

## 62. Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen

von W. Feitknecht.

(1. IV. 42.)

### I. Einleitung.

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass beim Fällen einer Mischlösung von Magnesium- und Aluminiumchlorid ein Doppelhydroxyd mit charakteristischer Struktur entsteht. Die Verbindung erwies sich als isotyp mit dem grünen Kobalt(II, III)-hydroxyd. Es schien deshalb von Interesse, festzustellen, wie weit derartige Doppelverbindungen auch zwischen anderen Hydroxyden zwei- und dreiwertiger Metalle entstehen können und von was für Faktoren deren Existenz abhängt. Zu diesem Zwecke wurde bei einer grösseren Anzahl von Kombinationen Mischfällungen hergestellt und röntgenographisch untersucht. Diese Versuche wurden z. T. von Mitarbeitern im Zusammenhang mit ihrer Dissertation ausgeführt.

Da sich beim Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd und beim grünen Kobalhydroxyd ein Mischungsverhältnis von  $Me^{++}:Me^{+++}$  von 4:1 als besonders günstig erwiesen hatte, wurde im allgemeinen von diesem ausgegangen. In mehreren Fällen war es notwendig, den Anteil an dreiwertigem Metall zu steigern. Häufig wurden die Niederschläge kurz nach dem Fällen in der bei der oben erwähnten Mitteilung angegebenen Weise isoliert und röntgenographisch untersucht. Abgesehen von wenigen Ausnahmen erwiesen sich solche Präparate als sehr unvollkommen krystallisiert, waren aber meistens nach eintägigem Altern recht gut geordnet. Es wurden deshalb später vielfach nur die gealterten Präparate untersucht.

In der Tabelle 1 sind die Kombinationsmöglichkeiten zusammengestellt. Da für die Struktur eines im wesentlichen durch ionogene Kräfte zusammengehaltenen Krystalls die Ionenradien von massgebender Bedeutung sind, sind die zweiwertigen Metallionen in der Horizontalen nach steigendem Ionenradius eingetragen. Es sind alle Metalle aufgeführt, deren Hydroxyde im C6-Typ krystallisieren, mit Ausnahme des Eisens, da die Handhabung des Eisen(II)-hydroxyds wegen seiner ausserordentlichen Sauerstoffempfindlichkeit besondere Vorkehrungen benötigt. Für jedes Metallion ist auch der Radius nach *Goldschmidt* angegeben.

Es ist auch Zink in die Untersuchung eingeschlossen worden, ob schon dessen Hydroxyd nicht im C6-Typ krystallisiert. Auf Grund

<sup>1)</sup> Feitknecht und M. Gerber, Helv. **25**, 131 (1942).

des Ionenradius sollte zwar dieser Strukturtyp auftreten, da das Zinkion jedoch eine abgeschlossene 18-Schale besitzt, neigt es zur Bildung von Bindungen mit Viererkoordination. Aus der Struktur der basischen Zinksalze und des  $\alpha$ -Zinkhydroxyds ergibt sich, dass bei Zwischenlagerung geeigneter Schichten die polarisierende Wirkung der Zinkionen so stark abgeschwächt werden kann, dass Schichten wie beim C6-Typ mit Sechserkoordination entstehen können.

In der Vertikalen sind die herangezogenen dreiwertigen Metallionen eingetragen, von oben nach unten, mit steigendem Ionenradius. Auch hier sind die Ionenradien nach *Goldschmidt* angegeben, diese mussten z. T. aus den Radien der entsprechenden Metalle in der zweiwertigen Stufe extrapoliert werden.

