

Untersuchung der Bedingungen zur Gewinnung wasserfreien Zinksulfats

Von

Chr. Balarew, D. Trendafelov und M. Gerganova

Institut für allgemeine und anorganische Chemie
an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia,
Chemisch-Technologische Hochschule Burgas

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. September 1970)

Study of the Conditions for Obtaining Anhydrous Zinc Sulphate

The three component system, zinc sulphate—sulphuric acid—water has been investigated in the region of high sulphuric acid concentrations at 15, 25, 35, 45, 60, and 80° C. In all cases a region of existence of anhydrous zinc sulphate was found. The conditions for obtaining anhydrous zinc sulphate by thermal dehydration have been studied. The endothermic effect due to the conversion monohydrate—anhydrous salt was observed in the temperature interval from 220 to 290° C. The exact transition temperature depended on the conditions of preparation of the zinc sulphate monohydrate sample. The experimental data obtained by the physico-chemical investigation of the system permitted the determination of the equilibrium pressure of water vapour for the conversion monohydrate— anhydrous salt at 25.0° C.

Im Dreistoffsystem Zinksulfat—Schwefelsäure—Wasser wurden im Bereich hoher Schwefelsäurekonzentrationen bei allen Untersuchungstemperaturen (15, 25, 35, 45, 60 und 80° C) Existenzbereiche von wasserfr. Zinksulfat ermittelt. Es wurden die Bedingungen zur Gewinnung wasserfreien Zinksulfats durch thermische Dehydratation erforscht. Dabei wurde festgestellt, daß der endotherme Effekt für den Übergang Monohydrat—wasserfr. Salz im Temperaturintervall 220—290° C liegt. Die genaue Übergangstemp. hängt von den Bedingungen, unter denen das Zinksulfat-Monohydrat gewonnen wurde, ab. Auf Grund experimentell bei der physikochemischen Untersuchung des Systems gewonnener Resultate wird der Gleichgewichtswasserdampfdruck für den Übergang Monohydrat—wasserfr. Zinksulfat bei 25,0° C bestimmt.

Zinksulfat kristallisiert aus wäßrigen Lösungen unter Normalbedingungen als Heptahydrat. Die niederen Kristallhydrate, einschließ-

lich des wasserfreien Zinksulfats, können durch Dehydratation — thermisch oder unter Verwendung eines Dehydratationsmittels — gewonnen werden.

Vorliegende Arbeit hat eine vergleichende Untersuchung der Bedingungen zur Gewinnung wasserfreien Zinksulfats aus wäßrigen Lösungen bei Dehydratationswirkung von Schwefelsäure und bei thermischer Dehydratation zum Ziel.

Untersuchungen über die Gewinnung wasserfreien Zinksulfats aus dem Dreistoffsystem Zinksulfat—Schwefelsäure—Wasser

Das System ist im Bereich niedriger Schwefelsäurekonzentrationen ausführlich erforscht¹⁻⁴. *Copeland* und *Short*³ bestimmten die Existenzbereiche von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und die entsprechenden eutonischen Punkte der Übergänge vom Hepta- zum Hexahydrat und vom Hexa- zum Monohydrat bei verschiedenen Temperaturen. Die Untersuchung dieses Systems im Bereich hoher Schwefelsäurekonzentrationen und die Gewinnung wasserfreien Zinksulfats führten die erwähnten Autoren nur bei 25,0° C durch. Der Quadrupelpunkt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ — $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —Dampf ist von *D'Ans* und Mitarb.⁵ festgestellt worden; er liegt bei rund 22,5° C. Untersuchungen über die Struktur der Monohydrate vom Typ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führte *Oswald*⁶ durch.

In der Literatur existieren keine Angaben über den polythermischen Existenzbereich wasserfreien Zinksulfats bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen. So sind die Bedingungen für die Isolierung dieses wasserfreien Salzes aus dem Dreistoffsystem nicht bestimmt worden.

