

- [16] G. BIEDERMANN & L. CIAVATTA, Arkiv Kemi 22, 253 (1964).  
 [17] A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56, 646 (1934).  
 [18] W. FORSLING, S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 6, 901 (1952).  
 [19] G. GRAN, Analyst 77, 661 (1952).  
 [20] L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 8, 318 (1954).  
 [21] F. J. C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 10, 203 (1956).  
 [22] H. R. CRAIG & S. Y. TYREE, Inorganic Chemistry 8, 591 (1969).  
 [23] G. JOHANSSON, Arkiv Kemi 20, 343 (1963).  
 [24] F. H. VAN CAUWELAERT & H. J. BOSMANS, Rev. Chimie min. 6, 611 (1969).

## 232. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

3. Mitteilung [1]

### Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $\text{ZnCO}_3$ und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bei $25^\circ$

von P. SCHINDLER, M. REINERT und H. GAMSJÄGER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Herrn Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(19. IX. 69)

**Summary.** The solubilities of  $\text{ZnCO}_3$  and  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  have been investigated at  $25^\circ\text{C}$  in solutions of the constant ionic strength  $0.2\text{ M}$  consisting primarily of sodium perchlorate. From experimental data the following values for equilibrium constants and GIBBS free energies of formation are deduced:

$$\text{ZnCO}_3: \log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}[\text{H}^+]^{-2} = 7.57_4 \pm 0.02_3 \quad (I = 0.2\text{ M}), \quad 7.35_3 \pm 0.03_7 \quad (I = 0);$$

$$\Delta G_f^0{}_{298.2} = -176.10 \pm 0.04 \text{ kcal/mole},$$

$$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2: \log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0.4}[\text{H}^+]^{-2} = 9.41_7 \pm 0.04_0 \quad (I = 0.2\text{ M}), \quad 9.19_9 \pm 0.05_0 \quad (I = 0);$$

$$\Delta G_f^0{}_{298.2} = -755.20 \pm 0.13 \text{ kcal/mole}.$$

A predominance area diagram for the ternary system  $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(g)}$  including  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  is given.

#### 1. Einleitung. – Das Löslichkeitsprodukt von Zinkcarbonat

$$Ks_0 = [\text{Zn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

wurde von SMITH [2] zu  $10^{-10.68}$  ( $I = 0, 25^\circ$ ) und von SAHLI [3] zu  $10^{-10.84}$  ( $I = 0, 20^\circ$ ) bestimmt. Daraus ergeben sich<sup>1)</sup> für die Freie Bildungsenthalpie Werte von  $\Delta G_f^0{}_{298.2} = -175.9_2$  kcal bzw.  $-176.1_3$  kcal. Demgegenüber berechnen KELLEY & ANDERSON [6] aus thermodynamischen Daten  $\Delta G_f^0{}_{298.2} = -174.78$  kcal, ein Wert, der auch in den kritischen Kompilationen von ROSSINI *et al.* [7] und LATIMER [8] übernommen wird.

Über die thermodynamischen Eigenschaften von Pentazinkhexahydroxid-dicarbonat  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  ist man nur spärlich unterrichtet. Orientierende Versuche von SAHLI [3] ergaben

$$Ks_0 = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^{1,2} [\text{CO}_3^{2-}]^{0,4} = 10^{-14.7} \quad (I = 0, 20^\circ).$$