Die strukturellen Verhältnisse bei den Hydroxyden der dreiwertigen Metalle sind bekanntlich recht kompliziert. Bei rascher Fällung bilden sich im allgemeinen amorphe Niederschläge; nur Lanthanhydroxyd fällt nach Angaben von *Hüttig* und *Kantor*<sup>1)</sup> sofort krystallisiert aus. Nach eigenen Erfahrungen ist allerdings ein rasch isolierter Niederschlag dieses Hydroxyds noch sehr unvollkommen gebaut. Aluminiumhydroxyd geht unter alkalischen Lösungen, wie sie bei den gewählten Versuchsbedingungen als Mutterlauge entstehen, nach kürzerem Altern in eine krystalline Form über, die charakteristische und scharfe Röntgeninterferenzen gibt. Beimengungen von nicht gebundenem Aluminiumhydroxyd sind demnach in gealterten Niederschlägen verhältnismässig leicht zu erkennen. Eisen- und Chromhydroxyd bleiben unter den gleichen Versuchsbedingungen amorph. Nach eigenen Erfahrungen treten die Hydroxyde von dreiwertigem Kobalt und Mangan bei den bei unseren Versuchen gewählten Bedingungen ebenfalls amorph oder nur sehr unvollkommen geordnet auf. Störungen durch Röntgenreflexe dieser Hydroxyde sind demnach nicht zu befürchten; andererseits sind sie als nicht gebundene Beimischungen röntgenographisch nicht nachweisbar.

Es wurde davon abgesehen, sämtliche in Tabelle 1 enthaltenen 42 möglichen Kombinationen zu untersuchen. Da bei Kobalt und Mangan die dreiwertige Stufe nicht die normale ist und nur durch geeignete Oxydationsmittel in alkalischem Medium erhalten werden kann, haben wir mit diesen nur eine beschränkte Anzahl von Versuchen gemacht. Beim Nickel haben wir uns mit der Herstellung eines Doppelhydroxyds begnügt, weil die Hydroxyverbindungen dieses Metalls ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzen und nur sehr langsam krystallisierte Verbindungen ohne starke Fehlordnung geben.

Aus der Tabelle 1 ist ohne weiteres ersichtlich, für welche Kombinationen Versuche vorliegen, indem das Resultat in dem ent-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **202**, 424 (1931).

sprechenden Feld vermerkt ist. Die Zeichen in den Feldern werden später erläutert. Leere Felder bedeuten, dass die entsprechende Kombination nicht untersucht wurde. Es sind auch die Ergebnisse früherer Untersuchungen und, soweit solche vorliegen, auch die anderer Forscher berücksichtigt.

Im folgenden sollen die bei den einzelnen Paaren gemachten Erfahrungen in der durch die Tabelle 1 gegebenen Reihenfolge besprochen werden. Die Gitterdimensionen finden sich in einer besonderen Tabelle zusammengestellt.

Über die Zusammensetzung der festgestellten Verbindungen können vorläufig keine genaueren Angaben gemacht werden. Die beim Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd gemachte Feststellung, dass sie in recht weiten Grenzen variieren kann, scheint auch für die meisten übrigen zuzutreffen. Bei ersterem sind weitere Versuche zur Eingrenzung des Homogenitätsbereichs im Gange. Für alle Doppelhydroxyde mit gleicher Struktur dürfte als Idealformel  $4 \text{Me}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ,  $1 \text{Me}^{\text{III}}(\text{OH})_3$  gelten. Bei den Calcium-Aluminium- und Calcium-Eisen-Doppelhydroxyden kommen im Maximum nur 2 Calcium- auf 1 Aluminium- bzw. 1 Eisenhydroxyd.

**Tabelle 1.**

Zusammenstellung der untersuchten Doppelhydroxyde  $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Me}^{\text{III}}$ .

