

- [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 ZnCO_3 und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bei 25°

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 ZnCO_3 and $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ have been investigated at 25°C in solutions of the constant ionic strength 0,2M consisting primarily of sodium perchlorate. From experimental data the following values for equilibrium constants and GIBBS free energies of formation are deduced:

ZnCO_3 : $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2} = 7.57_4 \pm 0.02_3$ ($I = 0.2\text{M}$), $7.35_3 \pm 0.03_7$ ($I = 0$);

$\Delta G_f^\circ_{298,2} = -176.10 \pm 0.04$ kcal/mole,

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

$\Delta G_f^\circ_{298,2} = -755.20 \pm 0.13$ kcal/mole.

A predominance area diagram for the ternary system Zn^{2+} – H_2O – $\text{CO}_2(\text{g})$ including ZnO , ZnCO_3 , $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, and 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°) und von SAHLI [3] zu $10^{-10,84}$ ($I = 0$, 20°) bestimmt. Daraus ergeben sich¹⁾ für die Freie Bildungsenthalpie Werte von $\Delta G_f^\circ_{298,2} = -175,9_2$ kcal bzw. $-176,1_3$ kcal. Demgegenüber berechnen KELLEY & ANDERSON [6] aus thermodynamischen Daten $\Delta G_f^\circ_{298,2} = -174,78$ 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

$$Ks_0 = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^{1,2} [\text{CO}_3^{2-}]^{0,4} = 10^{-14,7} \quad (I = 0, 20^\circ).$$

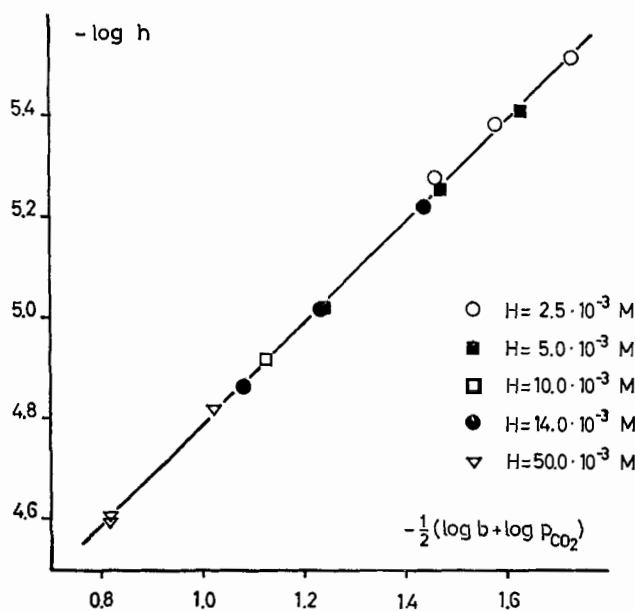


Fig. 1 a. Löslichkeit von ZnCO_3 (0,2M NaClO_4 , 25°)
Die eingezeichnete Gerade entspricht $\log^* K_{ps_0} = 7,57_4$.

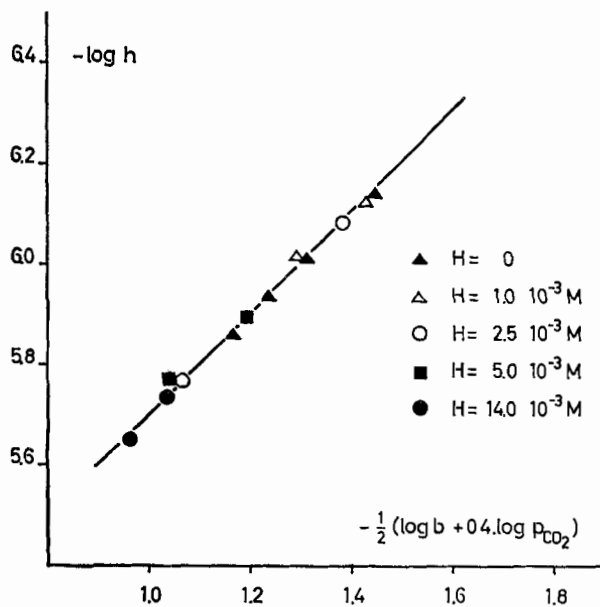


Fig. 1 b. Löslichkeit von $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (0,2M NaClO_4 , 25°)
Die eingezeichnete Gerade entspricht $\log^* K_{ps_0} = 9,41_7$.

