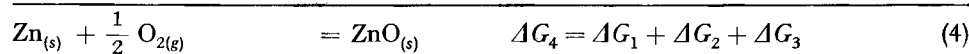
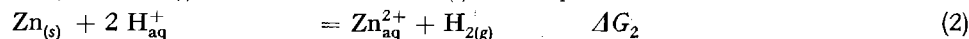
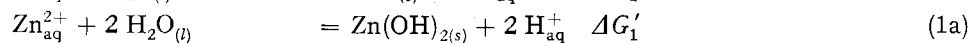
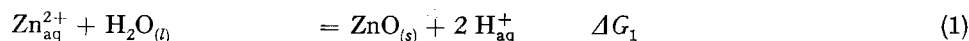
a) Vergl. Fussnote a) Tab. 1

Die ZnO betreffenden Daten gelten für hochoerhitzte (inaktive) Präparate. Indessen enthält die Literatur zahlreiche Hinweise auf aktive Zinkoxide, die als Katalysatoren Verwendung finden [14]. Im Anschluss an DE FORCRAND [15], dessen Angaben etwas unsicher scheinen, haben vorab FRICKE, HÜTTIG und FEITKNECHT darauf hingewiesen, dass die thermodynamischen Grössen von ZnO von der Herstellungstemperatur abhängig sind, was auf Unterschiede in der Teilchengrösse und auf Gitterstörungen zurückgeführt wird. So haben FRICKE & WULLHORST [16] festgestellt, dass die Lösungswärmen aktiver Oxide bis zu 1 kcal grösser sind, als die Lösungswärme des inaktiven Oxids. Die unterschiedliche Aktivität zeigt sich auch im Löslichkeitsprodukt, das bei aktiven Oxiden nach FEITKNECHT & HÄBERLI [7] um rund 0,7 Zehnerpotenzen erhöht ist.

Alle diese Ergebnisse lassen noch einige wesentliche Fragen offen. So kann man nicht mit Sicherheit entscheiden, welche der festen Phasen bei 25° stabil ist. Ferner fehlen Angaben über β_2 -Zn(OH)₂ und δ -Zn(OH)₂.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte des Zinkoxids und der Zinkhydroxide mit Ausnahme des α -Zn(OH)₂, das eine nichtstöchiometrische Verbindung ist. An Zinkoxiden wurden nur hochoerhitzte (inaktive) Präparate sowie Produkte, die durch Fällen von Zinksalzlösungen bei Raumtemperatur erhalten wurden, untersucht.

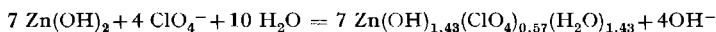
Aus den Löslichkeitsprodukten lassen sich die Freien Bildungsenthalpien mit Hilfe eines einfachen Kreisprozesses [17] ermitteln:



Wie früher [18] haben wir ΔG_1 , $\Delta G_1'$, ΔG_2 und ΔG_3 nicht in unendlich verdünnten Lösungen, sondern in Lösungen konstanter Ionenstärke ermittelt.

Einzelheiten zur Versuchsmethodik

1. *Wahl des Ionenmediums.* Bei dieser Wahl musste berücksichtigt werden, dass Zink zahlreiche, zum Teil recht beständige Hydroxidsalze bildet [19]. Orientierende Versuche zeigten, dass in einem konzentrierten NaClO_4 -Medium ($J = 3,0$) die Umsetzung



stattfindet [20]. Wir haben deshalb die interessierenden Gleichgewichtskonstanten einerseits in $0,2\text{M}$ KNO_3 , andererseits in $0,2\text{M}$ NaClO_4 bestimmt. Durch Verwendung verschiedener Ionenmedien kann geprüft werden, inwiefern spezifische Wechselwirkungen zwischen Zn^{2+} -Ionen und den Anionen des Mediums tatsächlich vernachlässigt werden können.

2. *Reagenzien und Apparate.* KNO_3 -Lösungen wurden durch Auflösen von KNO_3 *p. a.* MERCK hergestellt. Ihr Gehalt wurde azidimetrisch mit Hilfe eines Kationenaustauschers ermittelt. HNO_3 -Lösungen wurden durch Verdünnen von konz. HNO_3 *p. a.* MERCK hergestellt und mit speziell gereinigtem KJO_3 eingestellt. Lösungen von NaClO_4 , HClO_4 und NaOH wurden wie früher hergestellt und analysiert [21]. Stammlösungen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ wurden aus ZnO *p. a.* MERCK und HNO_3 resp. HClO_4 hergestellt. Ihren Zinkgehalt bestimmten wir mittels Lösungen von Komplexon III (SIEGFRIED), die mit Zn *p. a.* MERCK eingestellt waren. Der NO_3^- - resp. ClO_4^- -Gehalt wurde azidimetrisch mit Hilfe eines Kationenaustauschers ermittelt. Ein geringer Gehalt an freier Säure ergab sich als Differenz der NO_3^- - resp. ClO_4^- -Bestimmung und der Zinkbestimmung. Zinkamalgame wurden aus Zn *p. a.* MERCK und bidestilliertem Hg hergestellt und mit verdünnter HClO_4 gereinigt.