Um die Löslichkeitsisothermen und die Existenzbereiche wasserfreien Zinksulfats festzustellen, wurde das System bei 15, 25, 35, 45, 60 und 80° C nach den Methoden der physikochemischen Analyse⁴ untersucht.

Verwendet wurden $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und H_2SO_4 p. a. der Firma „Merck“. Es wurden Lösungen des Heptahydrates für die entsprechende Temperatur angefertigt und anschließend Schwefelsäure bis zur Kristallbildung zugefügt.

¹ *G. Agde* und *F. Schimmel*, *Z. angew. Chem.* **41**, 340 (1928).

² *N. K. Joshi* und *S. C. Devadatta*, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **7**, 130 (1938).

³ *L. C. Copeland* und *O. A. Short*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3285 (1940).

⁴ *D. Trendafelov* und *Chr. Balarew*, *Comm. Deptmt Chem. Bulg. Acad. Sci.* **1**, 73 (1968).

⁵ *J. D'Ans*, *H. Freund* und *E. Kaufmann*, *Z. Elektrochem.* **61**, 547 (1957).

⁶ *H. R. Ostwald*, *Helv. Chim. Acta* **48**, 590 (1965).

Tabelle 1

Temp., °C	flüssige Phase		fester feuchter Rückstand		feste Phase
	Gew. %		Gew. %		
	ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	
15° C	0,15	93,7	{ 3,6	89,9	ZnSO ₄ · H ₂ O
			{ 7,7	85,8	
	0,1	95,9	5,8	90,9	ZnSO ₄
	0,1	96,9	9,5	88,4	ZnSO ₄
	0,1	97,5	{ 7,2	91,0	ZnSO ₄
{ 40,8			58,1		
25° C	1,9	54,0	63,7	16,1	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,45	75,4	53,1	31,1	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,4	78,9	51,7	33,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,3	82,5	48,9	37,5	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,21	83,4	12,1	72,0	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,2	85,2	50,2	37,9	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,25	85,9	22,9	65,4	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,15	86,2	{ 40,0	51,4	ZnSO ₄
			{ 11,98	75,7	
	0,1	88,2	46,5	47,1	ZnSO ₄
	0,2	89,0	40,2	53,1	ZnSO ₄
	0,2	89,9	40,5	53,9	ZnSO ₄
	0,2	91,4	36,6	57,1	ZnSO ₄
	0,18	93,1	39,9	55,8	ZnSO ₄
	0,18	94,7	45,8	51,4	ZnSO ₄
	0,15	95,1	51,8	46,6	ZnSO ₄ · H ₂ SO ₄
	0,2	96,1	32,0	44,2	ZnSO ₄ · H ₂ SO ₄
35° C	21,6	23,5	38,3	17,5	ZnSO ₄ · H ₂ O
	13,6	32,6	27,1	26,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	11,1	36,5	19,2	32,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	8,75	38,8	20,2	33,5	ZnSO ₄ · H ₂ O
	4,1	45,9	31,4	31,5	ZnSO ₄ · H ₂ O
	2,2	51,4	64,0	15,4	ZnSO ₄ · H ₂ O
	2,0	53,8	30,6	35,9	ZnSO ₄ · H ₂ O
