

Entwässerung von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch organische Lösungsmittel und unter Hochvakuum

Von

M. Manewa*

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Universität München, Bundesrepublik Deutschland

(Mit 4 Abbildungen)

(Eingegangen am 7. August 1972)

Desiccation of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ with Organic Solvents and under High Vacuum

In this paper the desiccation process of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ with organic solvents at room temperature and under high vacuum at 20, 60, 100, and 140 °C was investigated. The structural changes were discussed by means of IR-spectra and X-ray powder diagrams. With $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99.2%) or acetone the desiccation leads within 30 minutes to $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and after several hours to a mixture of $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. With xylene this process in praxi does not exist. Under high vacuum one reaches $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 20 °C within 46 hours and at 60 °C within 16 hours. ZnSO_4 is free of water at 140 °C within 24 hours.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Entwässerungsprozeß von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur sowie unter Hochvakuum bei 20, 60, 100 und 140 °C untersucht und die Strukturveränderungen mit Hilfe von IR-Spektren und Röntgenpulverdiagrammen diskutiert. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,2%) oder Aceton führt die Entwässerung in 30 Minuten zu $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und nach mehreren Stunden zu einer Mischung von $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mit Xylol beobachtet man diesen Prozeß nicht. Unter Hochvakuum gelangt man bei 20 °C in 46 Std. und bei 60 °C in 16 Std. zu $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 140 °C im Verlaufe von 24 Std. bis zu wasserfreiem ZnSO_4 .

Zinksulfat kristallisiert aus wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, das bei 25 °C einen Wasserdampfdruck von 15,3 Torr aufweist¹. Bei Verwendung verschiedener Entwässerungsmittel oder

* Ständige Anschrift: Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza, Bulgarien.

durch thermische Dehydratation geht das $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in niedrigere Kristallhydrate oder wasserfreies ZnSO_4 über. Die thermische Dehydratation²⁻⁶ und die isotherme Entwässerung über konz. Schwefelsäure bei 30 °C⁷ und über 87proz. H_2SO_4 ⁸, in Xylol bei Sandbadtemperatur⁹, in 95proz. Alkohol¹⁰, in sied. Cyclohexan (80 °C) und sied. Heptan¹¹ wurden bereits untersucht. Durch die verwendeten Entwässerungsmittel wird das $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ abgebaut, wobei verschiedene Mengen Wasser entweichen.

Im Rahmen unserer Studien an Kristallhydraten waren der Entwässerungsprozeß und die mit ihm verbundenen Veränderungen bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und auch unter Hochvakuum bei 20, 60, 100 und 140 °C mit Hilfe der IR-Spektren und Röntgenpulverdiagrammen von besonderem Interesse. In der vorliegenden Arbeit wird darüber berichtet.

Experimenteller Teil

Das $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurde aus wäbr. Lösung durch Kristallisation zwischen + 30 und 0 °C erhalten, etwa 30 Min. im Wasserstrahlvakuum getrocknet, der Wassergehalt quantitativ bestimmt (43,7%); es wurde danach in einem *Schlenkrohr* unter Stickstoff aufbewahrt.

Als organische Dehydratationsmittel wurden $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%), absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,1%), Aceton (99,5%) und Xylol (~ 100%) verwendet. Methanol ist dazu nicht geeignet, weil es $\text{ZnSO}_4 \cdot 2,5 \text{CH}_3\text{OH}$ bzw. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ¹² bildet. Der Wassergehalt im $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Aceton wurde durch *K. Fischerreagens*¹³ bestimmt. Dieses Verfahren ist bei Xylol nicht anwendbar. Die Entwässerung von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch org. Lösungsmittel wurde in Schliff-Erlenmeyer-Kolben durchgeführt, deren Inhalt im Thermostaten bei 20 °C ununterbrochen gerührt wurde. Nach Abschluß des Experimentes wurden die Entwässerungsprodukte abfiltriert. 3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurden am Hochvakuum ($3 \cdot 10^{-4}$ Torr) bei 20, 60, 100 und 140 °C und bei variierter Versuchsdauer entwässert. In allen Entwässerungsproben wurde der Zinkgehalt komplexometrisch mit 0,1*m*-Titriplex III-Lösung in Anwesenheit von Indikator-Puffertabletten bestimmt und der Wassergehalt berechnet¹⁴.