Alle Analysen wurden mit sorgfältig geeichten Messgeräten im Thermostatenraum ausgeführt. Die einzelnen Bestimmungen stimmten in der Regel innerhalb $0,1\%$ überein.

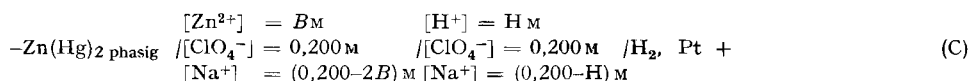
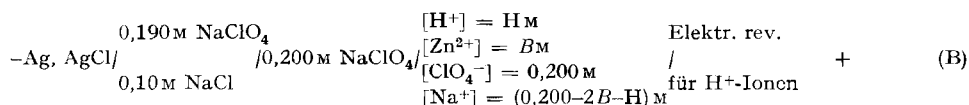
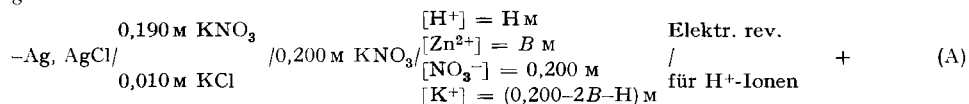
β_1 - Zn(OH)_2 wurde durch Fällen von $0,3\text{M}$ $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ mit 70% der äquivalenten Menge $0,5\text{M}$ NaOH und anschliessendes fünftägiges Rollen bei Zimmertemperatur erhalten. β_2 - Zn(OH)_2 wurde durch 9tägiges Altern von amorphem Zn(OH)_2 in $0,01\text{M}$ NaOH erhalten. γ - Zn(OH)_2 wurde nach FEITKNECHT [2] hergestellt. δ - Zn(OH)_2 erhält man aus $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Lösungen bei raschem Entzug des Ammoniaks durch konz. H_2SO_4 ²⁾. ϵ - Zn(OH)_2 wurde nach FEITKNECHT [2] oder nach DIETRICH & JOHNSTON [11] hergestellt.

Aktives Zinkoxid wurde durch Fällen von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen mit der äquivalenten Menge von NaOH nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur erhalten. Inaktive Präparate wurden durch Thermolyse von Zinkoxalat bei 900° hergestellt.

Alle Präparate wurden analytisch und röntgenographisch identifiziert. Bei Oxidpräparaten wurde ferner die spezifische Oberfläche nach B. E. T. bestimmt.

EMK-Messungen wurden mit einem Radiometer-Kompensator PHM 4 (Ablesegenauigkeit $0,1$ mV) ausgeführt. Alle Versuche wurden im Ölbadthermostaten bei $25,0 \pm 0,1^\circ$ oder in einem Luftthermostaten bei $25,0 \pm 0,5^\circ$ ausgeführt.

3. *Über Diffusionspotentiale.* Unsere Untersuchungen umfassten EMK-Messungen an folgenden Ketten:



²⁾ Wir verdanken diese Methode Herrn lic. chem. R. GIOVANOLI, der uns freundlicherweise auch Präparate von δ - Zn(OH)_2 zur Verfügung stellte.

Aus der NERNST'schen Gleichung ergibt sich für 25°:

$$E_A = E_{oA} + 59,16 \log H + 59,16 \log f_{H^+} + E'j_A. \quad (6a)$$

$E'j_A$ repräsentiert im wesentlichen das Diffusionspotential zwischen der sauren, zinkhaltigen Lösung und der 0,2M KNO_3 ; der (konstante) Beitrag der Phasengrenze zwischen der reinen und der chloridhaltigen KNO_3 -Lösung kann vernachlässigt werden. Durch Einführen von