	1,1	56,5	21,4	43,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,3	62,8	10,1	55,4	ZnSO ₄ · H ₂ O
	0,37	64,0	22,2	49,9	ZnSO ₄ · H ₂ O + ZnSO ₄
	0,3	65,1	{ 28,5	46,6	ZnSO ₄
			{ 21,9	51,1	
	0,15	66,9	15,0	57,0	ZnSO ₄
	0,1	68,8	16,7	53,3	ZnSO ₄
	0,1	71,1	23,4	54,4	ZnSO ₄
	0,1	75,0	13,5	64,8	ZnSO ₄
	0,2	83,4	12,0	73,5	ZnSO ₄
	0,2	85,4	53,7	39,9	ZnSO ₄
	0,25	89,1	62,8	35,5	ZnSO ₄
0,25	94,1	51,8	45,7	ZnSO ₄	
0,15	97,1	39,2	60,0	ZnSO ₄	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Temp., °C	flüssige Phase		fester feuchter Rückstand		feste Phase
	Gew. %		Gew. %		
	ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	
45° C	11,3	34,7	30,6	25,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	6,1	42,3	26,5	32,0	ZnSO ₄ · H ₂ O
	2,7	49,8	24,3	37,3	ZnSO ₄ · H ₂ O
	2,4	51,4	{ 26,1	39,0	ZnSO ₄
			{ 66,8	17,1	
	1,9	54,5	22,4	43,1	ZnSO ₄
	0,6	59,7	17,6	48,9	ZnSO ₄
	0,4	63,4	20,0	50,6	ZnSO ₄
	0,3	65,6	17,7	54,0	ZnSO ₄
	0,3	69,6	20,7	55,4	ZnSO ₄
	0,2	71,0	12,3	62,2	ZnSO ₄
	0,15	76,5	14,2	65,3	ZnSO ₄
	0,1	79,0	{ 5,55	74,7	ZnSO ₄
			{ 12,4	60,9	
	0,15	84,5	{ 10,1	75,6	ZnSO ₄
			{ 21,3	66,7	
	0,24	86,7	15,0	74,1	ZnSO ₄
	0,2	89,4	10,5	79,5	ZnSO ₄
	0,2	92,4	17,3	76,4	ZnSO ₄
	0,2	97,1	54,6	44,2	ZnSO ₄
60° C	9,9	35,0	27,7	27,4	ZnSO ₄ · H ₂ O
	6,8	41,2	26,4	31,3	ZnSO ₄ · H ₂ O
	5,3	43,5	{ 34,3	30,3	ZnSO ₄
			{ 21,4	36,5	
	2,9	50,0	22,7	39,6	ZnSO ₄
	2,2	52,9	23,4	41,3	ZnSO ₄
	1,0	55,3	18,9	45,3	ZnSO ₄
	1,1	56,9	16,6	47,5	ZnSO ₄
	0,5	58,7	20,2	46,4	ZnSO ₄
	0,4	62,0	30,5	43,0	ZnSO ₄
	0,3	62,8	21,1	49,4	ZnSO ₄
	0,3	64,0	18,9	51,9	ZnSO ₄
	0,4	70,1	28,8	49,8	ZnSO ₄
	0,1	73,6	17,3	60,5	ZnSO ₄
	0,15	77,7	22,8	49,8	ZnSO ₄
	0,1	79,3	16,5	65,7	ZnSO ₄
	0,2	84,2	13,0	72,6	ZnSO ₄
	0,4	87,3	11,3	77,5	ZnSO ₄
	0,5	89,5	9,6	80,8	ZnSO ₄
	0,5	91,3	20,3	72,9	ZnSO ₄
80° C	40,1	10,7	27,6	13,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	28,0	13,1	46,8	9,8	ZnSO ₄ · H ₂ O
	16,5	27,8	35,7	20,2	ZnSO ₄ · H ₂ O
	15,4	29,7	36,5	21,4	ZnSO ₄ · H ₂ O

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Temp., °C	flüssige Phase		fester feuchter Rückstand		feste Phase
	Gew. % ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	Gew. % ZnSO ₄	H ₂ SO ₄	
80° C	14,8	30,6	36,2	21,7	ZnSO ₄ · H ₂ O
	12,9	33,7	31,2	25,9	ZnSO ₄ · H ₂ O
	11,1	35,7	38,4	24,7	ZnSO ₄
			26,9	29,3	
	8,8	39,6	28,3	31,2	ZnSO ₄
	5,8	43,2	29,4	32,3	ZnSO ₄
	2,9	50,2	32,2	34,6	ZnSO ₄
	1,0	58,7	25,3	43,9	ZnSO ₄
	0,96	59,8	24,6	46,8	ZnSO ₄
	0,8	64,5	25,5	47,9	ZnSO ₄
	0,8	84,2	20,4	66,8	ZnSO ₄
	0,7	90,2	15,3	76,7	ZnSO ₄