| Mct.-Ion          |             | Ni <sup>··</sup>       | Mg <sup>··</sup>                                       | Co <sup>··</sup>                                       | Zn <sup>··</sup>       | Mn <sup>··</sup>                                       | Cd <sup>··</sup>         | Ca <sup>··</sup>         |
|-------------------|-------------|------------------------|--|--|------------------------|--|--------------------------|--------------------------|
|                   | Ionenradius | 0,78                   | 0,78   | 0,82   | 0,83                   | 0,91   | 1,03                     | 1,06                     |
| Al <sup>··</sup>  | 0,57        | $\text{M}_4\text{A}_1$ | $\text{M}_4\text{A}_1$                                 | $\text{M}_4\text{A}_1$                                 | $\text{M}_4\text{A}_1$ | $\text{M}_4\text{A}_1$<br>ü. st. L.                    | D.H. <sub>2</sub>        | $\text{C}_2\text{A}_1$   |
| Co <sup>··</sup>  | 0,64        | —                      | $\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>( $\text{M}_4\text{A}_1$ ) | $\text{M}_4\text{A}_1$                                 | ZnO                    | —  | —                        | —                        |
| Fe <sup>··</sup>  | 0,67        | —                      | $\text{M}_4\text{A}_1$                                 | $\text{M}_4\text{A}_1$<br>( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) | ZnO                    | $\text{M}_4\text{A}_1$<br>( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) | D.H. <sub>3</sub>        | $\text{C}_2\text{A}_1$   |
| Mn <sup>··</sup>  | 0,69        | —                      | $\text{M}_4\text{A}_1$                                 | —  | ZnO                    | D.H. <sub>1</sub>                                      | —                        | —                        |
| Cr <sup>···</sup> | 0,71        | —                      | D.V. Str. ?  | —  | ZnO                    | —  | D.H. <sub>4</sub>        | $\text{C}_2\text{A}_1$   |
| La <sup>···</sup> | 1,22        | —                      | $\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{La}(\text{OH})_3$   | —  | —                      | —  | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $\text{La}(\text{OH})_3$ |

Zeichenerklärung:

- $\text{M}_4\text{A}_1$  = Typ wie bei Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd
- D.V. Str. ? = Doppelverbindung unbekannter Struktur
- D.H.<sub>1-4</sub> = Doppelhydroxyde mit Doppelschichtengitter
- $\text{C}_2\text{A}_1$  = Typ wie beim Calcium-Aluminiumdoppelhydroxyd.

## II. Einzelergebnisse.

### 1. Doppelhydroxyde des Nickels.

Aus den oben angegebenen Gründen wurde nur die Fällung aus einer Lösung von Nickel- und Aluminiumchlorid untersucht.

Es wurden zwei Präparate mit den Mischungsverhältnissen  $Ni^{++}:Al^{+++} = 4:1$  und  $2:1$  angesetzt. Die Bodenkörper waren nach drei Tage langem Altern noch sehr voluminös und gaben in beiden Fällen ein Röntgendiagramm mit stark verbreiterten Linien; Reflexe höherer Ordnung fehlten. Die Lage der Linien lässt mit Sicherheit auf das Vorliegen einer mit Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd isomorphen Verbindung schliessen. Die Zusammensetzung scheint innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken zu können.

Infolge der starken Linienverbreiterung sind die Gitterdimensionen nicht sehr genau zu ermitteln. Sie sind in der Tabelle 2 angegeben.

Aus den Erfahrungen bei den Magnesiumdoppelhydroxyden ist zu schliessen, dass auch noch weitere Doppelverbindungen des Nickelhydroxyds mit Hydroxyden dreiwertiger Metalle existenzfähig sind.

## 2. Doppelhydroxyde des Magnesiums.

Das Magnesium-Aluminiumhydroxyd ist in einer vorangehenden Mitteilung ausführlicher behandelt worden. Es besitzt eine Struktur, die bei Hydroxysalzen und Doppelhydroxyden häufig ist, und welche wir als Magnesium-Aluminiumhydroxyd-Typ bezeichnen wollen. Da die Idealzusammensetzung  $4Mg(OH)_2, 1Al(OH)_3$  ist, benutzen wir dafür das Symbol  $M_4A_1$ -Typ (vgl. Tab. 1, Fig. 1a).

Die Herstellung der Doppelhydroxyde mit dreiwertigem Kobalt bietet gewisse Schwierigkeiten, weil keine einfachen Salze dieser Wertigkeitsstufe bekannt sind, die mit Salzen zweiwertiger Metalle gemischt zur Fällung hätten verwendet werden können.