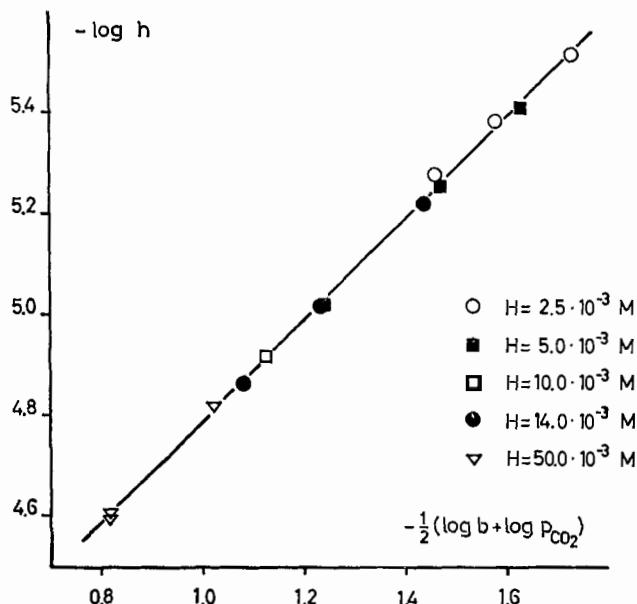


Fig. 1 a. Löslichkeit von  $\text{ZnCO}_3$  ( $0.2 \text{ M NaClO}_4$ ,  $25^\circ$ )  
Die eingezeichnete Gerade entspricht  $\log^* Kps_0 = 7.57_4$ .

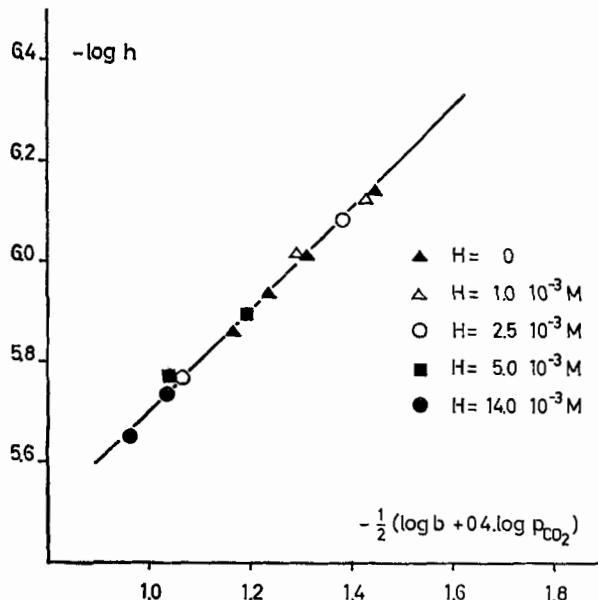


Fig. 1 b. Löslichkeit von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  ( $0.2 \text{ M NaClO}_4$ ,  $25^\circ$ )  
Die eingezeichnete Gerade entspricht  $\log^* Kps_0 = 9.41_7$ .

Daraus lässt sich für die Freie Bildungsenthalpie ein Wert von  $\Delta G_f^0_{298,2} = -754 \text{ kcal}$  abschätzen<sup>1)</sup>.

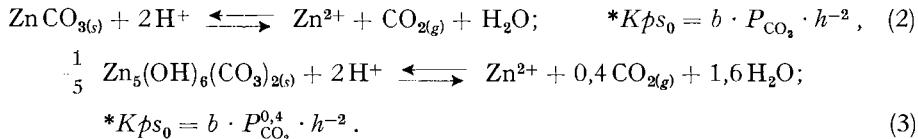
Beiden Verbindungen, insbesondere aber dem Pentazinkhexahydroxid-dicarbonat, kommt im Zusammenhang mit der Zinkkorrosion eine erhebliche Bedeutung zu [9]. Es schien deshalb angezeigt, ihre Löslichkeiten und Freien Bildungsenthalpien neu zu bestimmen, um vorab den Stabilitätsbereich von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  gegenüber  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnCO}_3$  abzugrenzen. Zu diesem Zweck wurden die festen Phasen mit Lösungen der Zusammensetzung  $[\text{H}^+] = h \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = (0,200-\text{H}) \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 0,200 \text{ M}$  und  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Mischungen bekannten  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes äquilibriert. In den Gleichgewichtslösungen  $[\text{H}^+] = h \text{ M}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = b \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = (0,200-\text{H}) \text{ M}$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = K\beta a_1 P_{\text{CO}_2} h^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 0,200 \text{ M}$  wurde  $h$  wie früher [10] aus EMK.-Messungen ermittelt;  $b$  wurde komplexometrisch bestimmt und überdies aus der Elektroneutralitätsbedingung

$$b = \frac{1}{2} (\text{H} - h + K\beta a_1 P_{\text{CO}_2} h^{-1}), \quad (1)$$

wo

$$K\beta a_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-7,58} \quad (I = 0,2, 25^\circ) \quad [1]$$

