

qui comporte un oxygène tétravalent; cela étant, ces auteurs sont conduits à admettre l'existence simultanée des deux formes.

En ce qui concerne l'interprétation des hautes fréquences produites par l'ozonation, les recherches en cours sur la question apporteront peut-être quelques indications utiles.

Fréquence de la liaison éthylénique dans les spectres Raman de l'anéthol, de l'estragol et du pseudo-estragol.

A propos de cette fréquence, nous notons que ses valeurs dans ces trois corps se classent bien dans l'ordre décroissant: dérivé propénylique (anéthol) 1651 cm^{-1} , dérivé allylique (estragol) 1639 cm^{-1} , dérivé pseudo-allylique (pseudo-estragol) 1622 cm^{-1} , ordre qui a été observé dans d'autres séries.

RESUMÉ.

Nous montrons que, d'une façon générale, la fixation d'une molécule d'ozone fait apparaître des fréquences dans la région spectrale où d'autres auteurs en ont trouvé dans les spectres *Raman* des anhydrides et des peroxydes organiques. On rapproche cette constatation des propriétés chimiques des ozonides, selon lesquelles ces corps se comportent à la fois comme des anhydrides et des peroxydes.

Comme on l'a trouvé dans d'autres séries, les valeurs de la fréquence de la double liaison éthylénique se classent dans l'ordre décroissant: anéthol (dérivé propénylique), estragol (dérivé allylique) et pseudo-estragol (dérivé pseudo-allylique).

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Mai 1938.

88. Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle

von W. Feitknecht.

(18. V. 38.)

I. Einleitung.

Die instabilste krystalline, zuerst von *Fricke, Gottfried* und *Skaliks*¹⁾ röntgenographisch identifizierte Form des Zinkhydroxyds ist seinerzeit als α -Zinkhydroxyd bezeichnet worden²⁾. Sie gibt ein sehr linienarmes Röntgendiagramm, und die hauptsächlichsten Linien konnten hexagonal als $hk0$ indiziert werden³⁾. Später

¹⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1937).

²⁾ Helv. **13**, 314 (1930).

³⁾ *Feitknecht*, Z. Kryst. **84**, 173 (1932).

wurden von *Feitknecht* und *Lotmar*¹⁾ bei Doppelhydroxyden von Kobalt-Zink und Nickel-Zink ganz ähnliche Röntgendiagramme erhalten. Schliesslich stellten *Feitknecht* und *Bédert*²⁾ fest, dass das blaue Kobalhydroxyd, wenn es unter Bedingungen isoliert wird, unter denen es sich nicht in das stabile rosafarbige umwandeln kann, ebenfalls ein derartiges Röntgendiagramm gibt.

Alle diese Verbindungen scheinen eine sehr ähnliche Struktur zu besitzen, die zwar dem C6-Typ der stabilen Hydroxyde sehr nahe steht, aber doch einen besondern Typ darstellt. Wir möchten ihn als die α -Form dieser Hydroxyde bezeichnen.

Nach *Weiser* und *Milligan*³⁾ kann man das blaue Kobalhydroxyd durch höherwertige Alkohole, sowie Mono-, Di- und Trisaccharide vollständig stabilisieren. In dieser Weise stabilisiertes blaues Kobalhydroxyd gibt, wie *Bédert* feststellte⁴⁾, das gleiche Röntgendiagramm wie das ungeschützte, besitzt also auch die gleiche Struktur. Dies gab Veranlassung zu untersuchen, ob auch bei andern Hydroxyden zweiwertiger Metalle durch Benützung der stabilisierenden Wirkung von Zucker die α -Form erhalten werden kann. Orientierende Versuche haben gezeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist.

Da diese α -Formen nur ein unvollkommenes Röntgendiagramm geben, kann ihre Struktur aus diesem allein nicht erschlossen werden. Es haben sich denn auch, wie unten näher gezeigt werden soll, die über die Struktur des α -Zinkhydroxyd ursprünglich gezogenen Schlüsse als nicht ganz richtig erwiesen. Zur Konstitutionsaufklärung müssen vielmehr auch andere Eigenschaften, vor allem das chemische Verhalten, herangezogen werden. Im Folgenden soll das bis dahin über diese α -Form der Hydroxyde gesammelte Material zusammengestellt und besprochen werden. Es ist beabsichtigt, die Versuche über den Gegenstand fortzusetzen.

2. Deutung der Röntgendiagramme.

Unvollkommene Röntgendiagramme der oben skizzierten Art, bei denen nur $hk0$ -Reflexe auftreten, sind auch bei andern Substanzen mit Schichtengitter beobachtet worden⁵⁾⁶⁾. Die Ursachen für das Zustandekommen derartiger Diagramme sind deshalb verschiedentlich diskutiert worden, besonders eingehend in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *U. Hofmann* und *Wilm*⁶⁾. Diese haben am Beispiel des Graphitoxys gezeigt, dass die $hk0$ -Reflexe dieser Diagramme als „Kreuzgitterinterferenzen“ gedeutet

¹⁾ Helv. **18**, 1369 (1935).

²⁾ Verh. Schweiz. Nat. Ges. **1936**, 282.

³⁾ J. phys. Chem. **36**, 722 (1932).

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁵⁾ Vgl. z. B. *Lotmar*, Z. Kryst. **91**, 187 (1935).

⁶⁾ Z. El. Ch. **42**, 507 (1936).

werden können, das heisst als Interferenzen, die von einem ebenen Punktgitter herrühren. *von Laue*¹⁾ hat eine Theorie der Kreuzgitterinterferenzen gegeben, aus der sich ergibt, dass die Intensität der Reflexe nach steigendem Ablenkungswinkel einen allmählichen Abfall erleidet. Die beim Graphitoxyd beobachtete Intensitätskurve der Reflexe zeigt tatsächlich den nach der Theorie von *von Laue* berechneten Verlauf, woraus zu schliessen ist, dass es sich tatsächlich um Kreuzgitterinterferenzen handelt.

Aus der subjektiven Betrachtung der Röntgendiagramme hat *Lotmar*²⁾ seinerzeit geschlossen, dass die Reflexe von α -Zinkhydroxyd symmetrisch seien. Aus den Photometerkurven geht aber hervor, dass bei allen diesen α -Hydroxyden die Intensität der hk0-Reflexe nach steigendem Ablenkungswinkel ebenfalls langsamer abfällt (vgl. Fig. 1). Es scheint deshalb berechtigt, diese Reflexe ebenfalls als Kreuzgitterinterferenzen zu deuten. Danach bestehen diese α -Hydroxyde aus einem Haufwerk von ausgedehnten geordneten Schichten von molekularer Dicke.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Diagramme hexagonal indizieren, und aus den Ablenkungswinkeln der Reflexe lassen sich die Abstände der Gitterpunkte des zweidimensionalen Gitters und damit der Atome in den Schichten berechnen. Diese sind nun (vgl. Tab. 1) fast gleich gross, wie die Abstände der Metallionen in den Hydroxydschichten der normalen im C6-Typ kristallisierenden Hydroxyde dieser Metalle. Dies kann so gedeutet werden, dass die Schichten der α -Form den gleichen Bau haben, d. h. dass auch hier hexagonale Schichten von Metallionen zu beiden Seiten von einer Schicht von Hydroxylionen bedeckt sind.