$$E'j_A = E'j_A + 59,16 \log f_{H^+}$$

und

$$E'_A = E_A - 59,16 \log H$$

folgt

$$E_{oA} = E'_A - E'j_A. \quad (6b)$$

Analog gilt

$$E_B = E_{oB} + 59,16 \log H + 59,16 \log f_{H^+} + E'j_B; \quad (7a)$$

$$E_{oB} = E'_B - E'j_B. \quad (7b)$$

$$E_C = E_{oC} + 59,16 \log H + 59,16 \log f_{H^+} - 29,58 \log B - 29,58 \log f_{Zn^{2+}} - 29,58 \log P_{H_2} + E'j_C; \quad (8a)$$

$$E_{oC} = E'_C - E'j_C \quad (8b)$$

Wir interessierten uns für die in die Gleichungen eingehenden $E'j$ -Werte, weil deren Kenntnis für die Genauigkeit unserer Ergebnisse von grosser Bedeutung ist. Wenn das reine Ionenmedium als Standardzustand gewählt wird, so verschwindet $E'j$, wenn H und B null werden. Damit ist eine Bestimmung von E_o und $E'j = E' - E_o$ möglich. In einigen Titrations wurde $E'j$ der Ketten A , B und C zunächst bei konstantem B und variablem H , dann bei konstantem H und variablem B ermittelt. Die Ergebnisse lassen sich im Bereich $0 < H$, $B < 0,01$ durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$E'j_A = -(218 \pm 10) H + (80 \pm 20) B \quad \text{mV} \quad (9)$$

$$E'j_B = -(320 \pm 10) H + (80 \pm 20) B \quad \text{mV} \quad (10)$$

$$E'j_C = -(320 \pm 10) H - (80 \pm 20) B \quad \text{mV} \quad (11)$$

Wenn man im Anschluss an BIEDERMANN & SILLÉN [22] annimmt, dass die Aktivitätskoeffizienten in erster Näherung konstant bleiben, und $E'j$ somit dem eigentlichen Diffusionspotential entspricht, kann man den experimentellen Befund mit der HENDERSON-Gleichung [23] vergleichen. Diese lässt sich für kleine Werte von B und H vereinfachen zu

$$E'j_A = -\frac{RT}{0,2 F} (d_1 H + d_2 B), \quad (12)$$

$$E'j_B = -\frac{RT}{0,2 F} (d_3 H + d_4 B), \quad (13)$$

$$E'j_C = -\frac{RT}{0,2 F} (d_3 H - d_4 B), \quad (14)$$

wo

$$d_1 = (A_{c_{HNO_3}} - A_{c_{KNO_3}}) / A_{c_{KNO_3}}, \quad (15)$$

$$d_2 = (\frac{1}{2} \lambda_{Zn^{2+}} - 2 \lambda_{K^+}) / A_{c_{KNO_3}}, \quad (16)$$

$$d_3 = A_{c_{HClO_4}} - A_{c_{NaClO_4}} / A_{c_{NaClO_4}}, \quad (17)$$

$$d_4 = (\frac{1}{2} \lambda_{Zn^{2+}} - 2 \lambda_{Na^+}) / A_{c_{NaClO_4}}. \quad (18)$$

Die HENDERSON-Gleichung scheint demnach im untersuchten Bereich gültig zu sein. Aus den experimentellen Daten berechnet sich

$$d_1 = 1,70 \pm 0,1; \quad d_2 = d_4 = -0,62 \pm 0,2; \quad d_3 = 2,49 \pm 0,1.$$

Diese Zahlen sind durchwegs kleiner als die Werte, die man aus den entsprechenden Leitfähigkeitsdaten berechnet. Dies stimmt mit den Beobachtungen von BIEDERMANN & SILLÉN [22] und

SILLÉN & EKEDAHL [24] überein und lässt sich auf eine Angleichung der Ionenbeweglichkeiten in Elektrolytmischungen zurückführen [25].

4. *Gleichgewichtseinstellung.* Da die meisten der untersuchten Bodenkörper nur unter speziellen Bedingungen entstehen (und somit beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Laugenunterschuss nicht erhalten werden), wurde die Gleichgewichtseinstellung meist durch teilweises Auflösen der festen Phase angestrebt. In orientierenden Versuchen wurden die Bodenkörper mit dem Lösungsmittel (allgemeine Zusammensetzung: $[H^+] = H M$, $[NO_3^-]$ oder $[ClO_4^-] = 0,200 M$, $[K^+]$ oder $[Na^+] = (0,200 - H) M$) zunächst in Polyäthylenflaschen auf der Rollmaschine umgesetzt. Es zeigte sich, dass in dieser Weise übersättigte Lösungen entstehen, so dass keinerlei reproduzierbare Daten erhalten werden. Für die endgültigen Untersuchungen verwendeten wir eine Säulenapparatur [26], welche eine rasche und zuverlässige Gleichgewichtseinstellung gewährleistet. Röntgenographische Kontrollen zeigten, dass die Bodenkörper während der Gleichgewichtseinstellung keine strukturellen Änderungen erlitten.