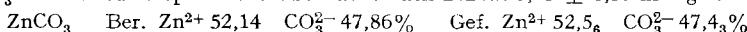
berechnet. Aus den experimentellen Daten erhält man unmittelbar die Löslichkeitskonstanten  $*K\beta s_0$ , die den folgenden Gleichgewichten zugeordnet sind:



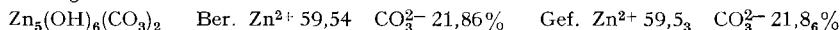
Zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpien wurde der früher [1] [11] beschriebene Kreisprozess beigezogen.

## 2. Experimentelles. – 2.1. Präparate, Reagenzien.

2.1.1.  $\text{ZnCO}_3$ .  $\text{ZnO}$  (*p.a.* MERCK) wurde mit Wasser befeuchtet und im Autoklaven 96 Std. bei  $150^\circ$  mit  $\text{CO}_2$  unter einem Druck von 90 atm. umgesetzt. Derart erhält man mikroskopisch sichtbare  $\text{ZnCO}_3$ -Rhomboeder. Spezifische Oberfläche nach B.E.T.  $3,15 \pm 0,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



2.1.2.  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ . 21 0,5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden langsam zu 21 0,125 M  $\text{ZnSO}_4$  getropft. In die auf  $90^\circ$  gehaltene Suspension wurde während 48 Std.  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Der gewaschene Niederschlag wurde im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Material ist röntgenographisch und morphologisch den von HAYEK & GLEISPACH [12] bei Siedetemperatur hergestellten Produkten ähnlich und unterscheidet sich in den Gitterdimensionen etwas vom natürlichen Hydrozinkit und auch von den bei Raumtemperatur hergestellten Präparaten, wie sie von FEITKNECHT & OSWALD [13] beschrieben wurden. Spezifische Oberfläche nach B.E.T.  $37,8 \pm 0,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



2.1.3. Lösungen von  $\text{NaClO}_4$  und  $\text{HClO}_4$  wurden wie früher hergestellt und analysiert [14].  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen; der  $\text{CO}_2$ -Gehalt wurde gasvolumetrisch überprüft.

## 2.2. Durchführung der Löslichkeitsversuche: s. [1].

<sup>1)</sup> Mit  $\Delta G_f^0_{298,2}(\text{Zn}^{2+}) = -35,18 \text{ kcal}$  [4],  $\Delta G_f^0_{298,2}(\text{CO}_3^{2-}) = -126,17 \text{ kcal}$  [5] und  $\Delta G_f^0_{298,2}(\text{OH}^-) = -37,594 \text{ kcal}$  [5]. Bei der Auswertung der Angaben von SAHLI [3] wurde auf eine Korrektur für die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsproduktes verzichtet.

**3. Ergebnisse und Diskussion.** – 3.1. Repräsentative Versuchsreihen sind in Tab. 1 aufgeführt. Fig. 1a und 1b enthalten sämtliche Versuchsergebnisse. Als Mittelwerte ergaben sich

$$\text{ZnCO}_3: \log *K\dot{\rho}s_0 = 7,57_4 \pm 0,02_3$$

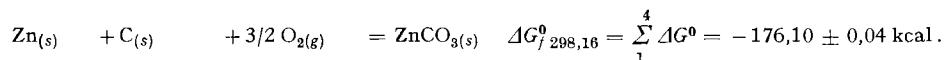
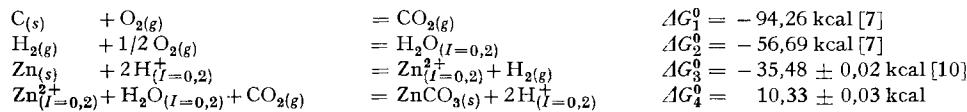
(0,2M NaClO<sub>4</sub>, 25°)

$$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2: \log *K\dot{\rho}s_0 = 9,41_7 \pm 0,04_0$$