Tabelle 1.

Gitterdimensionen der C6- und der α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle.

Hydroxyd	C6-Typ		α -Form	
	a	c	a	c
Co(OH) ₂	3,173	4,64	3,09	~8
Zn(OH) ₂	3,19	4,65 ³⁾	3,11	7,8
Cd(OH) ₂	3,49	4,69	3,36	—
(Co, Zn)(OH) ₂ . .	3,176	4,64 ⁴⁾	3,08	~8
(Ni, Zn)(OH) ₂ . .	3,125	4,605	3,07	8,2

¹⁾ Z. Kryst. **82**, 127 (1932).

²⁾ Vgl. z. B. *Lotmar*, Z. Kryst. **91**, 187 (1935).

³⁾ Diese Form ist nicht existenzfähig, die Dimensionen sind aus Misch-Krystallen von Nickel- und Kobalt-Zinkhydroxyd berechnet.

⁴⁾ Mischkrystalle mit ungefähr 20 Molprozent Zinkhydroxyd.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass diese Schichten nicht ganz wirt durcheinanderliegen, sondern dass vielmehr eine grössere Anzahl parallel orientiert zu festen Teilchen zusammengelagert sind, wobei der Schichtenabstand nicht konstant ist, und sich deshalb röntgenographisch nicht ermitteln lässt. In einigen Fällen treten allerdings bei geeigneter Herstellung, wenn auch u. U. nur undeutlich, Reflexe 001 auf, was auf einen einigermassen konstanten Abstand schliessen lässt. Aus dem Ablenkungswinkel dieser Reflexe ergibt sich für den Schichtenabstand ein Wert von ungefähr 8 Å, d. e. ungefähr 3,4 Å mehr als bei den Hydroxyden vom C6-Typ. Dies führt zur Annahme einer Doppelschichtenstruktur, bei der zwischen den geordneten Hydroxydschichten ungeordnete eingeschoben sind. Es liegt nahe, einen derartigen Bau der Teilchen und einen um 8 Å schwankenden Schichtenabstand auch in den Fällen anzunehmen, bei denen die Basisreflexe ganz fehlen.

Dafür spricht auch die Tatsache, dass der Abstand der Atome in den Schichten stets merklich kleiner ist als bei den Hydroxyden des C6-Typ (vgl. Tab. 1). *Lotmar* und *Feitknecht*¹⁾ haben diese Kontraktion auch bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter festgestellt und auf die Wirkung der Zwischenschicht zurückgeführt. *Hofmann* und *Wilm*²⁾ haben allerdings festgestellt, dass auch bei extrem laminardispersen Graphit die Schichten kontrahiert sind, so dass aus einer solchen Kontraktion nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein einer Zwischenschicht geschlossen werden darf.

Dagegen lässt sich die vorgeschlagene Doppelschichtenstruktur der α -Hydroxyde in einigen Fällen aus dem chemischen Verhalten ableiten. Ferner ergeben sich daraus u. U. auch Anhaltspunkte über die Verteilung des Hydroxyds auf die Haupt- und Zwischenschichten und damit die Grundlage für die Aufstellung einer Konstitutionsformel. Dies gilt besonders für das blaue Kobalhydroxyd, und deshalb soll dieses anschliessend besprochen werden.

3. Das blaue oder α -Kobalhydroxyd.

Bekanntlich entsteht beim Versetzen einer Kobalt(II)salzlösung mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge starker Lauge zuerst das blaue Kobalhydroxyd, das sich aber ziemlich rasch in das stabile rosafarbige umwandelt. Die Frage nach der Natur der blauen Form ist vielfach bearbeitet worden³⁾; es soll hier nur auf die beiden zuletzt erschienenen Arbeiten Bezug genommen werden.

¹⁾ Z. Kryst. **93**, 368 (1936).

²⁾ Z. El. Ch. **42**, 507 (1936).

³⁾ Vgl. z. B. *Gmelin*, 8. Aufl. S. N. **58**, 237, ferner *Fricke* und *Hüttig*, die Hydroxyde und Oxyhydrate **1937**, 350.

Hüttig und *Kasseler*¹⁾ erhielten von ihren Präparaten von blauem Hydroxyd ein Röntgendiagramm, das sich nur in der Intensität der Reflexe höherer Ordnung von demjenigen des rosafarbigem unterschied, und schlossen daraus, dass die beiden gleiche Struktur besitzen.

Weiser und *Milligan*²⁾ dagegen erhielten von ihren Präparaten von blauem Kobalhydroxyd ein besonderes Röntgendiagramm und hielten dieses für eine besondere Modifikation. Kürzlich wurde gezeigt³⁾, dass das von *Weiser* und *Milligan* erhaltene Röntgendiagramm dem grünen basischen Kobaltchlorid zukommt, dass diese beiden Forscher also gar nicht blaues Kobalhydroxyd zur Röntgenuntersuchung verwendet hatten.

*Bédert*⁴⁾ hat im hiesigen Institut die Umwandlung von blauem in rosafarbiges Kobalhydroxyd eingehend untersucht. Dabei hat sich ergeben, dass die von *Hüttig* und *Kasseler* verwendeten Präparate im wesentlichen schon aus umgewandeltem, rosafarbigem Hydroxyd bestanden haben müssen. Durch besondere Vorsichtsmassregeln gelang es, blaues Hydroxyd zu isolieren, das frei von rosafarbigem war. Dieses gibt ein Röntgendiagramm, das nur drei Reflexe aufweist, die hexagonal als 100, 110 und 200 indiziert werden können. Ein gleiches Diagramm gibt blaues Hydroxyd, das nach dem Vorschlag von *Weiser* und *Milligan* aus einer glucosehaltigen Lösung erhalten wird. Das blaue Kobalhydroxyd entspricht also tatsächlich einer besonderen Modifikation, und das Röntgendiagramm hat die Merkmale, die als charakteristisch für die α -Form angegeben worden sind.

Aus den Ablenkungswinkeln der Reflexe der Röntgendiagramme erhält man für a , d. h. für den Abstand der Kobaltatome in den geordneten Hydroxydschichten einen Wert von ungefähr 3,09 Å, also 0,08 Å kleiner als beim rosafarbigem Hydroxyd. Dabei ist zu bemerken, dass dieser Wert etwas unsicher ist, weil sich das blaue Kobalhydroxyd ausserordentlich leicht oxydiert und dadurch der Abstand der Kobaltatome in den Hydroxydschichten etwas verringert wird.

Aus dem Mechanismus der Bildung des blauen Hydroxyds folgt nun, dass zwischen diesen Schichten von geordnetem Hydroxyd solche von ungeordnetem eingelagert sein müssen. Wie kürzlich gezeigt wurde⁵⁾, fällt nämlich beim Versetzen einer Kobaltsalzlösung mit Lauge zunächst ein basisches Salz aus, und dieses wandelt sich bei weiterem Laugenzusatz in blaues Hydroxyd um.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **187**, 16 (1930). ²⁾ J. phys. Chem. **36**, 277 (1932).

