

Die Hydroxychromate des Zinks*.

Von

E. Hayek, H. Hatzl und H. Schmid.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die durch Umsetzung von Zinkoxyd mit wäßriger Chromsäure bis zur Gleichgewichtseinstellung entstehenden basischen Zinkchromate werden analytisch und röntgenographisch charakterisiert. Es sind $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2$ und ein höher basisches Salz.

Die basischen, oder exakter Hydroxychromate des Zinks sind von erheblichem praktischem Interesse. Sie bilden wesentliche Bestandteile der als „Zinkgelb“ bekannten Pigmente, wenn auch die analytisch ermittelte Zusammensetzung dieser Stoffe meist noch einen Gehalt des Fällungsmittels — Alkalichromat — zeigt und über die Individualität der technischen Produkte nichts Sicheres bekannt ist. Ferner sind die Zinkchromate als Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung in Verwendung. Schließlich ist die Untersuchung des Systems $\text{ZnO}—\text{CrO}_3—\text{H}_2\text{O}$ aber vom Interesse im Rahmen der allgemeinen Untersuchungen über die Konstitution der Hydroxysalze, über welche zusammenfassend kürzlich¹, speziell Kupferchromate² betreffend, vor längerer Zeit berichtet wurde.

Das Gebiet wurde ausführlich nur von Gröger³ bearbeitet, welcher vier basische Salze beschreibt, mit den Verhältnissen $\text{ZnCrO}_4 : \text{Zn}(\text{OH})_2$ 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1. Von diesen konnten wir nur das $1/2$ basische Salz $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ bestätigen, während ein weiteres in der Zusammensetzung zwischen den ersten zwei liegend als $5/7$ basisches zu be-

* Herrn Prof. Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ E. Hayek, Mh. Chem. **77**, 58 (1948).

² E. Hayek, Z. anorg. Chem. **216**, 315 (1934).

³ M. Gröger, Z. anorg. Chem. **70**, 135 (1911).

zeichnen ist. Das $1/2$ basische Salz hat vor Gröger schon *Brigge*⁴ beschrieben. Etwa gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit⁵ ist eine Dissertation in Bern⁶ durchgeführt worden, deren Ergebnisse, soweit sie das gleiche Gebiet betreffen, weitgehend mit unseren übereinstimmen, im übrigen (speziell Strukturbestimmungen⁷) sich ergänzen.

Die Zusammensetzung der technischen Produkte wird, entsprechend ihrer Herstellungsweise, als sehr schwankend angegeben^{8,9}. In letzter Zeit wurde ein Pigment „Zinktetroxychromat“ von *Kittelberger*¹⁰ beschrieben, das wir als drittes Hydroxychromat im untersuchten System wieder finden konnten.

Versuche.

Die Gleichgewichtseinstellung im System $\text{ZnO}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Gleichbleibende Mengen ZnO , meist 2,34 g, wurden in je 100 ccm wäßriger Lösung von CrO_3 steigender Konzentration (bis zirka 1,2 m) bei 35° geschüttelt und die Leitfähigkeit verfolgt, bis sie sich innerhalb von 14 Tagen um weniger als 1% änderte. Die Präparate waren analysenrein (Merck). Das ZnO wurde vor der Einwaage zur Gewichtskonstanz gegläht. Vor dem Einspannen der gefüllten Schliffgefäße in die langsam rotierende Welle des Thermostaten wurden die Gefäße in einer Schüttelmaschine 30 Min. kräftig geschüttelt, um eine gute Verteilung des suspendierten Oxydes zu erzielen. Die Gleichgewichtseinstellung erforderte 8 bis 12 Wochen. Die Leitfähigkeit sank gegenüber der der reinen Chromsäure auf etwa ein Fünftel. Bei den höheren Konzentrationen ergab sich nach längerer Reaktionsdauer die Notwendigkeit, ZnO -Einwaagen nachzugeben, da mit der zunächst eingewogenen ZnO -Menge kein Bodenkörper verblieb.

Die Analyse der Lösungen und Bodenkörper auf Chromat und Zink erfolgte jodometrisch in üblicher Weise bzw. nach *v. d. Meulen*¹¹ durch Bestimmung des Jods, welches aus Jodid durch Ferricyanid im Ausmaß der Fällung von $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ frei wird. Wesentlich für exakte Werte ist, daß zur sauren Zink-Chromat-Lösung die Lösungen in folgender Reihe zugesetzt werden: KCl, Kaliumferricyanid, nach 3 Min. Bariumacetat, Kaliumjodid.