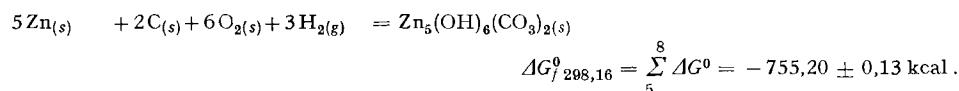
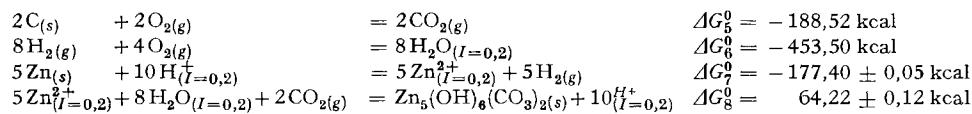
Tabelle 1. Löslichkeitsmessungen mit H = 5,00 × 10<sup>-3</sup> M und 14,00 × 10<sup>-3</sup> M

Feste Phase	H M	– log h	– log P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	b 10 <sup>3</sup> M (Gl. 1)	b 10 <sup>3</sup> M log *K <sub>ρs</sub> <sub>0</sub> gef.
$\text{ZnCO}_3$	$5,00 \times 10^{-3}$	5,01 <sub>8</sub>	0,043	3,74	3,7 <sub>6</sub> 7,56 <sub>8</sub>
		5,25 <sub>3</sub>	0,441	3,35	3,1 <sub>9</sub> 7,56 <sub>9</sub>
		5,40 <sub>7</sub>	0,742	3,10	3,0 <sub>2</sub> 7,55 <sub>2</sub>
	$14,00 \times 10^{-3}$	4,85 <sub>9</sub>	0,043	7,86	7,6 <sub>0</sub> 7,56 <sub>1</sub>
		5,01 <sub>6</sub>	0,344	7,62	7,6 <sub>7</sub> 7,57 <sub>3</sub>
		5,21 <sub>9</sub>	0,742	7,39	7,3 <sub>5</sub> 7,56 <sub>2</sub>
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	$5,00 \times 10^{-3}$	5,37 <sub>3</sub>	0,043	8,80	8,7 <sub>9</sub> 9,37 <sub>3</sub>
		5,89 <sub>5</sub>	0,441	6,24	6,2 <sub>0</sub> 9,40 <sub>6</sub>
	$14,00 \times 10^{-3}$	5,65 <sub>0</sub>	0,043	12,32	12,3 <sub>9</sub> 9,37 <sub>6</sub>
		5,73 <sub>0</sub>	0,264	10,90	10,8 <sub>6</sub> 9,40 <sub>2</sub>

Der zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpie verwendete Kreisprozess umfasst für  $\text{ZnCO}_3$  die Teilreaktionen (25°):



Für  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  ergibt sich entsprechend:



Aus den Freien Bildungsenthalpien und dem Normalpotential des Zinks in unendlich verdünnter Lösung,  $E^0 = -762,8 \text{ mV}$  (25°) [4], lassen sich die Löslichkeitskonstanten  $*K\dot{\rho}s_0$  für unendlich verdünnte Lösungen berechnen. Weitere Löslichkeitskonstanten (Tab. 2) erhält man durch Kombination von  $*K\dot{\rho}s_0$  mit den Löslichkeits- und Säurekonstanten von CO<sub>2</sub> und mit  $K_w$ , dem Ionenprodukt des Wassers [1].

3.2. Die vorliegenden Daten bestätigen weitgehend die früheren Untersuchungen von SMITH [2] und SAHLI [3]. Das abweichende Ergebnis der Rechnung von KELLEY &

ANDERSON [6] ist grösstenteils auf die etwas riskanten Extrapolationen zurückzuführen.