Daraus lässt sich für die Freie Bildungsenthalpie ein Wert von $\Delta G_{f\ 298,2}^0 = -754$ kcal abschätzen¹⁾.

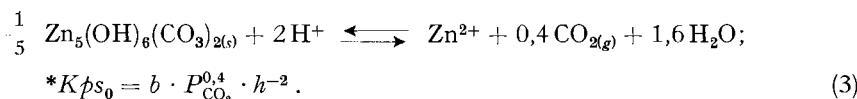
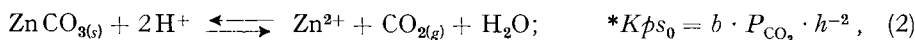
Beiden Verbindungen, insbesondere aber dem Pentazinkhexahydroxid-dicarbonat, kommt im Zusammenhang mit der Zinkkorrosion eine erhebliche Bedeutung zu [9]. Es schien deshalb angezeigt, ihre Löslichkeiten und Freien Bildungsenthalpien neu zu bestimmen, um vorab den Stabilitätsbereich von $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ gegenüber ZnO und ZnCO_3 abzugrenzen. Zu diesem Zweck wurden die festen Phasen mit Lösungen der Zusammensetzung $[\text{H}^+] = h\text{ M}$, $[\text{Na}^+] = (0,200 - h)\text{ M}$, $[\text{ClO}_4^-] = 0,200\text{ M}$ und CO_2 - N_2 -Mischungen bekannten CO_2 -Partialdruckes äquilibriert. In den Gleichgewichtslösungen $[\text{H}^+] = h\text{ M}$, $[\text{Zn}^{2+}] = b\text{ M}$, $[\text{Na}^+] = (0,200 - h)\text{ M}$, $[\text{HCO}_3^-] = Kpa_1 P_{\text{CO}_2} h^{-1}\text{ M}$, $[\text{ClO}_4^-] = 0,200\text{ M}$ wurde h wie früher [10] aus EMK.-Messungen ermittelt; b wurde komplexometrisch bestimmt und überdies aus der Elektroneutralitätsbedingung

$$b = \frac{1}{2} (H - h + Kpa_1 P_{\text{CO}_2} h^{-1}), \quad (1)$$

wo

$$Kpa_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-7,58} \quad (I = 0,2, \ 25^\circ) \quad [1]$$

berechnet. Aus den experimentellen Daten erhält man unmittelbar die Löslichkeitskonstanten $*Kps_0$, die den folgenden Gleichgewichten zugeordnet sind:



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

2. Experimentelles. – 2.1. Präparate, Reagenzien.

2.1.1. ZnCO_3 . ZnO (p. a. MERCK) wurde mit Wasser befeuchtet und im Autoklaven 96 Std. bei 150° mit CO_2 unter einem Druck von 90 atm. umgesetzt. Derart erhält man mikroskopisch sichtbare ZnCO_3 -Rhomboeder. Spezifische Oberfläche nach B.E.T. $3,15 \pm 0,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

ZnCO_3 Ber. Zn^{2+} 52,14 CO_3^{2-} 47,86% Gef. Zn^{2+} 52,5₆ CO_3^{2-} 47,4₃%

2.1.2. $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. 2 l 0,5 M Na_2CO_3 wurden langsam zu 2 l 0,125 M ZnSO_4 getropft. In die auf 90° gehaltene Suspension wurde während 48 Std. CO_2 eingeleitet. Der gewaschene Niederschlag wurde im Exsikkator über P_2O_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. $37,8 \pm 0,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ Ber. Zn^{2+} 59,54 CO_3^{2-} 21,86% Gef. Zn^{2+} 59,5₃ CO_3^{2-} 21,8₆%

2.1.3. *Lösungen von NaClO_4 und HClO_4* wurden wie früher hergestellt und analysiert [14]. CO_2 - N_2 -Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen; der CO_2 -Gehalt wurde gasvolumetrisch überprüft.