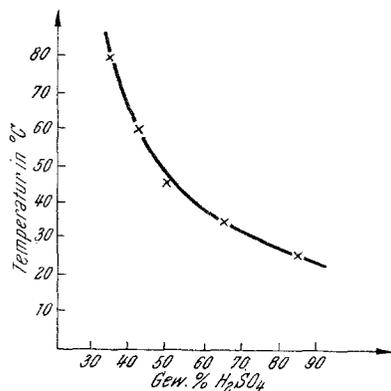


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Überganges Monohydrat—wasserfrei. Zinksulfat von der Schwefelsäurekonzentration im System Zinksulfat—Schwefelsäure—Wasser

Nach dem Erreichen des Gleichgewichtes (etwa 20 Std. für niedere Temperaturen und 10—12 Std. für hohe Temperaturen bei ununterbrochenem Rühren) und nach der Scheidung der beiden Phasen nach dem Unterbrechen des Rührens wurden Proben mit thermostatierten Pipetten entnommen. In der flüssigen Phase und im festen feuchten Rückstand wurden Zink- und Wasserstoffionen bestimmt (Zink komplexometrisch mit 0,01m- oder 0,005m-EDTA gegen Eriochromschwarz, die H⁺-Ionen acidimetrisch mit 0,1n- oder 1n-Na₂CO₃-Lösung, Mischindikator Bromkresolgrün/Methylrot 1 : 5). Die Zusammensetzung der festen Phase wurde nach der Methode von Schreinemakers durch graphische Extrapolation festgestellt. Zwecks größerer Genauigkeit wurden in der Nähe der Übergangspunkte je zwei Proben des festen feuchten Rückstandes entnommen. Die Konode durchläuft

Tabelle 2

Übergang	Hofman, H., und Wanjukow, W. ⁷ Nikolaew, A. ⁸	Berg, L., und Cocco, C. ⁹	Zwetkow, A., und Waljaschichina, E. ¹⁰	Bui- Nam ¹¹	Heide, K. ¹²	Unsere Resul- tate
ZnSO ₄ · 7H ₂ O → ZnSO ₄ · 6H ₂ O	25	50	50	60	38	37
ZnSO ₄ · 6H ₂ O → ZnSO ₄ · H ₂ O	115	215—235	120—185	100—145	80—120	70
ZnSO ₄ · H ₂ O → ZnSO ₄	225	265—305	375	270—300	234—305	220—290

⁷ H. O. Hofmann und W. Wanjukow, Trans. Amer. Inst. Min. Engng. **1912**, 890.

⁸ Л. Берг, А. Николаев, Изв. АН СССР, сер. хим. № 6, 865 (1940).

⁹ С. Cocco, Period. mineralog. **21**, 1, 103 (1952).

¹⁰ А. Цветков, Е. Валлихина, Труды Инст. геолог. наук **157**, 60 (1955).

¹¹ М. Bui-Nam, С. г. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **249**, 1108 (1959).

¹² K. Heide, Chem. d. Erde **24**, 279 (1965).

dann drei Punkte. Die gewonnenen Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Ergebnisse für 15° C wurden unter Verwendung von 28—30proz. Oleum gewonnen.

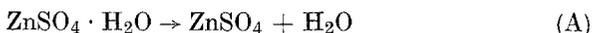
Mit der Erhöhung der Temperatur erweitert sich der Existenzbereich des wasserfr. Zinksulfats. Die Kurve der Temperaturabhängigkeit am Übergang Monohydrat—wasserfr. Salz mittels Schwefelsäure im System Zinksulfat—Schwefelsäure—Wasser ist in Abb. 1 dargestellt.