³⁾ *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935).

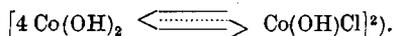
⁴⁾ Eine ausführliche Veröffentlichung der Resultate dieser Untersuchung erfolgt später.

⁵⁾ *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935); **19**, 448 und 2141 (1936).

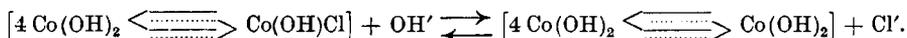
Diese Umwandlung ist häufig an einem Farbumschlag von Grün in Blau deutlich zu erkennen. Die Struktur einiger dieser basischen Salze konnte aufgeklärt werden¹⁾; sie besitzen ein Doppelschichtengitter mit Hauptschichten vom Bau wie im rosafarbigem Hydroxyd und Zwischenschichten von ungeordnetem basischem Salz.

Die weiteren Ausführungen sollen auf die Ausfällung aus Chloridlösung beschränkt werden, da hier die Verhältnisse besonders einfach sind. Das primär ausfallende basische Chlorid ist grügefärbt und hat die Zusammensetzung 9 Co(OH)_2 , 1 CoCl_2 bzw. 4 Co(OH)_2 , 1 Co(OH)Cl . Die Hauptschichten sind in einem Abstand von $8,2 \text{ \AA}$ rhomboedrisch übereinander angeordnet und enthalten 4 Co(OH)_2 auf 1 Co(OH)Cl der Zwischenschichten.

Es erscheint zweckmässig, die Konstitution dieser Verbindungen durch entsprechende Symbole anzudeuten. Verbindet man die in den Hauptschichten angeordneten Atome mit einem dicken Strich, die in den Zwischenschichten eingelagerten mit einer gestrichelten Linie und setzt die ganze Formel zum Zeichen, dass es sich um eine Festkörperverbindung handelt, in eckige Klammern, so ergibt sich für das grüne basische Chlorid die folgende Formel:



Wie kürzlich gezeigt³⁾ wurde, steht die Konstitution dieser grünen basischen Salze in engem Zusammenhang mit ihrer Farbe. Grün- oder blaugefärbte Verbindungen des zweiwertigen Kobalts enthalten weitgehend homöopolar gebundenes Kobalt. Bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter ist das in den Zwischenschichten eingelagerte Kobalt homöopolar gebunden, während dasjenige der Hauptschichten heteropolar gebunden ist und eine rote Farbe bedingen würde, wenn nicht die Lichtabsorption in den Zwischenschichten sehr viel intensiver wäre. Der Farbumschlag von Grün in Blau beim Übergang des basischen Salzes ins α -Hydroxyd bedeutet, dass das Kobalt der Zwischenschicht eine nur graduelle Änderung des Bindungscharakters erlitten hat; das Absorptionsspektrum der beiden ist sehr ähnlich⁴⁾. Danach erfolgt die Umsetzung des basischen Chlorids ins α -Hydroxyd in der Weise, dass einfach die Chlorionen der Zwischenschicht durch Hydroxylionen ersetzt werden, was wie folgt formuliert werden kann:



¹⁾ Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] 91, 136 (1935); Feitknecht, Helv. 20, 176 (1937).

²⁾ Ich verdanke diese Formulierung einer Anregung von Prof. V. Kohlschütter.

³⁾ Feitknecht, Helv. 20, 659 (1937).

⁴⁾ Vgl. l. c., eine Mitteilung des Absorptionsspektrums erfolgt später.

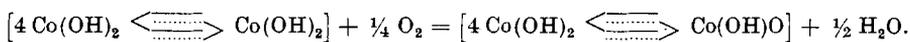
Es handelt sich bei dieser Umsetzung um eine streng topochemische Reaktion vom Charakter einer Permutoidreaktion¹⁾. Damit steht in Übereinstimmung, dass sie sehr rasch erfolgt und umkehrbar ist. Fügt man zu glucosegeschütztem α -Kobalhydroxyd Chlorionen, z. B. in Form von Ammoniumchlorid, so bildet sich fast momentan wieder basisches Chlorid, was am Farbumschlag deutlich zu erkennen ist.

Daraus ergibt sich nun ohne weiteres, dass das Verhältnis von geordnetem Hydroxyd der Hauptschichten zum ungeordneten der Zwischenschichten wie 4:1 ist, wie dies in der oben gegebenen Formel zum Ausdruck kommt.

Röntgenographisch äussert sich der Übergang des basischen Salzes in das α -Hydroxyd in der Weise, dass die 001 und hkl-Reflexe verschwinden und nur die hk0 übrigbleiben. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass wohl als Folge der veränderten Kräfteverhältnisse in den Zwischenschichten die Bindungen zwischen Haupt- und Zwischenschicht so stark gelockert werden, dass der Abstand schwankend wird und sich auch die Hauptschichten gegeneinander verschieben können. Da aber die Zahl der Molekeln in den Zwischenschichten die gleiche bleibt, wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass sich der Schichtenabstand nicht wesentlich verändert, also um 8 Å herum schwankt.

Diese Auffassung findet eine Bestätigung im Verhalten des α -Kobalhydroxyds, vor allem des mit Glucose geschützten, bei der Oxydation durch molekularen Sauerstoff. Von dieser von *Bédert*²⁾ studierten Reaktion sollen hier vorläufig nur die Tatsachen erwähnt werden, die für die Aufklärung der Konstitution des α -Kobalhydroxyds von Bedeutung sind.

Mit Glucose geschütztes α -Kobalhydroxyd wird beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff grün und schliesslich braungrün. Die Sauerstoffaufnahme hört auf, wenn ungefähr 20% des Kobalts in die dreiwertige Stufe übergegangen sind. Das Röntgendiagramm verändert sich allmählich und wird schliesslich gleich wie dasjenige von grünem basischem Kobaltchlorid. Die beiden sind also isomorph und unterscheiden sich nur dadurch voneinander, dass die Dimensionen der Elementarzelle des zu 20% oxydierten Hydroxyds etwas kleiner sind. Diese Isomorphie wird ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, dass das oxydierte Hydroxyd in den Zwischenschichten an Stelle von Co(OH)Cl Co(OH)O enthält. Die Oxydation erfolgt also auch streng topochemisch und kann formuliert werden:



¹⁾ *W. Feitknecht*, Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten, Fortschr. Chem. Phys. und phys. Chem. **21**, Heft 2 (1930).

²⁾ Vgl. l. c., eine Mitteilung des Absorptionsspektrums erfolgt später.

Auch aus dieser Reaktion ergibt sich für das Verhältnis von geordnetem zu ungeordnetem Hydroxyd bei der α -Form 4:1 und für den Schichtenabstand ungefähr 8 Å.

Auf Grund dieser Auffassung über die Konstitution des α -Kobalthydroxyds ergibt sich eine einfache Erklärung für die spontane Umwandlung in das stabile und die diese Reaktion verhin-dernde Wirkung höherwertiger Alkohole und Zucker. Die Schichtenränder sind sehr wenig abgesättigt, bröckeln deshalb sehr leicht ab, und die Bruchstücke lagern sich zu der stabilen Krystallart zusammen. Als Folge der allgemein zwischen Hydroxylgruppen wirkenden starken *van der Waals'schen* Kräfte werden höherwertige Alkohole und Zucker leicht adsorbiert, vornehmlich an den Schichten-rändern. Dadurch werden diese abgesättigt und das Abbröckeln so verhindert.