In Ergänzung der Auflösungsversuche wurden die Löslichkeitskonstanten soweit wie möglich auch aus Fällungsversuchen bestimmt. Lösungen der Zusammensetzung $[Zn^{2+}] = B M$, $[NO_3^-]$ oder $[ClO_4^-] = 0,200 M$, $[K^+]$ oder $[Na^+] = (0,200 - 2 B) M$, wurden mit weniger als der äquivalenten Menge einer Lösung von NaOH in 0,2 M KNO_3 (oder $NaClO_4$) versetzt. Die Fällungen wurden in N_2 -Atmosphäre unter stetem Rühren gealtert. Die Alterungsvorgänge wurden durch laufende pH-Messungen verfolgt. Zudem wurden in geeigneten Abständen Proben der Fällung röntgenographisch untersucht. Die zeitliche Änderung des pH-Wertes (und der Löslichkeitskonstante) (Fig. 1) lässt sich wie folgt deuten: $*K_{s_0}$ bleibt anfänglich für kurze Zeit konstant.

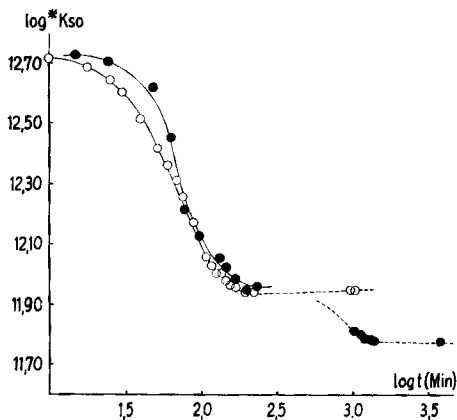


Fig. 1. Fällungsversuche: zeitliche Änderung von $*K_{s_0}$

Offene Kreise:	$\log t = 1,2$	am. $Zn(OH)_2$
	$\log t = 1,4$	β_1 - $Zn(OH)_2$, wenig ϵ - $Zn(OH)_2$
	$\log t = 2,0$	β_1 - $Zn(OH)_2$ und ϵ - $Zn(OH)_2$
	$\log t = 3,0$	β_1 - $Zn(OH)_2$ und ϵ - $Zn(OH)_2$
Gefüllte Kreise	$\log t = 1,2$	am. $Zn(OH)_2$
	$\log t = 2,0$	β_1 - $Zn(OH)_2$ und ϵ - $Zn(OH)_2$
	$\log t = 2,4$	ϵ - $Zn(OH)_2$ und β_1 - $Zn(OH)_2$
	$\log t = 3,6$	ϵ - $Zn(OH)_2$, Spur ZnO

Während dieser Periode wandelt sich das primär gebildete amorphe Hydroxid über die Lösung in β_1 - $Zn(OH)_2$ um, wobei auch Anteile von ϵ - $Zn(OH)_2$ entstehen können. Nach vollständigem Verschwinden der amorphen Phase sinkt der Wert der Löslichkeitskonstanten zunächst rasch, dann mit abnehmender Übersättigung langsamer bis auf den Wert von β_1 - $Zn(OH)_2$. Oft kann nach einiger Zeit auch noch die Umwandlung β_1 - $Zn(OH)_2 \rightarrow \epsilon$ - $Zn(OH)_2$ beobachtet werden, wobei $*K_{s_0}$ auf den Wert von ϵ - $Zn(OH)_2$ abfällt.

Ergebnisse

1. *Bestimmung der Löslichkeitskonstanten.* In Lösungen, die im Gleichgewicht mit den interessierenden Bodenkörpern waren, wurde $[H^+]$ durch EMK-Messung (Ketten A und B) bestimmt und die totale Zinkkonzentration komplexometrisch ermittelt. Da die Hydrolyse der Zn^{2+} -Ionen unter den gewählten Bedingungen nicht ins Gewicht fällt [26] [27], ist $[Zn^{2+}] = [Zn^{II}]_{tot}$.