Untersuchung der Gewinnung wasserfreien Zinksulfats durch thermische Dehydratation

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurde entweder direkt der thermischen Dehydratation unterzogen oder vorher zum Monohydrat entwässert. Die Temperaturen der Übergänge der einzelnen Kristallhydrate ineinander, die nach der *DTA*-Methode bei Normaldruck bestimmt wurden, sind in Tab. 2 wiedergegeben. Hier muß erwähnt werden, daß einige Autoren^{11–14} bei der thermischen Dehydratation unter Unterdruck außer Hepta-, Hexa- und Monohydrat sowie wasserfr. Zinksulfat auch ein Pentahydrat¹¹, ein Tetrahydrat¹³ und ein Dihydrat¹⁴ nachwiesen.

Da für die Übergangstemperaturen von verschiedenen Autoren unterschiedliche Werte angegeben werden, sahen wir uns genötigt, die thermische Dehydratation des Heptahydrates ebenfalls nach der *DTA*-Methode zu untersuchen. Die Resultate sind in Abb. 2, Kurve 1, und in Tab. 2 wiedergegeben.

Festgestellt werden vier endotherme Effekte: bei etwa 37° C verwandelt sich das Heptahydrat in Hexahydrat; bei etwa 70° C geht das Hexahydrat in Monohydrat über, wobei teilweise Schmelzen im Kristallwasser auftritt. Bei etwa 120° C siedet die Schmelze, Wasser scheidet sich ab, bis das feste Monohydrat zurückbleibt; bei etwa 285° C erfolgt der Übergang des Monohydrates in wasserfreies Salz. Die genannten Temperaturen entsprechen dem Minimum der endothermen Effekte. Mit dem Ziel, die Bedingungen zur Gewinnung wasserfreien Zinksulfats zu erforschen, untersuchten wir die Temperaturen des Überganges



für auf verschiedene Weise gewonnenes $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: durch Entsalzen mittels Schwefelsäure geeigneter Konzentration und durch thermische Dehydratation. Anschließend wurde die *DTA*-Kurve aufgenommen. Das gewonnene wasserfreie Produkt wurde durch komplexometrische Bestimmung des Zinksgehaltes identifiziert.

In Abb. 2 ist die *DTA*-Kurve 2 für $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das aus dem Heptahydrat durch etwa 24stdg. Trocknen bei 115—120° C gewonnen wurde, dargestellt.

¹³ J. Murgulesco und E. Segal, Stud. cerc. chim. Acad. Rep. Populaire Romine 7, 21 (1959).

¹⁴ Л. Берг, К. Прибылов, Изв. высш. уч. зав. СССР „Хим. и хим. техн.“ 7, № 4, 535 (1964).

Die Kurve weist einen endothermen Effekt bei 285°C auf, der dem Übergang (A) entspricht. Nachdem dieselbe Probe z. B. 24 Stdn. bei Raumtemp. und normaler Feuchtigkeit belassen wurde, zeigte die *DTA*-Kurve einen endothermen Effekt bei niedrigerer Temp., 230°C (Kurve 3). Kurve 4 betrifft das durch Entsalzen gewonnene Monohydrat, das mit absol. Alkohol gewaschen und bei $115\text{--}120^{\circ}\text{C}$ getrocknet wurde. Sie weist einen geringen endothermen Effekt bei 220°C und einen starken bei 270°C auf. Kurve 5 betrifft das ebenfalls durch Entsalzen mit Schwefelsäure gewonnene Monohydrat. Die Probe wurde aber dehydratisiert, ohne gewaschen und getrocknet zu werden. Diese *DTA*-Kurve zeigt drei endotherme Effekte: bei etwa 110°C , 235°C und 280°C .