Man könnte auch daran denken, dass die Molekeln der erwähnten Stoffe zwischen die Schichten eindringen und dadurch eine Verfestigung des Krystallgebäudes bewirken. Ihre Dimensionen sind aber so gross, dass dies nicht in Frage kommt. Dagegen ist es mög-lich, dass ein und dieselbe Molekel an Hydroxylgruppen zweier ver-schiedener Schichten adsorbiert wird, was eine besonders starke Schutzwirkung bedingen kann.

4. Das α -Zinkhydroxyd.

Über α -Zinkhydroxyd ist verschiedentlich berichtet worden. Die Ansichten über die Natur dieser Verbindung haben sich im Laufe der Zeit etwas geändert, und einige der ältern Angaben be-dürfen der Berichtigung. Dies soll im Anschluss an einige weitere Versuche hier geschehen.

Präparate, die das für α -Zinkhydroxyd charakteristische Rönt-gendiagramm geben, erhält man beim unvollkommenen Fällen von Zinksalzlösungen mit Lauge¹⁾, beim Auslaugen von hochdisperssem basischem Zinkchlorid und -bromid und in Form schöner Pseudo-morphosen aus grob krystallisiertem basischem Jodid und niedrig basischem Nitrat²⁾.

Es wurde mehrmals betont, dass α -Zinkhydroxyd sehr schwer ganz rein zu erhalten ist³⁾ und dass es meistens Zink-salz, wahrscheinlich in Form von basischem Salz enthält, und dass dieses für seine Stabilität wesentlich ist.

Auf Grund des Röntgendiagrammes wurde geschlossen⁴⁾, dass das α -Zinkhydroxyd die mit den Hydroxyden anderer zwei-

¹⁾ *Fricke, Gottfried und Skaliks, Z. anorg. Ch. 166, 245 (1927); Feitknecht, Koll. Z. 68, 184 (1934).*

²⁾ *Feitknecht, Helv. 13, 22 und 314 (1930).*

³⁾ *Vgl. z. B. Feitknecht, Helv. 16, 427 (1933).*

⁴⁾ *Feitknecht, Z. Kryst. 84, 173 (1932).*

wertiger Metalle isomorphe Form vom C 6-Typ sei, allerdings in sehr unvollkommener Ausbildung. Für die Dimensionen der Elementarzelle wurde gefunden $a = 3,14 \text{ \AA}$, c schwankend um einen Wert von ungefähr 5 \AA . Der letztere Wert wurde aus zwei schwachen Reflexen, die bei einer Pseudomorphose aus basischem Jodid beobachtet und als 002 und 101 gedeutet wurden, bestimmt.

Später haben *Lotmar* und *Feitknecht*¹⁾ aus Mischkrystallen von Zink-Kobalt- und Zink-Nickelhydroxyd für die Dimensionen der Elementarzelle des hypothetischen Zinkhydroxyds vom C 6-Typ die folgenden Werte berechnet: $a = 3,19 \text{ \AA}$ und $c = 4,65 \text{ \AA}$. Das a des α -Zinkhydroxyds ist, nach neueren Bestimmungen aber nur $3,11 \text{ \AA}$, also merklich kleiner, die Schichten sind demnach kontrahiert. Es ist schon erwähnt worden, dass eine solche Kontraktion bei basischen Salzen mit Doppelschichtengitter ganz allgemein beobachtet wird und eine Folge der Einlagerung einer Zwischenschicht ist.

Dies führt zum Schluss, dass beim α -Zinkhydroxyd die Hydroxydschichten ebenfalls voneinander getrennt sind, und dass dazwischen ungeordnetes Material eingelagert ist. Das α -Zinkhydroxyd entspricht demnach nicht dem C 6-Typ, auch nicht einer extrem laminardispersen Form, sondern einem besondern Strukturtyp und ist isomorph mit dem α -Kobalhydroxyd. Für den Schichtenabstand leitet sich daraus ebenfalls ein Wert von ungefähr 8 \AA ab. Die bei den Röntgendiagrammen von Präparaten aus basischem Zinkjodid als 002 und 101 indizierten Reflexe, die zu einem Schichtenabstand von ungefähr 5 \AA geführt hatten, sind anders zu deuten, da es sich bei diesen Präparaten, wie sich nachträglich herausgestellt hat, nicht um reines α -Zinkhydroxyd handelte.

Bei reinem α -Zinkhydroxyd müssten, ähnlich wie beim Kobalhydroxyd, die Zwischenschichten aus ungeordnetem Hydroxyd bestehen. In den zinksalzhaltigen Präparaten ist ein Teil der Hydroxylionen der Zwischenschicht durch andere Anionen ersetzt, und diese wirken offenbar stabilisierend auf das Krystallgebäude.

Es fragt sich nun, ob die Anwesenheit solcher Fremdanionen für die Existenzfähigkeit der α -Zinkhydroxydstruktur unerlässlich ist und ob beim Versuch, diese durch Hydroxylionen zu ersetzen, die Struktur zusammenbricht, oder ob α -Zinkhydroxyd ganz rein hergestellt werden kann.

Nach früheren Angaben²⁾ kann durch Auslaugen von hochdisperssem basischem Chlorid und Bromid praktisch halogenidfreies α -Zinkhydroxyd erhalten werden. Diese Präparate waren aber stets carbonathaltig; dies dürfte auch der Grund für ihren scheinbar zu

¹⁾ Z. Kryst. 93, 368 (1936).

²⁾ *Feitknecht*, Helv. 13, 314 (1930).

hohen Wassergehalt sein. Es erschien nun möglich, dass die Carbonationen hier die stabilisierende Wirkung ausübten.

Zur Abklärung dieser Fragen wurde eine Reihe weiterer Versuche angestellt. Vorerst wurden die beim Fällen von Zinkchloridlösung entstehenden Niederschläge etwas näher untersucht. Beim unvollständigen Fällen entsteht ein sehr voluminöser durchscheinender Niederschlag, der das Röntgendiagramm von α -Zinkhydroxyd gibt. Die frühern Angaben darüber¹⁾ sind dahin zu berichtigen, dass auch aus Lösungen mittlerer Konzentration α -Zinkhydroxyd und nicht das basische Chlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ ausfällt. Der ältere irrtümliche Befund ist darauf zurückzuführen, dass die Niederschläge damals ungenügend ausgewaschen wurden und sich beim Eintrocknen das Zinkchlorid darin anreicherte und eine Umsetzung in das erwähnte basische Chlorid bewirkte.