3.3. Aus den Löslichkeitskonstanten ( $I = 0, 25^\circ$ ) von  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  und  $\text{ZnO}$  [10] lässt sich ein Prädominanzdiagramm des ternären Systems  $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(g)}$  konstruieren. Die Geraden in Fig. 2 entsprechen den folgenden Gleichungen:

Tabelle 2. Löslichkeitskonstanten von  $\text{ZnCO}_3$  und  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  ( $25^\circ$ )

Substanz	$K$	$\log K (I = 0,2)$	$\log K (I = 0)$
$\text{ZnCO}_3$	$[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2}$	$7,57_4 \pm 0,02_3$	$7,35_3 \pm 0,03_7$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-7,58_6$	$-8,27_9$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$-9,84_4$	$-10,79_2$
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	$[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0,4} [\text{H}^+]^{-2}$	$9,41_7 \pm 0,040$	$9,199 \pm 0,05_0$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 P_{\text{CO}_2}^{1,6}$	$-5,74_3$	$-6,43_3$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^1, ^2 [\text{CO}_3^{2-}]^{0,4}$	$-14,01_1$	$-14,85_9$

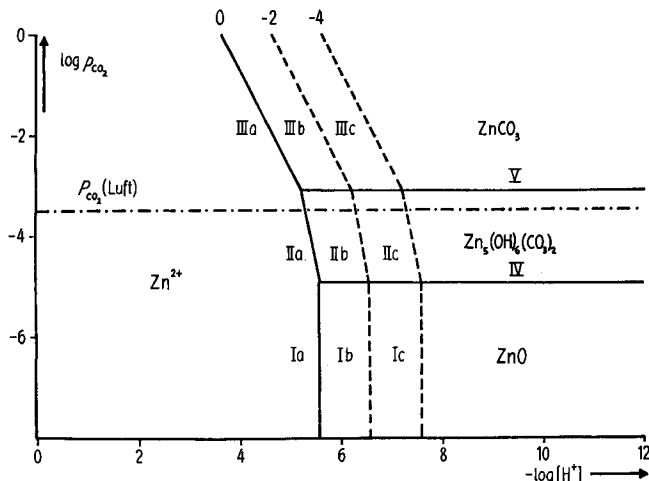


Fig. 2. Prädominanzdiagramm des ternären Systems  
 $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(g)} (I = 0, 25^\circ)$

Koexistenz  $\text{Zn}^{2+}-\text{ZnO}_{(s)}$ . Aus  $\log [\text{Zn}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 11,17 \pm 0,03$  folgt für

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 0 - \log [\text{H}^+] = 5,58 \pm 0,02, \quad \text{I a}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -2 - \log [\text{H}^+] = 6,58 \pm 0,02, \quad \text{I b}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -4 - \log [\text{H}^+] = 7,58 \pm 0,02. \quad \text{I c}$$

Koexistenz  $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2(s)$ . Aus  $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0,4} [\text{H}^+]^{-2} = 9,19_9 \pm 0,05_0$  folgt für

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 0 - \log [\text{H}^+] = 4,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{II a}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -2 - \log [\text{H}^+] = 5,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{II b}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -4 - \log [\text{H}^+] = 6,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{II c}$$

Koexistenz  $\text{Zn}^{2+}-\text{ZnCO}_3(s)$ . Aus  $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2} = 7,35_3 \pm 0,03_7$  folgt für

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 0 - \log [\text{H}^+] = 3,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{III a}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -2 - \log [\text{H}^+] = 4,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}, \quad \text{III b}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = -4 - \log [\text{H}^+] = 5,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}. \quad \text{III c}$$