Aus dem Experiment erhält man unmittelbar die Löslichkeitskonstante $*Ks_0$, d.h. die reziproke Gleichgewichtskonstante der Reaktionen (1) und (1a):

$$*Ks_0 = [Zn^{2+}] [H^+]^{-2}.$$

1.1 ϵ - $Zn(OH)_2$. Über die Löslichkeit von ϵ - $Zn(OH)_2$ in 0,2M KNO_3 wurde früher [26] [27] berichtet. In Ergänzung der früheren Arbeiten wurden einige Auflösungsversuche in 0,2M $NaClO_4$ ausgeführt; als wesentliche Feststellung ergaben sie für die Löslichkeitskonstante in beiden Ionenmedien denselben Wert (Fig. 2).

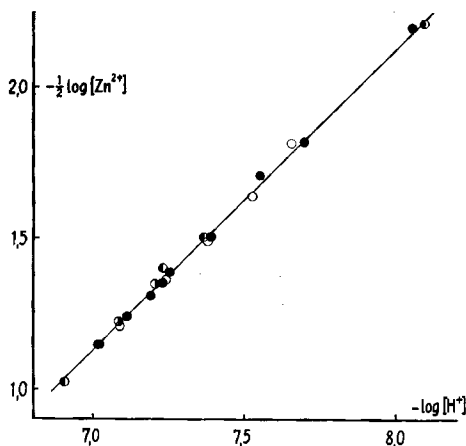


Fig. 2. Löslichkeit von ϵ - $Zn(OH)_2$

- Auflösungsversuche in 0,2M KNO_3
- Auflösungsversuche in 0,2M $NaClO_4$
- Fällungsversuche in 0,2M KNO_3
- Fällungsversuche in 0,2M $NaClO_4$

Die Gerade entspricht der Gleichung $\log [Zn^{2+}] = 11,75 + 2 \log [H^+]$

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 11,75 \pm 0,02$, 25°, 0,2M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.2 *Amorphes $Zn(OH)_2$.* Fällungsversuche (Daten in der Reihenfolge $-\log [H^+]$, $-\log [Zn^{2+}]$, $\log *Ks_0$):

NO_3^- -Medium: 7,57₄ 2,45₈ 12,69 / 7,66₂ 2,60₆ 12,72 / 7,85₈ 3,00 12,71.
 ClO_4^- -Medium: 7,38₈ 2,04₆ 12,71 / 7,40₀ 2,09₁ 12,71 / 7,42₇ 2,15₀ 12,70 /
 7,49₆ 2,30₀ 12,69 / 7,70₉ 2,70₄ 12,71.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 12,70 \pm 0,02$, 25°, 0,2M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.3 β_1 - $Zn(OH)_2$. Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 7,13₃ 2,28₈ 11,98 / 7,14₃ 2,30₄ 11,98 / 7,19₁ 2,41₉ 11,96 /
 7,26₃ 2,54₃ 12,00 / 7,36₆ 2,73₇ 11,99 / 7,47₃ 2,97₀ 11,98 /
 7,64₃ 3,29 12,00 / 7,76₇ 3,56 11,97.

Fällungsversuche:

ClO_4^- -Medium: 7,01₈ 2,09₈ 11,94 / 7,29₉ 2,60₆ 11,99 / 7,31₆ 2,66₇ 11,97.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 11,98 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.4 β_2 -Zn(OH)₂. Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 7,09₂ 2,17₃ 12,01 / 7,22₆ 2,42₉ 12,02 / 7,31₄ 2,60₅ 12,02 /
7,40₁ 2,78₄ 12,02 / 7,55₂ 3,06 12,04 / 7,66₁ 3,31 12,01.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 12,02 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.5 γ -Zn(OH)₂. Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 7,10₈ 2,26₉ 11,95 / 7,19₇ 2,44₉ 11,95 / 7,29₅ 2,62₄ 11,97 /
7,35₇ 2,76₁ 11,95 / 7,46₉ 2,99₄ 11,94 / 7,48₃ 3,00 11,96 /
7,64₃ 3,30 11,99 / 7,78₂ 3,58 11,98.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 11,96 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.6 δ -Zn(OH)₂. Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 7,12₈ 2,19₉ 12,06 / 7,26₆ 2,48₂ 12,05 / 7,36₄ 2,67₅ 12,05 /
7,44₀ 2,77₈ 12,10 / 7,56₂ 3,06 12,06 / 7,74₆ 3,42 12,07.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 12,07 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.7 Aktives ZnO (spez. Oberfläche: 15,85 m² · g⁻¹). Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 6,93₆ 2,31₁ 11,57 / 7,02₁ 2,48₅ 11,56 / 7,12₂ 2,68₄ 11,56 /
7,28₀ 3,00 11,56 / 7,42₃ 3,28 11,57 / 7,53₃ 3,53 11,55.