Die Zusammensetzung dieses ersten Fällungsproduktes ist noch nicht näher untersucht. Nach orientierenden Bestimmungen ist aber der Chloridgehalt nur klein, es kommen auf eine Molekel Chlorid ungefähr 25 bis 30 Molekeln Hydroxyd. Dieses Chlorid ist durch Auswaschen sehr schwer zu entfernen (um ein chlorionenfreies Präparat zu erhalten, musste mindestens zwölfmal mit ungefähr je der vierfachen Menge Wasser ausgewaschen werden). Obschon dazu ausgekochtes Wasser verwendet wurde, waren die Präparate stets carbonathaltig. Es scheint, dass der sehr kleine Kohlensäuregehalt des Waschwassers eine wesentliche Rolle beim Auslaugvorgang spielt, indem die Chlorionen der Zwischenschicht durch Carbonationen ersetzt werden, die nun die stabilisierende Wirkung übernehmen.

Der Versuch, die Chlorionen ähnlich wie bei der Herstellung von α -Kobalthydroxyd, durch weitem Zusatz von Lauge durch Hydroxylionen zu ersetzen, misslingt ebenfalls. Es tritt nämlich sofort Umsetzung in amorphes Hydroxyd und teilweise auch Oxyd ein. Diese Reaktionen können auch durch einen Zusatz von Glucose nicht verhindert werden, die bemerkenswerterweise in diesem Falle nicht stabilisierend wirkt.

Da die basischen Zinknitrate weniger beständig sind als die basischen Chloride²⁾, wurde vermutet, dass möglicherweise das Nitration leichter aus den Zwischenschichten zu entfernen sei. Es wurden deshalb auch einige Versuche über die aus Nitratlösung ausfallenden Niederschläge ausgeführt. Bei unvollständiger Fällung von Lösungen mittlerer Konzentration geben sie ebenfalls im wesentlichen das Röntgendiagramm von α -Zinkhydroxyd. Nach orientierenden Versuchen sind sie verhältnismässig nitratreich, es kommen auf eine Molekel Nitrat ungefähr 9 Molekeln Hydroxyd.

¹⁾ Feitknecht, Koll. Z. **68**, 184 (1934).

²⁾ Feitknecht, Helv. **13**, 22 (1930).

Das Nitrat ist ebenfalls nur schwer durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen, und der Niederschlag nimmt dabei auch sehr leicht Kohlensäure auf. Auf den Röntgendiagrammen von solchen ausgelaugten Präparaten treten neben den Linien des α -Hydroxyds auch die diffusen Schwärzungen des amorphen Hydroxyds auf (vgl. Fig. 1c).

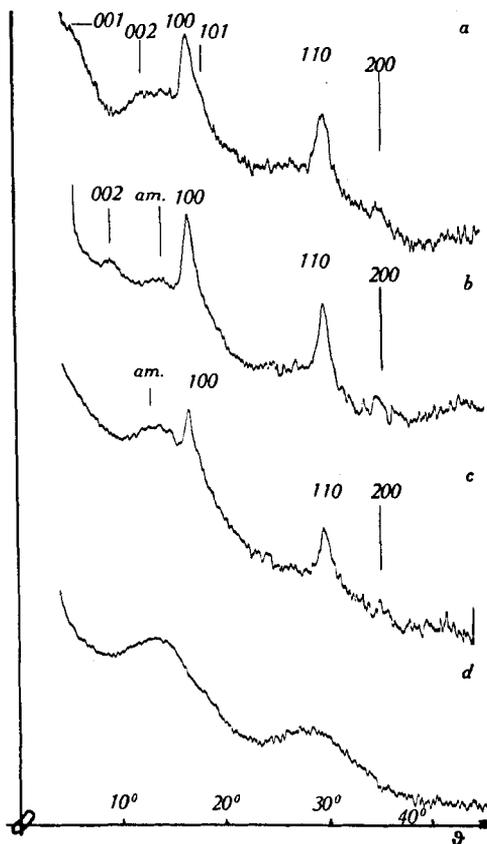


Fig. 1.

- a) Zinkhydroxyd erhalten durch unvollständige Fällung von Zinkchloridlösung.
 b) Fällung aus Zinknitratlösung. c) Fällung b) mehrmals mit Wasser ausgewaschen. d) Amorphes Zinkhydroxyd.

Durch Umsetzen des ersten Fällungsproduktes mit Lauge gelingt es ebenfalls nicht, reines α -Hydroxyd zu erhalten. In dem Masse wie die Nitrationen durch Hydroxylionen ersetzt werden, verschwinden auf den Röntgendiagrammen die Reflexe des α -Hydroxyds auf Kosten der amorphen Schwärzungen (vgl. Fig. 1c), und bei vollständigem Ersatz des Nitrations besteht der Niederschlag ganz aus amorphem Hydroxyd. Auch in diesem Falle wird das α -Hydroxyd durch Glucose nicht stabilisiert.

Nach diesen Versuchen scheint tatsächlich ein gewisser Gehalt der Zwischenschicht an Fremdanionen für die Existenz der α -Form des Zinkhydroxyds notwendig zu sein.

Die Photometerkurven der Röntgendiagramme geben nun noch einige weitere Anhaltspunkte über die Natur der hier behandelten Produkte. Zu Vergleichszwecken ist in Fig. 1 auch eine solche von amorphem Hydroxyd wiedergegeben. Sie wurde von einem gelförmigen Hydroxyd, das durch Versetzen einer Lösung von Natronlauge mit Zinknitratlösung hergestellt worden war, erhalten. Die beiden früher beschriebenen¹⁾, breiten Schwärzungszonen treten auf den Photometerkurven deutlich hervor.

Auf den Photometerkurven des ersten Fällungsproduktes von Chloridlösung (Fig. 1a) sind nun neben den $hk0$ -Reflexen des α -Zinkhydroxyds noch einige weitere, schwache, mehr diffuse Schwärzungen zu beobachten, die beim subjektiven Betrachten der Filme nicht so deutlich hervortreten. So erkennt man eine solche ganz nahe dem Durchstichspunkt und eine weitere sehr breite nahe bei 100; letztere scheint aus zwei verbreiterten Reflexen zu bestehen (vgl. Fig. 1a).

Die $\sin \vartheta$ der beiden innersten Reflexe verhalten sich wie 1:2 und können als 001 und 002 beziffert werden. Es ergibt sich dann daraus ein Schichtenabstand von ungefähr 7,8 Å, ein Wert, wie er für ein Doppelschichtengitter zu erwarten ist. Weiter ist in der nach grösserem Ablenkungswinkel langsam abfallenden Intensität der Schwärzung ein Reflex zu erkennen, der bei diesem Schichtenabstand als 101 indiziert werden kann.

Der stärker abgelenkte Teil der breiten Zone fällt mit der diffusen Schwärzung beim amorphen Hydroxyd zusammen. Danach enthält dieses erste Fällungsprodukt aus Chloridlösung möglicherweise auch etwas amorphes Hydroxyd beigemischt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass beim Versetzen der Chloridlösung mit Lauge lokal an Hydroxylionen stark übersättigte Bezirke sind, in denen die Möglichkeit der Bildung von amorphem Hydroxyd gegeben ist.

Das Röntgendiagramm der durch Auslaugen entstandenen carbonathaltigen Präparate ist demjenigen des Ausgangsproduktes sehr ähnlich. Auch hier sind unscharfe Reflexe vorhanden, die als 001, 002 und 101 indiziert werden können und einen Schichtenabstand von ungefähr 7,8 Å ergeben, und nebstdem die dem amorphen entsprechende Schwärzung.