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

¹⁾ Mit $\Delta G_{f\ 298,2}^0(\text{Zn}^{2+}) = -35,18$ kcal [4], $\Delta G_{f\ 298,2}^0(\text{CO}_3^{2-}) = -126,17$ kcal [5] und $\Delta G_{f\ 298,2}^0(\text{OH}^-) = -37,594$ 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

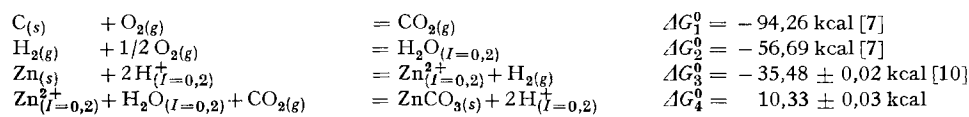
$$\text{ZnCO}_3: \log^*K\phi_{s_0} = 7,57_4 \pm 0,02_3 \quad (0,2\text{M NaClO}_4, 25^\circ)$$

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

Tabelle 1. Löslichkeitsmessungen mit $\text{H} = 5,00 \times 10^{-3}\text{M}$ und $14,00 \times 10^{-3}\text{M}$

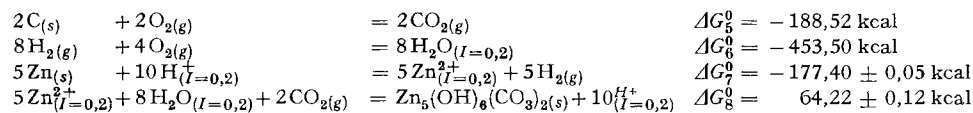
Feste Phase	H M	$-\log h$	$-\log P_{\text{CO}_2}$	$b \cdot 10^3 \text{ M}$ (Gl. 1)	$b \cdot 10^3 \text{ M}$ gef.	$\log^*K\phi_{s_0}$ gef.
ZnCO_3	$5,00 \times 10^{-3}$	5,01 ₈	0,043	3,74	3,7 ₆	7,56 ₈
		5,25 ₃	0,441	3,35	3,1 ₉	7,56 ₉
		5,40 ₇	0,742	3,10	3,0 ₂	7,55 ₂
	$14,00 \times 10^{-3}$	4,85 ₉	0,043	7,86	7,6 ₉	7,56 ₁
		5,01 ₆	0,344	7,62	7,6 ₇	7,57 ₃
		5,21 ₉	0,742	7,39	7,3 ₅	7,56 ₂
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	$5,00 \times 10^{-3}$	5,37 ₃	0,043	8,80	8,7 ₉	9,37 ₃
		5,89 ₅	0,441	6,24	6,2 ₀	9,40 ₆
		5,65 ₀	0,043	12,32	12,3 ₉	9,37 ₆
	$14,00 \times 10^{-3}$	5,73 ₀	0,264	10,90	10,8 ₆	9,40 ₂

Der zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpie verwendete Kreisprozess umfasst für ZnCO_3 die Teilreaktionen (25°):



$$\text{Zn(s)} + \text{C(s)} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{ZnCO}_{3(\text{s})} \quad \Delta G_{f,298,16}^0 = \sum_1^4 \Delta G^0 = -176,10 \pm 0,04 \text{ kcal.}$$

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



$$5\text{Zn(s)} + 2\text{C(s)} + 6\text{O}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} = \text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2(\text{s}) \quad \Delta G_{f,298,16}^0 = \sum_5^8 \Delta G^0 = -755,20 \pm 0,13 \text{ kcal.}$$

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 $^*K\phi_{s_0}$ für unendlich verdünnte Lösungen berechnen. Weitere Löslichkeitskonstanten (Tab. 2) erhält man durch Kombination von $^*K\phi_{s_0}$ mit den Löslichkeits- und Säurekonstanten von CO_2 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°) von ZnCO_3 , $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ und ZnO [10] lässt sich ein Prädominanzdiagramm des ternären Systems Zn^{2+} – H_2O – $\text{CO}_2(g)$ konstruieren. Die Geraden in Fig. 2 entsprechen den folgenden Gleichungen:

Tabelle 2. Löslichkeitskonstanten von ZnCO_3 und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (25°)

Substanz	K	$\log K$ ($I = 0,2$)	$\log K$ ($I = 0$)
ZnCO_3	$[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2}$	$7,57_4 \pm 0,02_3$	$7,35_3 \pm 0,03_7$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-7,58_6$	$-8,27_9$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$-9,84_4$	$-10,79_2$
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	$[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0,4} [\text{H}^+]^{-2}$	$9,41_7 \pm 0,040$	$9,199 \pm 0,05_0$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 P_{\text{CO}_2}^{1,6}$	$-5,74_3$	$-6,43_3$
	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^{1,2} [\text{CO}_3^{2-}]^{0,4}$	$-14,01_1$	$-14,85_9$