Die IR-Spektren aller Substanzen wurden als Suspension in Hostaflon zwischen CaF_2 -Fenstern im Bereich von 4000—1000 cm^{-1} mit einem Spektrophotometer Beckman IR-10, die Pulverdiagramme mit einem Röntgengerät der Firma Zeiss bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse von Versuchen zur Entwässerung des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Aceton und Xylol) bei Raumtemperatur und verschiedener Versuchsdauer zeigt Tab. 1.

Auskunft über die Strukturveränderungen, die beim Entwässerungsprozeß erfolgen, erhält man aus den IR-Spektren, die im Bereich der

Valenz- und Deformationsschwingungen der Wassermoleküle aufgenommen wurden; sie sind für C_2H_5OH (99,5%) in Abb. 1 und für Aceton in Abb. 2 wiedergegeben.

Wenn man die in der Literatur angegebenen Valenzschwingungen des $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ und des $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ ^{15, 16, 17} berücksichtigt und sie

Tabelle 1. Entwässerung des $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ durch organische Entwässerungsmittel; 20 °C; Verhältnis: $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ /Entwässerungsmittel = 3 g/10 ml

Entwässerungsmittel	Versuchsdauer, Stdn.	Zusammensetzung des Entwässerungsprodukts			Entwässerungsprodukt(e)
		$ZnSO_4$, %	H_2O , %	Mol H_2O	
C_2H_5OH (96%)	0,5	58,3	41,8	6,4	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
	3	59,9	40,1	5,9	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$
	14	67,9	32,6	4,3	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
	24	67,4	32,1	4,1	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
C_2H_5OH (99,1%)	0,5	59,1	40,9	6,0	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$
	3	62,3	37,7	5,4	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
	14	69,4	30,6	4,0	$ZnSO_4 \cdot 4 H_2O = ZnSO_4 \cdot 6 H_2O +$ $+ ZnSO_4 \cdot H_2O$
	24	70,2	29,8	3,8	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
CH_3COCH_3 (99,5%)	0,5	61,8	38,2	5,5	$\sim ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$
	3	61,7	38,3	5,3	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$ (Spur)
	14	62,9	37,1	5,3	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$ (Spur)
	24	62,1	36,9	5,3	$ZnSO_4 \cdot 6 H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
Xylol ($\sim 100\%$)	0,5	57,1	42,9	6,9	$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
	3	57,9	42,1	6,5	$\sim ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
	14	57,4	42,6	6,6	$\sim ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
	28	57,5	42,5	6,6	$\sim ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$

den von uns erhaltenen IR-Spektren der Entwässerungsprodukte sowie auch den Analysenangaben und Röntgendiagrammen gegenüberstellt, so folgt, daß sich das $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ bei halbstädg. Einwirkung von C_2H_5OH (99,5%) bei Raumtemp. bei einem Verhältnis Substanz/ C_2H_5OH = 3 g/25 ml strukturell verändert und dabei in $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ übergeht. Bei Verlängerung der Versuchsdauer nimmt der Wassergehalt im Entwässerungsprodukt ab und nach 14 Stdn. entspricht er der formalen Zusammensetzung $ZnSO_4 \cdot 4 H_2O$. In der Literatur¹ existieren Angaben für ein solches unbeständiges Kristallhydrat, aber die IR-Spektren sowie auch die Röntgendaten unserer Entwässerungsprodukte (Abb. 3) zeigen, daß in diesem Falle nicht $ZnSO_4 \cdot 4 H_2O$ vorliegt,

sondern eine Mischung aus $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. So erscheint in Abb. 3 schon eine Valenzschwingung des $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, während die Debyeogramme 2, 3 (Abb. 3) nur die Peaks des $\text{ZnSO}_4 \cdot$