Die Isolierung der Bodenkörper erfolgte in erster Linie durch Absaugen und Abpressen mittels gehärteter Filter. Wasser hydrolysiert die basischen Salze und das neutrale Zinkchromat um so mehr, je weniger basisch sie sind. Aceton löst Chromsäure und zersetzt auch das Zinkdichromat unter Heraus-

⁴ *S. H. C. Briggs*, Z. anorg. Chem. **56**, 254 (1908).

⁵ *H. Hatzl*, Dissertation Innsbruck (1952), Röntgendiagramme durch *H. Schmid*, Innsbruck (1953).

⁶ *L. Hugi-Carmes*, Dissertation Bern (1953). Herrn Prof. Dr. *W. Feitknecht* habe ich für die freundliche Überlassung der Zusammenfassung zu danken.

⁷ *W. Feitknecht*, Fortschritte d. Chem. Forschung **2**, 670 (1953).

⁸ *L. Bock*, Kolloid-Z. **20**, 145 (1916).

⁹ *I. W. Risskin*, J. angew. Chem. (russ.) **12**, 686 (1939).

¹⁰ *W. W. Kittelberger*, Ind. Eng. Chem. **34**, 363 (1942).

¹¹ *I. H. van der Meulen*, Chem. Weekbl. **37**, 436 (1940).

lösen des CrO_3 , greift hingegen die anderen Zinkchromate nicht an. Immerhin ist die Möglichkeit gegeben, daß ein basisches Chromat beim Isolieren aus einer Dichromatlösung durch Behandeln mit Aceton in bezug auf neutrales Chromat angereichert wird, daher wurde dies vermieden.

Die Ergebnisse der Analysen und Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Einsatz Mole/l		Leit- fähigkeit	Molarität und Molverhältnis der Gleichgewichtslösung			Molver- hältnis der Boden- körper ZnO:CrO ₃
	CrO ₃	ZnO		CrO ₃	ZnO	CrO ₃ :ZnO	
1	0,025	0,288	0,073	0,0004	0,0003	1,33	11,5 : 1
2	0,050	0,288	0,074	0,0004	0,0003	1,33	5,8 : 1
3	0,075	0,288	1,16	0,0080	0,0059	1,37	3,8 : 1
4	0,100	0,288	3,53	0,0296	0,019	1,56	3,6 : 1
5	0,125	0,288	5,66	0,0563	0,035	1,62	3,57 : 1
6	0,163	0,288	9,73	0,105	0,062	1,68	3,51 : 1
7	0,175	0,288	11,0	0,117	0,069	1,69	3,51 : 1
8	0,200	0,288	13,2	0,148	0,085	1,73	3,49 : 1
9	0,235	0,288	16,0	0,181	0,103	1,76	3,47 : 1
10	0,250	0,288	18,1	0,196	0,110	1,78	3,40 : 1
11	0,300	0,288	22,5	0,271	0,148	1,83	3,34 : 1
12	0,400	0,349	26,9	0,316	0,170	1,85	2,06 : 1
13	0,500	0,408	33,9	0,427	0,225	1,90	2,02 : 1
14	0,600	0,408	40,5	0,566	0,293	1,93	2,03 : 1
15	0,800	0,575	52,2	0,735	0,375	1,96	1,90 : 1
16	1,00	0,697	63,2	0,925	0,467	1,98	1,89 : 1
17	1,20	0,821	72,3	1,120	0,562	1,99	1,86 : 1

Die Leitfähigkeitswerte sind in $\kappa \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben. Bei graphischer Darstellung ergibt sich, daß der kontinuierliche Verlauf der Kurve durch ein horizontales Stück am Anfang und zwischen Versuch 11 und 12 durch einen Sprung gestört erscheint. Zwischen diesen beiden Meßwerten liegt ebenfalls ein horizontales Stück. Beide sind Gebiete, in welchen sich trotz Zunahme der Konzentration der Reaktionspartner die Zusammensetzung der Lösung nicht verändert, d. h. daß hier unter gleicher Lösung zwei Bodenkörper in verschiedenem Mengenverhältnis stabil sind. Es ist nur die Lage der Meßpunkte zu wenig dicht, um dies deutlich zu zeigen. Es ergibt sich aber dasselbe aus der Analyse der Bodenkörper. Ein analoges Zweiphasengebiet in verdünnter Lösung zwischen 3 und 4 wurde durch die Leitfähigkeitsmessung wegen der geringen Konzentrationsdifferenzen überhaupt nicht erfaßt, jedoch röntgenographisch (s. u.).