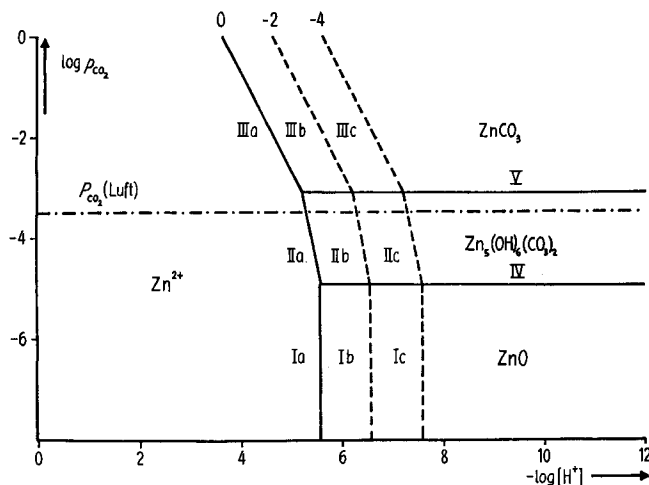


Fig. 2. Prädominanzdiagramm des ternären Systems Zn^{2+} – H_2O – $\text{CO}_2(g)$ ($I = 0$, 25°)

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

$$\begin{aligned} \log [\text{Zn}^{2+}] &= 0 - \log [\text{H}^+] = 5,58 \pm 0,02, & \text{I a} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -2 - \log [\text{H}^+] = 6,58 \pm 0,02, & \text{I b} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -4 - \log [\text{H}^+] = 7,58 \pm 0,02. & \text{I c} \end{aligned}$$

Koexistenz 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

$$\begin{aligned} \log [\text{Zn}^{2+}] &= 0 - \log [\text{H}^+] = 4,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}, & \text{II a} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -2 - \log [\text{H}^+] = 5,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}, & \text{II b} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -4 - \log [\text{H}^+] = 6,60 (\pm 0,03) - 0,2 \log P_{\text{CO}_2}. & \text{II c} \end{aligned}$$

Koexistenz 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

$$\begin{aligned} \log [\text{Zn}^{2+}] &= 0 - \log [\text{H}^+] = 3,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}, & \text{III a} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -2 - \log [\text{H}^+] = 4,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}, & \text{III b} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] &= -4 - \log [\text{H}^+] = 5,68 (\pm 0,03) - 0,5 \log P_{\text{CO}_2}. & \text{III c} \end{aligned}$$

Koexistenz $\text{ZnO}_{(s)} - \text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2_{(s)}$. Aus $\log [\text{Zn}^{2+}] [\text{H}^+]^{-2} = 11,17 \pm 0,03$ und $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0,4} [\text{H}^+]^{-2} = 9,19_9 \pm 0,05_0$ folgt

$$\log P_{\text{CO}_2} = -4,92 \pm 0,10. \quad \text{IV}$$

Koexistenz $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2_{(s)} - \text{ZnCO}_{3(s)}$. Aus $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0,4} [\text{H}^+]^{-2} = 9,19_9 \pm 0,05_0$ und $\log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^{-2} = 7,35_9 \pm 0,03_7$ folgt

$$\log P_{\text{CO}_2} = -3,08 \pm 0,08. \quad \text{V}$$

Dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ die bei 25° in Gegenwart von Luft ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76$ Torr; $P_{\text{CO}_2} = 2,28 \cdot 10^{-2}$ Torr) stabile feste Phase ist. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich die Zinkhydroxide an der Luft ziemlich rasch in $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ umwandeln. (Dagegen verläuft die Umwandlung $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ offenbar sehr langsam; alte ZnO -Präparate indessen sind gelegentlich leicht carbonatisiert.) Ferner sollte sich $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 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 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ etwas breiter ist als in Fig. 2 dargestellt. Während nach den vorliegenden Ergebnissen die Umwandlung $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3$ 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 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Andererseits sind nach FEITKNECHT & OSWALD [13] die strukturellen – und somit vermutlich auch die thermodynamischen – Eigenschaften der Verbindung $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ von den Herstellungsbedingungen abhängig. Das bei der Zinkkorrosion bei 25° anfallende $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 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).