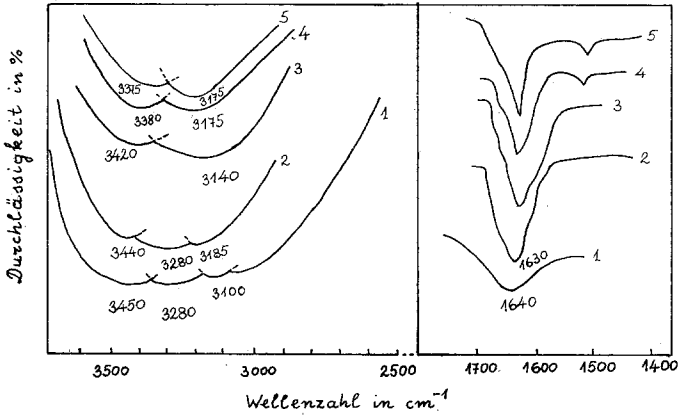


Abb. 1. IR-Spektren des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1) und der Entwässerungsprodukte bei verschiedener Versuchsdauer (99,1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): (2) = 0,5 Stdn.; (3) = 3 Stdn.; (4) = 14 Stdn.; (5) = 24 Stdn.

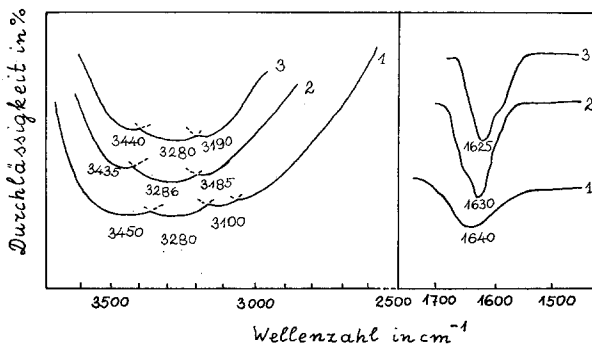


Abb. 2. IR-Spektren des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1) und der Entwässerungsprodukte bei verschiedener Versuchsdauer (99,5% Aceton): (2) = 0,5 Stdn.; (3) = 14 Stdn.

$\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zeigen und sich nur ihre Intensität ändert; schon bei Debyeogramm 4 erscheinen auch für $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ charakteristische Peaks. Das läßt sich damit erklären, daß der Übergang $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer geringen Geschwindigkeit abläuft; deswegen veränderte sich die Zusammensetzung des Systems nach 24 Stdn. nicht.

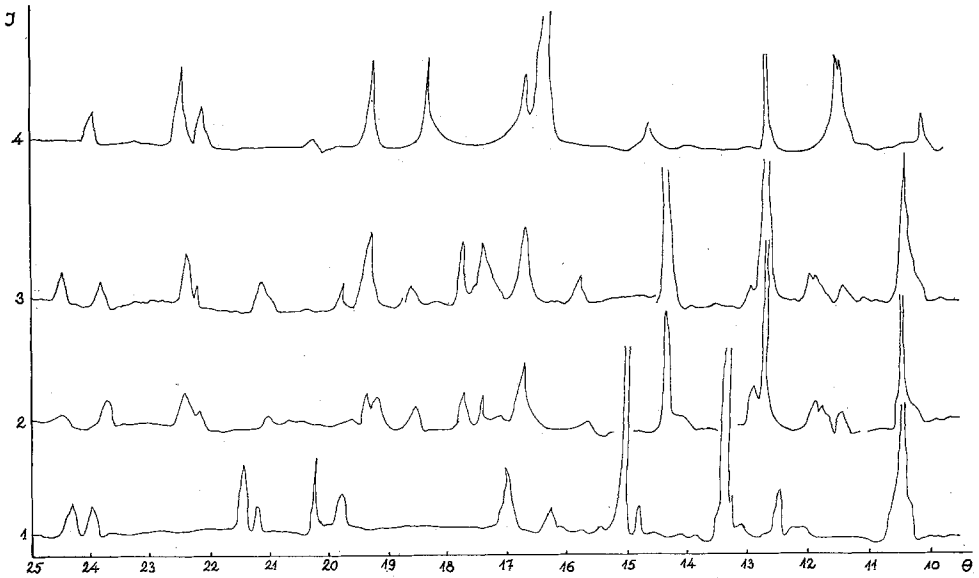


Abb. 3. Röntgendiagramme des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1) und der Entwässerungsprodukte bei verschiedener Versuchsdauer: (2) = 0,5 Stdn.; (3) = 3 Stdn.; (4) = 14 Stdn.