Die Analyse der Gleichgewichtslösungen zeigt, daß ihre Konzentration zwischen den Werten von ZnCrO_4 und ZnCr_2O_7 liegt. Die Zu-

sammensetzung der Bodenkörper scheint bei den Versuchen 12 bis 17 unter Berücksichtigung des Wassergehaltes auf das $\frac{1}{2}$ basische Salz $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, bei 3 bis 11 auf das $\frac{5}{7}$ basische $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2$ hinzuweisen, wobei Abweichungen von eindeutigen Äquivalentverhältnissen durch Adsorption auftreten. Bei den niedersten Konzentrationen sind noch stärker basische Verhältnisse festzustellen. Die Entscheidung über die Homogenität der Körper mußte auf Grund der Röntgendiagramme erfolgen.

Es wurden Pulverdiagramme in Mark-Röhrchen aus Lindemann-Glas mit Cu— $K\alpha$ -Strahlung von den Präparaten aufgenommen und mit denen des neutralen ZnCrO_4 (Herstellung siehe unten) sowie von ZnO und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ verglichen.

Die Diagramme sind in üblicher Strichform (Linienabstände in mm, Kamera $2r = 57,3 \text{ mm}$) in fünf Intensitätsstufen wiedergegeben.

Es ergeben sich daraus drei von reinem Oxyd, Hydroxyd und neutralem Chromat verschiedene Bodenkörper,

nämlich bei den Versuchen 2 und 3, 4 bis 11, 12 bis 17. Gegenüber den analytischen Ergebnissen ist eine andere Zuordnung des Bodenkörpers von 3 notwendig, welcher nicht $\frac{5}{7}$ basisches Salz, wie in den Versuchen 4 bis 11, ist, sondern ein stärker basischer Typ. Das Röntgendiagramm von 2 und 3 ist, soweit dies dem Vergleich mit einer Druckreproduktion des Pulverdiagramms ohne entsprechende Zahlenwerte entnommen werden kann, mit dem „Tetroxychromat“ $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ von Kittelberger¹⁰ identisch.

Der Bodenkörper von Versuch 1 ist röntgenographisch als Gemenge von viel ZnO mit wenig $\text{Zn}(\text{OH})_2$ identifizierbar. Da die Präparate nicht

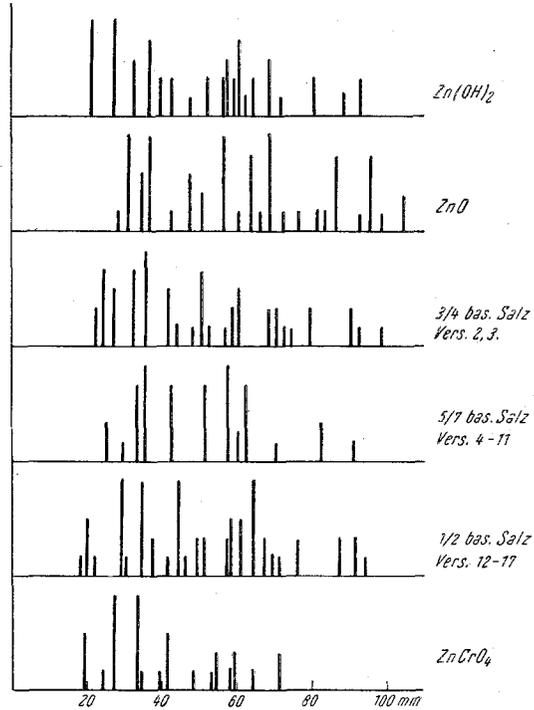


Abb. 1. Pulverdiagramme der Zinkchromate und Vergleichssubstanzen.

bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden, scheint hier die Wasserabspaltung aus dem Hydroxyd durch den Chromatgehalt begünstigt zu sein, oder wahrscheinlicher, ist auch während der achtwöchigen Reaktion nur teilweise Hydratation des eingesetzten ZnO eingetreten. ϵ -Zn(OH)₂ ist bis 39° unter Wasser stabil¹².