Die Photometerkurven der aus Nitratlösung primär ausfallenden Niederschläge zeigen neben den $hk0$ -Reflexen ebenfalls einige weitere schwache diffuse Ringe. Der erste ist so nahe am

¹⁾ Feilkecht, Helv. 13, 314 (1930).

Durchstichspunkt, dass er in der allgemeinen Schwärzung verschwindet und nicht vermessen werden kann. Indiziert man den zweiten als 002, so berechnet sich daraus ein Schichtenabstand von ungefähr 9,5 Å, was dem Schichtenabstand von normalem basischem Zinknitrat¹⁾ und grünem basischem Kobaltnitrat²⁾ entspricht. Der Schichtenabstand scheint also bei diesem Produkt grösser zu sein als bei dem aus Chloridlösung erhaltenen und durch die Dimensionen des Nitrations bestimmt zu werden.

Nebstdem zeigen die Diagramme auch noch eine diffuse Schwärzungszone, die von amorphem Hydroxyd herrühren kann. Diese ist besonders deutlich, wenn aus verdünnterer Lösung gefällt wird. Ähnlich wie beim Chlorid, scheint auch beim Nitrat das erste Fällungsprodukt nicht ganz einheitlich zu sein, was wiederum auf die lokalen Konzentrationsunterschiede der Lauge bei den Eintropfstellen zurückgeführt werden kann.

Beim Zufügen grösserer Laugenmengen verschwinden die den Basisreflexen entsprechenden Schwärzungen, und die $hk0$ -Reflexe werden schwächer, während die amorphen Zonen intensiver werden (vgl. Fig. 1c). Beim Fällen mit einem geringen Überschuss an Lauge erhält man schliesslich nur amorphes Hydroxyd.

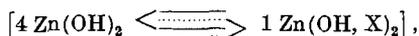
Auf Grund der photometrischen Auswertung der Röntgendiagramme lässt sich das Ergebnis, dass es nicht möglich ist, α -Zinkhydroxyd zu erhalten, das frei von Fremdanionen ist, noch dahin ergänzen, dass die durch Fällen von Salzlösung mit Lauge erhaltenen Präparate wahrscheinlich stets auch etwas amorphes Hydroxyd enthalten. Nebstdem ergibt sich, dass der Schichtenabstand bei den Niederschlägen aus Chloridlösung nicht gleich gross ist, wie bei denjenigen aus Nitratlösung.

Dies führt zu der Frage, ob man diese Produkte, die stets noch Zinksalz enthalten, überhaupt als „ α -Zinkhydroxyd“ bezeichnen darf, oder ob man sie nicht besser basische Salze nennt. Es scheint zweckmässig, für diejenigen mit sehr kleinem Fremdanionengehalt den erstern Ausdruck zu verwenden. Als α -Form sind demnach diejenigen Zinkhydroxyde zu bezeichnen, die eine Doppelschichtenstruktur besitzen mit Hauptschichten wie beim 6C-Typ, einem Schichtenabstand von ungefähr 8 Å und ungeordneten Zwischenschichten von Hydroxyd, bei dem ein kleiner Teil der Hydroxylionen durch Fremdanionen ersetzt ist. Als Verhältnis für die Anzahl der in den Haupt- und Zwischenschichten angeordneten Zinkatome ist ebenfalls 4:1 anzunehmen; es kann dies aus der Analogie zum α -Kobalhydroxyd und der Zusammensetzung und

¹⁾ Feitknecht, Helv. **16**, 427 (1933).

²⁾ Feitknecht, Helv. **20**, 177 (1937).

Konstitution einer Reihe von basischen Zinksalzen geschlossen werden. Die Konstitutionsformel für α -Zinkhydroxyd lautet demnach:



wo X ein ein- oder zweiwertiges Anion sein kann.

Es fragt sich, ob eine scharfe Grenze zwischen α -Zinkhydroxyd und basischem Salz gezogen werden kann; dies bedarf einer weitem experimentellen Abklärung. Doch wird man nach der oben gegebenen Definition die bei unvollkommener Fällung aus Chloridlösung entstehenden Niederschläge als α -Zinkhydroxyd bezeichnen, ebenso die daraus durch Auslaugen mit Wasser entstehenden carbonathaltigen Produkte. Diejenigen aus Nitratlösung dagegen, die ja einen wesentlich höhern Salzgehalt und grössern Schichtenabstand besitzen, wird man besser zu den basischen Salzen zählen. Wie es sich mit den aus niedrigbasischem Nitrat und basischem Zinkjodid gewonnenen Pseudomorphosen verhält, bedarf ebenfalls noch der Abklärung.

5. Das α -Cadmiumhydroxyd.

Cadmiumhydroxyd ist bis jetzt nur in krystallisierter Form erhalten worden¹⁾. Es zeigt ein sehr gutes Krystallisationsvermögen, und auch sofort nach dem Fällen isolierte Präparate geben Röntgendiagramme, die nur auf geringe Gitterstörungen schliessen lassen. Allerdings ist der beispielsweise aus Nitratlösung ausfallende Niederschlag zunächst sehr voluminös und durchscheinend und wird erst beim Isolieren dichter und kreidig weiss; möglicherweise fällt also primär die α -Form aus. Es wurde deshalb versucht, ob diese ähnlich wie beim Kobalhydroxyd durch Glucose geschützt werden kann.

Tatsächlich bleibt ein Hydroxydniederschlag, der aus einer glucosehaltigen Cadmiumnitratlösung mit einem kleinen Überschuss von Natronlauge erhalten wird, während mehrerer Wochen voluminös und durchscheinend. Glucose wirkt also hier auch schützend.

Das Röntgendiagramm eines gleich nach dem Fällen isolierten glucosegeschützten Hydroxyds aus Nitratlösung zeigt neben der besonders in der Nähe des Durchstichpunktes intensiven Untergrundschwärzung nur zwei stark verbreiterte Ringe, den inneren intensiven bei einem etwas grössern Ablenkungswinkel als 100, den zweiten, sehr schwachen bei 110 von normalem Hydroxyd. Bei dem längere Zeit gealterten glucosegeschützten Hydroxyd ist die Untergrundschwärzung etwas weniger intensiv, dafür sind die Ringe etwas weniger verbreitert und intensiver, und nebstdem tritt auch

¹⁾ Vgl. *Fricke und Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, 1937, 413.*

noch 200 auf. Dagegen fehlen alle 001 und hkl-Reflexe. Auch bei diesem gealterten geschützten Hydroxyd sind die Reflexe wesentlich weniger intensiv, vor allem 110, als bei α -Zink- und α -Kobalthydroxyd. Einige weitere Versuche, Präparate zu erhalten, die nur hk0-Reflexe geben, aber schärfer und intensiver, haben vorläufig nicht zum Ziele geführt.