Fällungsversuche:

ClO_4^- -Medium: 6,79₉ 2,03₉ 11,56 / 6,82₅ 2,09₀ 11,56 / 6,92₃ 2,29₅ 11,55.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 11,56 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

1.8 Inaktives ZnO (spez. Oberfläche: 0,5 m² · g⁻¹). Auflösungsversuche:

NO_3^- -Medium: 6,87₆ 2,32₁ 11,43 / 7,00₄ 2,60₀ 11,40 / 7,08₃ 2,77₃ 11,39 /
7,18₀ 2,99₀ 11,37 / 7,33₅ 3,28 11,39 / 7,51₆ 3,64 11,39.

Mittelwert: $\log *Ks_0 = 11,39 \pm 0,02$, 25°, 0,2 M KNO_3 oder $NaClO_4$.

Aus der Löslichkeitskonstante $*Ks_0$ berechnet sich das Löslichkeitsprodukt ($Ks_0 = [Zn^{2+}][OH^-]^2$) nach der Gleichung

$$\log Ks_0 = \log *Ks_0 + 2 \log Kw. \quad (19)$$

Kw , das Ionenprodukt des Wassers in den verwendeten Ionenmedien, wurde wie üblich [28] durch eine Säure-Base-Titration bestimmt. Wir erhielten

$$\log Kw = -13,70 \pm 0,02, 25^\circ, 0,2 \text{ M } KNO_3 \text{ oder } NaClO_4.$$

Die nach Gleichung (19) berechneten Löslichkeitsprodukte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

2. Bestimmung von E_{OC} . Diese Bestimmung wurde mit vier verschiedenen Amalgamzellen durchgeführt.

Daten: ($E_C + 29,58 \log p_{H_2} - E'j_C$), H, B, E_{OC} :

710,1	10,00	10,08	769,4 / 692,4	5,00 ₀	10,08	769,5 /
674,6	2,50 ₀	10,08	769,4 / 651,1	1,00 ₀	10,08	769,5 /
718,8	10,00	5,04 ₁	769,2 / 701,4	5,00 ₀	5,04 ₁	769,6 /
683,3	2,50 ₀	5,04 ₁	769,2 / 659,7	1,00 ₀	5,04 ₁	769,2 /
713,2	5,00 ₀	2,01 ₇	769,6 / 695,1	2,50 ₀	2,01 ₇	769,2 /
671,5	1,00 ₀	2,01 ₇	769,2 / 739,4	10,00	1,00 ₃	769,1 /
721,5	5,00 ₀	1,00 ₈	769,0 / 704,0	2,50 ₀	1,00 ₈	769,2

Mittelwert: $E_{OC} = 769,3 \pm 0,3 \text{ mV}$, 25°.

Da die EMK der Kette $Zn / Zn^{2+} / Zn(Hg)_{2\text{-phasig}} < 0,01 \text{ mV}$ ist [29], ergibt sich unmittelbar

$$\Delta G_2 = -35,48 \pm 0,02 \text{ kcal.}$$

Versuche, E_{OC} im NO_3^- -Medium zu bestimmen, scheitern am Umstand, dass NO_3^- -Ionen durch Zinkamalgal reduziert werden.

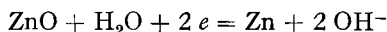
3. *Berechnung der freien Bildungsenthalpien.* Bei dieser Berechnung fällt der geringe Unterschied der Wasserdampfdrucke zwischen reinem Wasser und 0,2M KNO_3 resp. NaClO_4 nicht ins Gewicht. Damit ergibt sich $\Delta G_3 = -56,69$ kcal [9]. Die nach den Gleichungen (4) und (5) berechneten Zahlen sind in Tab. 3 zusammengestellt, die auch die aus den Freien Bildungsenthalpien und dem Normalpotential des Zinks in unendlich verdünnten Lösungen, $E_0 = -762,8$ mV (25°) [30] berechneten Löslichkeitskonstanten für unendlich verdünnte Lösungen enthält.