Die Bodenkörper von 2 und 3 sind röntgenographisch identisch, aber analytisch stark verschieden. Da die Leitfähigkeit der Lösungen 1 und 2 gleich erschien, muß es sich bei den Bodenkörpern 1 und 2 um Gemische gleicher Substanzen handeln, wobei ersterer ZnO bzw. Zn(OH)₂ mit wenig basischem Salz, letzterer die beiden Stoffe im umgekehrten Verhältnis enthält, und zwar in solchem Mengenverhältnis, daß in 1 nur das Oxyd (mit etwas Hydroxyd) röntgenographisch aufscheint, während in 2 neben den Linien des „Tetroxychromates ZTO“ noch solche des ZnO zu erkennen sind. Über die Zusammensetzung dieses am stärksten basischen Salzes können wir auf Grund unserer Präparate keine Aussage machen. Neben der röntgenographischen Identität mit dem „ZTO“ und einer Ähnlichkeit mit dem Diagramm des $\frac{5}{7}$ basischen Salzes, das aber wesentlich linienärmer ist, geben hier die Untersuchungen von *Hugi-Carmes*⁶ Hinweise auf die Zusammensetzung, nämlich: variabel vom $\frac{3}{4}$ zum $\frac{4}{5}$ basischem Salz.

Die Gleichgewichtskonzentration bei 35° für die gleichzeitige Existenz von Zn(OH)₂, welches sich jedenfalls in Mengen, die zur Sättigung der Lösung führen, gebildet hat und dem „Tetroxychromat“, ergibt sich aus dem Verhältnis der Leitfähigkeit gegenüber den nächsthöheren Werten, welche auch analytisch bestimmt sind, zu zirka $4 \cdot 10^{-4}$ Mole CrO₄⁼ und zirka $3 \cdot 10^{-4}$ Mole Zn⁺⁺ pro Liter.

Die obere Gleichgewichtskonzentration des ZTO, nämlich die gleichzeitige Stabilität mit dem $\frac{5}{7}$ basischen Salz, welches Bodenkörper der Versuche 4 bis 11 ist, ergibt sich zu etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mole CrO₄⁼ und $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mole Zn⁺⁺ pro Liter. Die Farbe des ZnCrO₄ · 2,5 Zn(OH)₂ ist rein hellgelb, wie die des basischen Salzes. Unter dem Mikroskop ist eine Form der Teilchen von unter 10^{-3} mm Größe nicht mehr zu erkennen.

Die Gleichgewichtskonzentration, welche das Stabilitätsgebiet des $\frac{5}{7}$ basischen Salzes von dem des ZnCrO₄ · Zn(OH)₂ scheidet, liegt bei 0,3 Molen CrO₄⁼ und 0,15 Molen Zn⁺⁺ pro Liter. Die Farbe des reinen $\frac{1}{2}$ basischen Salzes ist eine Spur braunstichiger als die des $\frac{5}{7}$ basischen. Der Habitus des Pulvers ist eher blättchenförmig, das läßt sich aus dem mehr glänzenden Strich und Schlierenbildung der wäßrigen Aufschlammung erkennen.

Die Gleichgewichtskonzentration des $\frac{1}{2}$ basischen mit dem neutralen Zinkchromat wurde nicht exakt bestimmt, sie dürfte bei 35° in einer an

¹² R. Fricke und B. Wullhorst, Z. anorg. Chem. **205**, 127 (1932).

ZnCr_2O_7 etwa 2 m Lösung liegen. Das ZnCrO_4 erhielten wir durch Eindampfen einer Lösung der Zusammensetzung ZnCr_2O_7 auf zirka 2,5 m, Ausfällung mit Aceton und Waschen damit bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit. Es bildet ein gelbbraunes Pulver unter dem Mikroskop rhombische Blättchen, dessen Zusammensetzung analytisch das Verhältnis $\text{Zn} : \text{CrO}_3 = 1 : 0,98$ ergab.

Durch weiteres Konzentrieren der Zinkchromatlösung wird eine tief dunkelbraunrote viskose Lösung erhalten, aus welcher sich bei über 7 m in der Kälte das Dichromat in Form rotbrauner, sehr hygroskopischer Prismen abscheidet.

Allgemein kann gesagt werden, daß die Hydroxysalze in beschriebenem System bemerkenswert sind durch das Auftreten drei stabiler Verbindungen, während Gleichgewichtsversuche in der Mehrzahl nur zwei individuelle basische Salze zeigen. Bei den Kupferchromaten haben wir seinerzeit² ein $\frac{2}{3}$ und ein $\frac{1}{2}$ basisches Salz festgestellt, deren Gleichgewichtskonzentration in derselben Gegend liegt, wie die zwischen dem $\frac{5}{7}$ und $\frac{1}{2}$ basischen Zinkchromaten. Weitere Analogien ließen sich hier nicht feststellen. Der Typ des $\frac{5}{7}$ basischen Salzes ist sonst kaum und bei Zinksalzen bisher gar nicht bekannt.