Aus dem Ablenkungswinkel der als hk0 indizierten Reflexe des glucosegeschützten Hydroxyds ergibt sich für α im Mittel 3,36 Å, d. i. 0,13 Å kleiner als beim normalen Hydroxyd. Daraus ist zu schliessen, dass die Hydroxydschichten von ungeordneten Zwischenschichten unterteilt sind, und dass tatsächlich die α -Form des Cadmiumhydroxyds vorliegt. Allerdings sind die Schichten, vor allem bei den frischen Niederschlägen, nur wenig ausgedehnt und möglicherweise ist noch vollkommen amorphes Material beigemischt.

6. Nickelhydroxyd.

Nickelhydroxyd ist bis jetzt auch nur im C 6-Typ kristallisiert erhalten worden. Allerdings sind die frischgefällten Niederschläge sehr hochdispers und unvollkommen geordnet¹⁾. Aus Nickelchlorid bzw. -bromidlösung fällt, ähnlich wie beim Kobalt, beim Versetzen mit Lauge der gesamte Nickelgehalt als basisches Salz aus, und das Hydroxyd bildet sich beim weiteren Laugenzusatz erst sekundär aus diesem. Diese basischen Nickelhalogenide besitzen eine ähnliche Struktur wie die analogen Kobaltsalze²⁾. Es wäre deshalb zu erwarten, dass beim Umsetzen mit Lauge zuerst ein dem blauen Kobalthydroxyd entsprechendes α -Nickelhydroxyd entstehen sollte.

Ein mit geringem Laugenüberschuss aus Chloridlösung gefälltes und sofort isoliertes, noch etwas chloridhaltiges Hydroxyd gibt aber tatsächlich das Diagramm des normalen Hydroxyds, allerdings mit sehr stark verbreiterten 001 und hkl-Reflexen. Ein Zusatz von Glucose bewirkt nur, dass die Teilchen noch höher dispers und stärker laminar ausgebildet sind, und dass die Teilchenvergrößerung beim Altern weitgehend unterbunden wird. Es erscheint fraglich, ob beim Nickelhydroxyd die α -Form auf andere Weise erhalten werden kann.

7. Die α -Form bei Doppelhydroxyden.

Während also die α -Form beim reinen Nickelhydroxyd noch nicht beobachtet wurde, besitzen die aus zinksalzhaltiger Nickelsalzlösung ausfallenden Doppelhydroxyde diesen Strukturtyp³⁾. Bei geeignetem Mischungsverhältnis treten bei gealterten

¹⁾ A. und E. Lottermoser, Koll.-chem. Beih. **38**, 1 (1933).

²⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von A. Collet.

³⁾ Feitknecht und Lotmar, Helv. **18**, 1369 (1935).

Präparaten auch Basisreflexe auf, aus denen sich ein Schichtenabstand von 8,2 Å ergibt (Fig. 2). Dies führt auch bei den Produkten mit inkonstantem Abstand zu einem um 8 Å herum schwankenden Wert. Der Abstand a beträgt 3,07 Å, ist also wie zu erwarten um ungefähr 0,05 Å kleiner als beim reinen Nickelhydroxyd. Das ungeordnete Material der Zwischenschicht besteht aus Zinkhydroxyd, während die geordneten Hauptschichten aus Nickelhydroxyd, bei dem ein Teil der Nickel durch Zinkionen ersetzt sein können, aufgebaut sind.

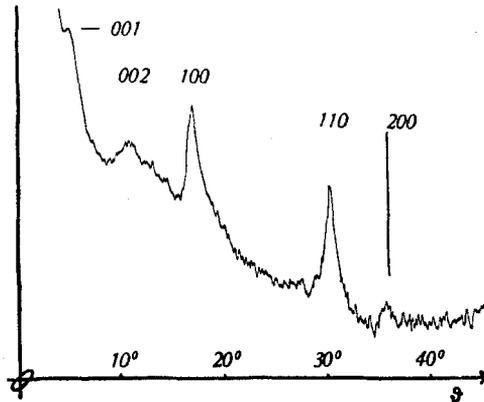


Fig. 2.
Gealtertes Nickel-Zink-Doppelhydroxyd.

Aus zinkionenhaltigen Kobaltsalzlösungen fallen beim Versetzen mit überschüssiger Natronlauge blaue Niederschläge aus, die ein ähnliches Röntgendiagramm geben wie reines α -Kobalhydroxyd¹⁾. Diese Mischfällungen werden wie das reine blaue Kobalhydroxyd ziemlich rasch rosafarbig. Bei kleinem Zinkgehalt wird der Niederschlag dabei dicht und gibt das Röntgendiagramm des stabilen Kobalhydroxyds, die Zinkionen ersetzen also einen Teil der Kobaltionen isomorph im C 6-Gitter²⁾. Die Niederschläge mit mittlerem Zinkgehalt bleiben voluminös und durchscheinend, und das Röntgendiagramm ist unverändert, sie besitzen also noch die α -Struktur.

Auf Grund der kürzlich mitgeteilten Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe bei zweiwertigen Kobaltverbindungen³⁾ kann dieses Verhalten wie folgt gedeutet werden. Im ersten Fällungsprodukt bestehen die Zwischenschichten zur Hauptsache aus amorphem Kobalhydroxyd mit vorwiegend homöopolarer Bindung, deshalb die blaue Farbe. Die Umwandlung von Blau in

¹⁾ Feitknecht und Lotmar, *Helv.* **18**, 1369 (1935).

²⁾ Lotmar und Feitknecht, *Z. Kryst.* **93**, 368 (1936).

³⁾ Feitknecht, *Helv.* **20**, 659 (1937).

Rosa beruht nun einfach darauf, dass die Kobaltatome der Zwischenschichten gegen Zinkatome der Hauptschichten ausgetauscht werden. Im rosafarbigem Endprodukt enthalten die Zwischenschichten wie beim Nickel-Zink-Doppelhydroxyd nur Zinkhydroxyd. Die Hauptschichten bestehen aus Kobalhydroxyd, bei dem ein Teil der Kobaltionen durch Zinkionen ersetzt sind. Diese Verbindung ist rosafarbig, weil das Kobalt vorwiegend heteropolar gebunden ist.

Im Gegensatz zu reinem Kobalhydroxyd wird beim Mischhydroxyd die Blau-Rosa-Umwandlung durch Glucose nicht verhindert, offenbar weil sich die Reaktion einphasig im Innern des Krystallgebäudes abspielt und deshalb durch aussen adsorbierte Stoffe nicht beeinflusst werden kann.

Die blauen und die rosafarbigen Doppelhydroxyde zeigen nur $hk0$ -Reflexe und geben beide für a einen Wert von $3,08 \text{ \AA}$, d. h. $0,09 \text{ \AA}$ kleiner als das rosafarbige Kobalhydroxyd. Da das Zink- und Kobaltion fast den gleichen Radius haben, ist der Wert von a praktisch unabhängig vom Gehalt der Hauptschichten an Zinkionen. Da die Basisreflexe stets fehlen, so kann nur aus der Analogie zum α -Kobalhydroxyd und zum Nickel-Zink-Doppelhydroxyd geschlossen werden, dass der Schichtenabstand um 8 \AA herum schwanken wird.