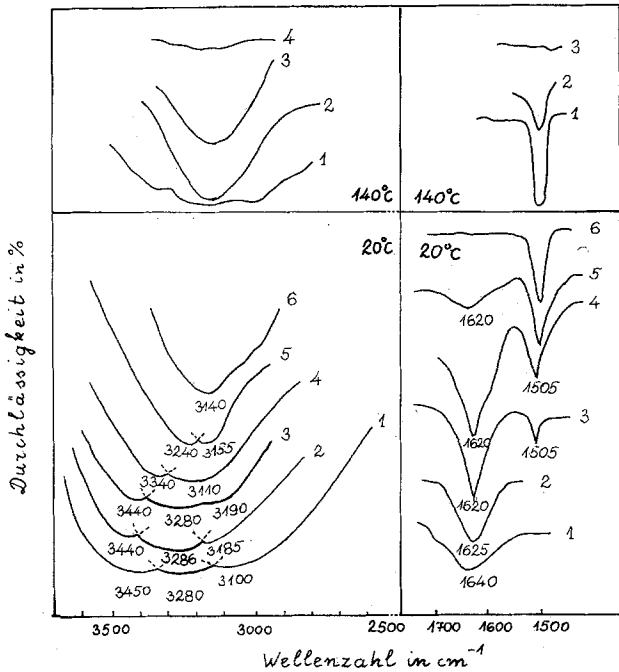


Abb. 4. IR-Spektren des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1) und der Entwässerungsprodukte bei verschiedener Versuchsdauer (Hochvakuum). Bei 20 °C: (2) = 1,5 Stdn.; (3) = 4,5 Stdn.; (4) = 13 Stdn.; (5) = 46 Stdn. Bei 140 °C: (2) = 6 Stdn.; (3) = 10 Stdn.; (4) = 24 Stdn.

Auch in Aceton entsteht eine Mischung aus $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und selbst nach 24 Stdn. führt der Prozeß nicht zu einem definierten Kristallhydrat. In Xylol erfolgt praktisch keine Entwässerung.

Bei den weiteren Untersuchungen wurde der Entwässerungsprozeß des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ im Hochvakuum ($3 \cdot 10^{-4}$ Torr) bei verschiedenen

Tabelle 2. Entwässerung des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur, °C	Versuchsdauer, Stdn.	Zusammensetzung des Entwässerungs- produkts			Entwässerungsprodukt(e)
		ZnSO ₄ in %	H ₂ O in %	Mol H ₂ O	
20	1,5	58,8	41,2	6,3	~ $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	4,5	65,7	34,3	4,6	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	13	79,5	20,5	2,3	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	26	82,8	17,2	1,8	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	36	85,2	14,8	1,5	~ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	46	89,5	10,5	1	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
60	80	89,8	10,2	1	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6	83,9	16,1	1,8	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	10	88,9	11,2	1,1	~ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	15	89,8	10,2	1	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
100	6	83,4	16,6	1,7	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	10	92,1	7,9	0,7	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4$
	15	96,5	3,5	0,5	~ ZnSO_4 (Spur $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
140	6	89,4	10,6	1	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	10	95,3	4,7	0,7	$\text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	15	99,2	1,8	0,2	~ ZnSO_4
	24	99,8	0,2	0	ZnSO_4

Temperaturen studiert. Die Resultate sind in Tab. 2 und die IR-Spektren der Entwässerungsprodukte im Bereich der Valenz- und Deformations-schwingungen des Kristallwassers in Abb. 4 wiedergegeben. Man sieht, daß bei 20 °C in 46 Stdn. und bei 60 °C in 15 Stdn. der Prozeß bis zum $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führt. Bei 100 °C kann man innerhalb von 15 Stdn. keine definierte Substanz herstellen, doch entsteht bei 140 °C im Verlaufe von 24 Stdn. wasserfreies Zinksulfat. Die IR-Spektren der Entwässerungsprodukte bestätigen das.