Tabelle 3. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien der Zinkhydroxide und verschieden hergestellter Zinkoxide (25°)

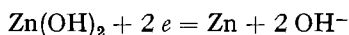
Feste Phase	$\log *Ks_0$ ($J = 0,2$)	$\log Ks_0$ ($J = 0,2$)	$\Delta G_{298,2}^0$	$\log *Ks_0$ ($J = 0$)	$\log Ks_0$ ($J = 0$)
am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$12,70 \pm 0,02$	$-14,70 \pm 0,03$	$-131,54 \pm 0,03$	$12,48 \pm 0,03$	$-15,52 \pm 0,03$
β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,98	-15,42	-132,52	11,76	-16,24
β_2 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	12,02	-15,38	-132,46	11,80	-16,20
γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,96	-15,44	-132,55	11,74	-16,26
δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	12,07	-15,33	-132,40	11,85	-16,15
ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,75	-15,65	-132,83	11,53	-16,47
ZnO (aktiv)	11,56	-15,84	-76,40	11,34	-16,66
ZnO (inaktiv)	11,39	-16,01	-76,63	11,17	-16,83

Diskussion

1. Ordnet man die untersuchten Bodenkörper nach zunehmender Stabilität, so ergibt sich die Reihenfolge: amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$, δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, β_2 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO (aktiv), ZnO (inaktiv). Dieser Befund stimmt im wesentlichen mit den früheren Beobachtungen von FEITKNECHT [2] überein, ebenso wie mit den Angaben von MAIER, PARKS & ANDERSON [5], DIETRICH & JOHNSTON [11] und FULTON & SWINEHART [31], wonach ZnO die stabilste Phase ist. Abgesehen von dieser qualitativen Übereinstimmung unterscheiden sich die von uns gefundenen Löslichkeitskonstanten und Freien Bildungsenthalpien deutlich von den früheren Daten (s. Tab. 1). So sind die von uns bestimmten Löslichkeitsprodukte durchwegs grösser als die von FEITKNECHT & HÄBERLI [7] und BARTON & BETHGE [10] mitgeteilten Zahlen. Dies ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung darauf zurückzuführen, dass die pH-Messungen bei der von den genannten Autoren verwendeten Versuchsmethodik durch Spuren von CO_2 beeinträchtigt wurden. Bei den mit Hilfe einer Zn-, ZnO- resp. Zn(-Hg), $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Elektrode ermittelten Daten [5] [11] ist zu bedenken, dass die Elektrodenpotentiale durch die reversiblen Reaktionen



resp.



gegeben sind. Bei der EMK-Messung kann daher an der Metalloberfläche leicht ein Bodenkörper auftreten, der besser löslich ist als das zur Herstellung der Elektrode verwendete Oxid oder Hydroxid.

2. Wie schon FEITKNECHT [2] vermutet hat, sind die Unterschiede der Freien Bildungsenthalpien der festen Phasen im System Zn^{2+} - H_2O recht gering. Nur gerade die amorphe Phase erweist sich als deutlich energiereicher.

Aus der experimentell bestimmten Teilchengrösse-Anhängigkeit der Löslichkeit von ZnO [32]

$$\log *K_{s_0} = 11,39 + (5,4 \pm 2,5) \cdot 10^{-7} \cdot D^{-1}$$

(D = Teilchendurchmesser in cm)

lässt sich nun die Grösse der ZnO-Kristalle, die mit gesättigten Lösungen der verschiedenen Hydroxide im Gleichgewicht stehen (Tab. 4) berechnen.

Wenn diese «kritischen» Keimgrössen ein Mass für die Aktivierungsenergie der Reaktion $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ darstellen, so lässt sich verstehen, warum die reinen kristallinen Hydroxide in wässriger Lösung recht beständig sind und wenig Neigung zeigen, unter Wasserabgabe in ZnO überzugehen.

Tabelle 4. Durchmesser von ZnO-Keimen, die im Gleichgewicht mit gesättigten Lösungen der verschiedenen Zinkoxide stehen

Hydroxid:	am. Zn(OH) ₂	δ-Zn(OH) ₂	β ₂ -Zn(OH) ₂	β ₁ -Zn(OH) ₂	γ-Zn(OH) ₂	ε-Zn(OH) ₂
D (in Å):	41	79	86	92	95	150

3. Die Freien Bildungsenthalpien der Zinkhydroxide und des Zinkoxids der Tab. 3 haben wir aus Gleichgewichtskonstanten berechnet, die in Lösungen konstanter Ionenstärke bestimmt wurden; sie können natürlich auch aus dem durch Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösung erhaltenen thermodynamischen Löslichkeitsprodukt und dem thermodynamischen Normalpotential berechnet werden. So erhält man für ε-Zn(OH)₂ unter Verwendung der zuverlässigsten Werte [9] [30]

$$\Delta G_5 = -132,53 + 2,303 RT \log (f_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^{-2}).$$

Wenn man die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung in der allgemeinen Form wiedergibt:

$$\log f = -z^2 \cdot g(J),$$

so folgt:

$$\Delta G_5 = -132,53 - 4,606 RT \cdot g(J).$$

In Tab. 5 sind die nach verschiedenen Extrapolationsverfahren berechneten ΔG_5 -Werte zusammengestellt.