Aus der Analogie zu den basischen Salzen und aus dem chemischen Verhalten des Nickel-Zink-Doppelhydroxyds wurde geschlossen, dass das Verhältnis der Metallionen in den Haupt- und Zwischenschichten wie $4 : 1$ sei¹⁾. Durch die Erfahrungen beim blauen Kobalhydroxyd wird diese Annahme gestützt. Damit ergeben sich für diese Doppelhydroxyde die folgenden Formeln:

1. Nickel-Zink-Doppelhydroxyd = $[4 (\text{Ni}, \text{Zn})(\text{OH})_2 \langle \text{---} \rangle 1 \text{Zn}(\text{OH})_2]$
2. blaues Zink-Kobalt-Doppelhydroxyd = $[4 (\text{Zn}, \text{Co})(\text{OH})_2 \langle \text{---} \rangle 1 \text{Co}(\text{OH})_2]$
3. rosafarbiges Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd = $[4 (\text{Co}, \text{Zn})(\text{OH})_2 \langle \text{---} \rangle 1 \text{Zn}(\text{OH})_2]$.

Bis jetzt sind nur die beiden erwähnten Systeme näher auf die Fähigkeit der Bildung von Doppelhydroxyden mit der Struktur der α -Form geprüft worden. Es erscheint aber sehr wahrscheinlich, dass derartige Doppelhydroxyde auch aus andern binären Salzlösungen ausfallen. Wahrscheinlich ist Zinkhydroxyd als Komponente für die Zwischenschicht besonders geeignet.

8. Zusammenfassung.

1. Bei einigen zweiwertigen Metallen geben die frisch aus den Salzlösungen mit Lauge ausfallenden Hydroxydniederschläge sehr ähnliche Röntgendiagramme, die nur $hk0$, u. U. noch schwach

¹⁾ Feitknecht und Lotmar, Helv. **13**, 1369 (1935).

und verbreitert 001-Reflexe geben. Es handelt sich um einen besonderen Strukturtyp, der als die α -Form dieser Hydroxyde bezeichnet werden soll.

2. Das blaue Kobalhydroxyd besitzt diesen Strukturtyp. Es wird auf Grund des Röntgendiagramms, und besonders auf Grund des chemischen Verhaltens geschlossen, dass bei diesen Hauptschichten vom gleichen Bau wie beim rosafarbigem Hydroxyd, d. h. wie beim C 6-Typ, aber etwas kontrahiert, unterteilt sind von Zwischenschichten von ungeordnetem Hydroxyd. Die chemischen Tatsachen, die zu dieser Konstitution führen, sind vor allem die Austauschbarkeit der Hälfte der Hydroxylionen der Zwischenschichten durch Chlorionen und das Verhalten des blauen Kobalhydroxyds bei der Oxydation. Die geordneten Schichten sind annähernd parallel, aber beliebig gegeneinander verschoben, in einem um 8 Å herum schwankenden Abstand übereinander angeordnet. Auf vier Molekeln geordnetes Hydroxyd kommt eine Molekel ungeordnetes. Das Kobalt in den ungeordneten Zwischenschichten ist vorwiegend homöopolar gebunden und bedingt die blaue Farbe dieser Modifikation des Kobalhydroxyds.

Das blaue Kobalhydroxyd kann durch höherwertige Alkohole oder Zucker geschützt werden, wobei die ursprüngliche Struktur erhalten bleibt. Die schützende Wirkung von Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen wird darauf zurückgeführt, dass diese als Folge der zwischen Hydroxylgruppen wirkenden grossen *van der Waals'schen* Kräfte stark adsorbiert und dadurch die Schichtenränder abgesättigt werden.

3. Das schon früher beschriebene α -Zinkhydroxyd besitzt nicht, wie ursprünglich angenommen, ein unvollkommen gebautes Gitter vom C 6-Typ, sondern hat die gleiche Konstitution wie das blaue Kobalhydroxyd. Es ist nur existenzfähig, wenn ein Teil der Hydroxylionen der Zwischenschichten durch andere Anionen ersetzt ist. Werden diese Fremdanionen gegen Hydroxylionen ausgetauscht, so verlieren auch die Hauptschichten ihre Ordnung und α -Zinkhydroxyd geht in amorphes über. Diese Umwandlung kann durch mehrwertige Alkohole und Zucker nicht verhindert werden. Bei den früher beschriebenen Präparaten von α -Zinkhydroxyd, die durch Auslaugen von hochdispersen basischen Halogeniden erhalten worden waren, hatte ein Ersatz der Halogenionen durch Carbonationen des schwach kohlenensäurehaltigen Wassers stattgefunden.

4. Das aus Cadmiumnitratlösung primär ausfallende Hydroxyd scheint nach dem Röntgendiagramm die gleiche Konstitution zu besitzen wie die α -Form von Kobalt- und Zinkhydroxyd.

5. Beim Nickelhydroxyd konnte bis jetzt die α -Form nicht erhalten werden.

6. Die früher beschriebenen Nickel-Zink- und Kobalt-Zink-Doppelhydroxyde besitzen den gleichen Strukturtyp wie die α -Formen der reinen Hydroxyde. Beim Nickel-Zink-Doppelhydroxyd besteht die Zwischenschicht aus ungeordnetem Zinkhydroxyd. Das frischgefällte blaue Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd, enthält in den Zwischenschichten ungeordnetes Kobalhydroxyd, beim Altern findet ein Austausch des Kobalts der Zwischenschichten gegen Zink der Hauptschichten statt, was einen Farbwechsel in Rosa bedingt; die gealterten Kobalt-Zink-Doppelhydroxyde enthalten in den Zwischenschichten nur Zinkhydroxyd.

7. Es wird ein Vorschlag gemacht, wie die Konstitution dieser Festkörperverbindungen mit Doppelschichtenstruktur durch einfache Formeln wiedergegeben werden kann.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

89. Chemische Kampfstoffe VII¹⁾.

Dipolmomente von Nasen- und Rachenreizstoffen (Blaukreuzkampfstoffen)

von H. Mohler.

(23. V. 38.)

Die Blaukreuzkampfstoffe sind physiologisch durch eine Reizwirkung auf die Nasen- und Rachenorgane ausgezeichnet. Bei gewissen Personen tritt nach diesem Reiz Brechreiz ein, der nach einigen Stunden zu heftigem Erbrechen führen kann. Während des Weltkrieges waren diese Stoffe als Maskenbrecher bekannt. Sie durchdrangen die anfänglich üblichen Kohlefilter, lösten die Reizwirkung aus und zwangen den Maskenträger, die Maske herunterzureissen, weil der Nasen- und Rachenreiz schon ohne Maske unerträglich ist. Der Soldat wird dadurch ungeschützt der Wirkung der gleichzeitig mitgefeuerten Grünkreuzkampfstoffe (Buntfeuer) ausgesetzt. Auch die Laboratoriumsarbeit mit diesen Kampfstoffen ist ausserordentlich unangenehm, vor allem deshalb, weil Reizgrenze und Unerträglichkeitsgrenze sehr nahe beieinanderliegen und mit dem Auftreten des Reizes meist bereits die Unerträglichkeitsgrenze erreicht ist. Dies ist für Personen, die mit Brechreiz reagieren, recht widerlich.

¹⁾ VI. Mitteilung, Helv. 21, 67 (1938).