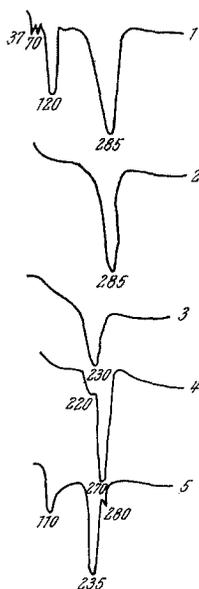


Abb. 2. — *DTA*-Kurven: Kurve 1 — Zinksulfat-Heptahydrat; Kurve 2 — Zinksulfat-Monohydrat, das durch thermische Dehydratation des Heptahydrates gewonnen wurde; Kurve 3 — Monohydrat nach teilweiser Rehydratation des wasserfr. Produktes von Kurve 2; Kurve 4 — Monohydrat, das durch Aussalzen mit Schwefelsäure, Auswaschen mit absol. Alkohol und anschließendes Trocknen bei 110°C gewonnen wurde; Kurve 5 — Monohydrat, das durch Aussalzen mit Schwefelsäure ohne anschließendes Waschen und Trocknen der Probe gewonnen wurde

Aus dem Vergleich der Kurven in Abb. 2 ist ersichtlich, daß der Dehydratationsvorgang des Monohydrats im Temperaturintervall 220 bis 290°C erfolgt. Der Vergleich der Kurven 2 und 3 zeigt einen Unterschied in den Tiefen der Minima, woraus folgt, daß die Rehydratation vorwiegend an der Oberfläche vor sich geht. Das gewonnene Produkt wird leicht hydratisiert, bei erneutem Erhitzen tritt die Dehydratation aber bei wesentlich niedrigerer Temperatur ein (230°C). Diese Tatsache läßt sich durch die höhere Aktivität dieser hydratisierten Oberflächenschichten der Kristalle erklären. Der hohe endotherme Effekt in Kurve 4 beweist, daß der größte Teil der Kristalle bei 270°C dehydratisiert wird; bei Kurve 5 erleichtert das Vorhandensein einer gewissen von den Kristallen zurückgehaltenen Menge Schwefelsäure den Ablauf des

Dehydratationsvorganges bei niedrigerer Temperatur, 235° C (tiefes Minimum).

Berechnung des Gleichgewichtswasserdampfdruckes über dem Monohydrat für den Übergang Zinksulfat-Monohydrat —wasserfreies Zinksulfat

Auf Grund von Literaturangaben über die Standardentropien und -enthalpien für Zinksulfat-Monohydrat und wasserfreies Zinksulfat versuchten wir, den Gleichgewichtswasserdampfdruck für diesen Übergang bei 25° C zu berechnen. In Tab. 3 sind die Werte der Standardentropien und -enthalpien, mit deren Hilfe die Veränderungen des thermodynamischen Potentials des Überganges berechnet wurden, wiedergegeben.

Tabelle 3

		ΔH_{298}° , cal/Mol	ΔS_{298}° , cal/Mol
E/	ZnSO ₄	— 233 900	29,8
	H ₂ O (g)	— 57 800	45,1
	Σ E	— 291 700	74,9
A/	ZnSO ₄ · H ₂ O	— 310 300	34,9
	Δ	+ 18 600	+ 40

Unter Benutzung der Gleichung

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ}$$

erhielten wir für ΔG_T° den Wert + 6680 cal/Mol. Der für den Wasserdampfdruck nach der Gleichung

$$\lg K_p = \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = - \frac{\Delta G_T^{\circ}}{2,303 RT}$$

berechnete Wert ist $9,9 \cdot 10^{-3}$ mm Hg oder annähernd $1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Laut dem theoretischen Schema für die Dehydratation in wäßrigen Lösungen von *van't Hoff*¹⁵ muß der Wasserdampfdruck über der Lösung niedriger als der Gleichgewichtsdruck über dem Kristallhydrat sein. Folglich muß, damit es zu einem Dehydratationsprozeß in Anwesenheit von Schwefelsäure kommt, die Säure eine Konzentration von etwa 89% besitzen. Dieses Ergebnis stimmt verhältnismäßig gut mit den Angaben der physiko-chemischen Analyse des Systems überein, nämlich 86,2% Schwefelsäure, was dem Wasserdampfdruck über dem Monohydrat von $2,8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg entspricht.

¹⁵ J. H. Van't Hoff, Z. physik. Chem. 45, 251 (1903).