Tabelle 5. Freie Bildungsenthalpie von ε-Zn(OH)₂
(Berechnung nach verschiedenen Extrapolationsverfahren)

$g(J)$	ΔG_5
$-0,5 \sqrt{J}$	-133,14
$-0,5 \sqrt{J}/(1+\sqrt{J})$	-132,94
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0,2 J \right)$ [33]	-132,89
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0,3 J \right)$ [34]	-132,86
Direkte Bestimmung	-132,83

Der Vergleich zeigt, dass die von DAVIES [34] vorgeschlagene Gleichung zu einem Ergebnis führt, das mit der direkten Bestimmung nahezu übereinstimmt.

Der eine von uns (P.S.) dankt dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für finanzielle Unterstützung.

SUMMARY

The solubility of zinc hydroxides and zinc oxide was investigated by determining $[Zn^{2+}]$ and $[H^+]$ of solutions in contact with the solid phases. $[H^+]$ was measured by the EMF-method at the constant ionic strength 0,2 (K)NO₃ (or (Na)ClO₄) while $[Zn^{2+}]$ was calculated from analytical data. The relative stabilities of the solid phases are discussed in terms of free enthalpies of formation which were calculated from the solubility constants by means of a simple cycle. For data see table 3.

Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitteilung: P. SCHINDLER, W. MICHAELIS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **46**, 444 (1963).
- [2] W. FEITKNECHT, *Helv.* **13**, 314 (1930).
- [3] W. FEITKNECHT, *Helv.* **32**, 2294 (1949).
- [4] C. G. MAIER & O. C. RALSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 364 (1926).
- [5] C. G. MAIER, G. S. PARKS & C. T. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2564 (1926).
- [6] C. G. MAIER, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2159 (1930).
- [7] W. FEITKNECHT & E. HÄBERLI, *Helv.* **33**, 922 (1950).
- [8] C. G. MAIER, *Bl. Bur. Min.* Nr. 324 (1930).
- [9] F. D. ROSSINI *et al.*, *Circ. Bur. Stand.* Nr. 500 (1952).
- [10] P. B. BARTON & P. M. BETHGE, *Econ. Geol.* **53**, 914 (1958).
- [11] G. H. DIETRICH & J. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 1419 (1927).
- [12] R. FRICKE & K. MEYRING, *Z. anorg. allg. Chem.* **230**, 357 (1937).
- [13] G. F. HÜTTIG & H. MÖLDNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **211**, 368 (1933).
- [14] Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG & O. KOSTELITZ, *Koll. Beihefte* **39**, 316 (1934).
- [15] R. DE FORCRAND, *Ann. Chim.* [7] **27**, 36 (1902).
- [16] R. FRICKE & B. WULLHORST, *Z. anorg. allg. Chem.* **205**, 127 (1932).
- [17] P. SCHINDLER, *Helv.* **42**, 577 (1959).
- [18] P. SCHINDLER, *Helv.* **42**, 2736 (1959).
- [19] W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forschung* **2**, 670 (1953).
- [20] E. SCHRAG, unveröffentlichte Versuche.
- [21] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).
- [22] G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, *Arkiv Kemi* **5**, 425 (1953).
- [23] P. HENDERSON, *Z. physikal. Chem.* **59**, 118 (1907), **63**, 325 (1908).
- [24] L. G. SILLÉN & E. EKEDAHL, *Arkiv Kemi* **22A**, Nr. 16 (1947).
- [25] L. ONSAGER & R. M. FUOSS, *J. phys. Chemistry* **36**, 2689 (1932).
- [26] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, A. SCHÜRCH & W. FEITKNECHT, *Chimia* **16**, 42 (1962).
- [27] L. PINTO, K. EGGER & P. SCHINDLER, *Helv.* **46**, 425 (1963).
- [28] Z. B. N. INGRI, *Acta chem. Scand.* **13**, 758 (1959); G. LAGERSTRÖM, *ibid.* **13**, 722 (1959).
- [29] W. J. CLAYTON & W. C. VOSBURGH, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2093 (1936).
- [30] C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Zinc, Cadmium and Mercury potentials, Preliminary report to Analytical Section IUPAC, July 1953.
- [31] J. W. FULTON & D. F. SWINEHART, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 864 (1954).
- [32] P. SCHINDLER & H. ALTHAUS (wird demnächst veröffentlicht).
- [33] C. W. DAVIES, *J. chem. Soc.* **1938**, 2093.
- [34] C. W. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1960, p. 41.