Koexistenz  $ZnO_{(s)} - Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2(s)}$ . Aus  $\log [Zn^{2+}] [H^+]^{-2} = 11,17 \pm 0,03$  und  $\log [Zn^{2+}] P_{CO_2}^{0,4} [H^+]^{-2} = 9,19_0 \pm 0,05_0$  folgt

$$\log P_{CO_2} = -4,92 \pm 0,10. \quad IV$$

Koexistenz  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2(s)} - ZnCO_3(s)$ . Aus  $\log [Zn^{2+}] P_{CO_2}^{0,4} [H^+]^{-2} = 9,19_0 \pm 0,05_0$  und  $\log [Zn^{2+}] P_{CO_2} [H^+]^{-2} = 7,35_3 \pm 0,03_7$  folgt

$$\log P_{CO_2} = -3,08 \pm 0,08. \quad V$$

Dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  die bei  $25^\circ$  in Gegenwart von Luft ( $P_{H_2O} = 23,76$  Torr;  $P_{CO_2} = 2,28 \cdot 10^{-2}$  Torr) stabile feste Phase ist. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich die Zinkhydroxide an der Luft ziemlich rasch in  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  umwandeln. (Dagegen verläuft die Umwandlung  $ZnO \rightarrow Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  offenbar sehr langsam; alte ZnO-Präparate indessen sind gelegentlich leicht carbonatisiert.) Ferner sollte sich  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  bei der Korrosion des Zinks in trinkwasserähnlichen Lösungen bilden, was durch die Untersuchungen von GRAUER [9] bestätigt wird. Diese lassen zusätzlich vermuten, dass der Stabilitätsbereich von  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  etwas breiter ist als in Fig. 2 dargestellt. Während nach den vorliegenden Ergebnissen die Umwandlung  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2} \rightarrow ZnCO_3$  schon bei  $CO_2$ -Partialdrucken von  $10^{-3}$  atm stattfinden sollte, wird sie im Korrosionsversuch oft erst beobachtet, wenn  $P_{CO_2} 0,5$  atm erreicht. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich kinetisch bedingt und auf Hemmungen bei der Bildung von  $ZnCO_3$ -Keimen zurückzuführen. Eine gewisse Stütze erhält diese Vermutung durch die Beobachtung, dass bei Bedingungen, unter denen sich  $ZnCO_3$  bilden sollte, oft zunächst die metastabilen Hydroxidcarbonate  $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$  und  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$  entstehen. Anderseits sind nach FEITKNECHT & OSWALD [13] die strukturellen – und somit vermutlich auch die thermodynamischen – Eigenschaften der Verbindung  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  von den Herstellungsbedingungen abhängig. Das bei der Zinkkorrosion bei  $25^\circ$  anfallende  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2}$  ist somit thermodynamisch nicht unbedingt gleichwertig mit dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparat.

Wir danken Herrn PD Dr. R. GRAUER für wertvolle Diskussionen. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt 26868).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung: P. SCHINDLER, M. REINERT & H. GAMSJÄGER, Helv. 51, 1845 (1968).
- [2] H. J. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 40, 883 (1918).
- [3] M. SAHLI, Dissertation, Bern 1952.
- [4] C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, «Zinc, Cadmium and Mercury Potentials», Preliminary report to Analytical Section IUPAC, July 1953.
- [5] D. D. WAGMAN *et al.*, NBS Technical Note 270-1, Washington D.C. 1965.
- [6] K. K. KELLEY & C. T. ANDERSON, Bull. Bur. Mines Nr. 384 (1935).
- [7] F. ROSSINI *et al.*, Circ. Bur. Stand. Nr. 500 (1952).
- [8] W. M. LATIMER, «Oxidation Potentials», Second edition, Prentice-Hall Inc., New York 1952.
- [9] R. GRAUER, Habilitationsschrift, Bern 1969.
- [10] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, Helv. 47, 982 (1964).
- [11] H. GAMSJÄGER, H. U. STUBER & P. SCHINDLER, Helv. 48, 723 (1965).
- [12] E. HAYEK & H. GLEISPACH, Mh. Chem. 97, 1059 (1966).
- [13] W. FEITKNECHT & H. R. OSWALD, Helv. 49, 334 (1966).
- [14] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, Acta chem. scand. 11, 731 (1957).