Das Wesen aller Strukturveränderungen, die beim Entwässerungsprozeß auftreten, kann man mit der Struktur der Zinksulfatkristall-

hydrate $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erklären¹⁸⁻²¹. So ist das Zink beim $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit sechs Wassermolekülen oktaedrisch koordiniert, das siebente Wassermolekül ist durch Wasserstoffbrückenbindungen an das Sulfat-Ion und andere Wassermoleküle gebunden. Dieses Wassermolekül kann leichter als die anderen abgetrennt werden und deshalb erreicht man die erste Entwässerungsstufe ziemlich schnell. Bei $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind die sechs Wassermoleküle um das Zink koordiniert, aber nach *Kapustinsky*²² ist eines dieser sechs Wassermoleküle fester gebunden. Bei der zweiten Entwässerungsstufe werden die fünf Wassermoleküle abgetrennt und ein Monohydrat gebildet. Das letzte Wassermolekül wird wegen der festen Bindungen relativ schwer abgetrennt, wobei wasserfreies Zinksulfat entsteht.

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung danke ich für die Gewährung eines Dozentenstipendiums, Herrn Prof. Dr. *H. P. Fritz* für die Überlassung von Institutsmitteln.

Literatur

- ¹ *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie **32**, 944 (1956).
- ² *B. Fedoroff* und *N. Demassien*, Ann. Chim. [11] **16**, 215 (1941).
- ³ *L. Blanchard*, Bull. Soc. Chim. **5**, 965 (1938).
- ⁴ *H. Saito*, Sci. Rep. Tohoku **16**, 37 (1927).
- ⁵ *J. Berg* und *A. Nikolaew*, Bull. Acad. URSS, Ser. Chim. 865 (1940).
- ⁶ *Chr. Balarew*, *D. Trendafelow* und *M. Gerganowa*, Mh. Chem. **102**, 465 (1971).
- ⁷ *A. Bentrath*, Z. anorg. Chem. **235**, 42 (1937).
- ⁸ *L. Copeland* und *O. Short*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3285.
- ⁹ *V. Cerchez* und *C. Panaitesch*, Bull. Soc. Chim. **53**, 243 (1933).
- ¹⁰ *M. Rakusin* und *D. Brodski*, Z. anorg. Chem. **40**, 836 (1927).
- ¹¹ *F. Warren*, Trans. Faraday Soc. **35**, 1192 (1939).
- ¹² *M. Diesnis*, Bull. Soc. Chim. [5] **2**, 1901 (1935).
- ¹³ *K. Jahr* und *J. Fuchs*, Z. anal. Chem. **176**, 269 (1960).
- ¹⁴ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®-E. Merck AG, 53.
- ¹⁵ *I. Como*, Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 760 (1951).
- ¹⁶ *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 301 (1950).
- ¹⁷ *T. Belischewa* und *S. N. Andreev*, J. Strukt. Khim. **5**, 29 (1964); Chem. Abstr. **61**, 5091 h (1964).
- ¹⁸ *C. Beevers* und *C. Schwartz*, Z. Kristallogr. A **91**, 157 (1935).
- ¹⁹ *C. Beevers* und *H. Lipson*, Z. Kristallogr. A **83**, 123 (1932).
- ²⁰ *A. West*, Z. Kristallogr. A **91**, 480 (1935).
- ²¹ *F. Hammel*, Ann. Chim. [11] **11**, 247, 272 (1939).
- ²² *A. Kapustinsky*, Z. phys. Chem. A **144**, 187 (1929).