Wir sind deshalb so vorgegangen, dass wir zu den gemischten Lösungen von Kobaltchlorid mit dem Chlorid eines weiteren zweiwertigen Metalles Wasserstoffperoxyd zufügten, und zwar in einem rund vierfachen Überschuss. Beim Versetzen mit Natronlauge fällt Kobalt(III)-hydroxyd als erstes Fällungsprodukt aus. Es wurden Fällungen mit den Mischungsverhältnissen  $Mg^{++}:Co^{+++} = 4:1$  und  $3:2$  hergestellt. In beiden Fällen zeigten die Röntgendiagramme der während 1—2 Tagen und 1 Monat gealterten schwarzbraunen Niederschläge neben intensiven Linien von Magnesiumhydroxyd schwächere Reflexe eines Doppelhydroxyds. Die Existenz eines Magnesium-Kobaltdoppelhydroxyds ist damit erwiesen, und es dürfte auch möglich sein, dieses durch Wahl eines geeigneten Darstellungsverfahrens rein herzustellen.

Beim Magnesium-Eisendoppelhydroxyd wurde ein Präparat vom Mischungsverhältnis  $Mg^{++}:Fe^{+++} = 4:1$  hergestellt. Schon der sofort nach dem Fällen isolierte Niederschlag gab ein Röntgendiagramm, das nur Reflexe eines Doppelhydroxyds vom  $M_4A_1$ -Typ, allerdings nur schwach, enthielt. Bei einem 2 Stunden bei  $100^{\circ}$  unter der Mutterlauge gealterten Präparat waren die Linien wesentlich

intensiver, aber auch bei diesem fehlten die Reflexe höherer Ordnung. Für die Gitterdimensionen wurde gefunden  $a = 3,13$ ,  $c = 23,5$ .

Es ist auch ein natürlich vorkommendes Magnesium-Eisenhydroxyd bekannt, der *Pyroaurit*, für den die Zusammensetzung  $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $1\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  angegeben wird. Es treten zwei Typen auf, von denen der eine hexagonale Blättchen, der andere rhomboëdrische Krystalle bildet. Eine Strukturuntersuchung von *Aminoff* und *Broomé*<sup>1)</sup> ergab für die Zelldimensionen von Typ I  $a = 3,097$ ,  $c = 15,56$ , für Typ II  $a = 3,089$ ,  $c = 23,23$ . Es wird angenommen, dass die Krystalle aus Schichten aufgebaut sind, die bei Typ I eine Dicke von  $c/2$ , bei Typ II von  $c/3$ , also 7,78 bzw. 7,74 haben. Die Zelldimensionen von Typ II entsprechen weitgehend denjenigen unseres Doppelhydroxyds; die Dicke der Schichten ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Das künstliche Magnesium-Eisenhydroxyd besitzt demnach eine prinzipiell ähnliche Struktur wie der Pyroaurit.

Bei der Herstellung von Magnesium-Mangan(III)-hydroxyd sind wir gleich vorgegangen wie bei den analogen Kobaltverbindungen und haben die mit einem Überschuss von Wasserstoffperoxyd versetzten Mischungen von Magnesiumchlorid und Mangannitrat mit Lauge gefällt. Bei einem Mischungsverhältnis  $\text{Mg}^{\cdots}:\text{Mn}^{\cdots} = 4:1$  erhielten wir so ein Präparat, das nach dem Röntgendiagramm zu schliessen eine Mischung von Magnesiumhydroxyd und einem Doppelhydroxyd war. Bei einem Mischungsverhältnis 3:2 zeigte das Röntgendiagramm nur die Linien eines Doppelhydroxydes vom  $\text{M}_4\text{A}_1$ -Typ. Die Gitterdimensionen dieser Verbindung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es ist charakteristisch, dass für die Bildung eines Bodenkörpers, der frei von nicht gebundenem Magnesiumhydroxyd ist, mehr als 20 % Mangansalz verwendet werden muss. Es kann aber vorläufig nicht entschieden werden, ob auch im Doppelhydroxyd mehr als 20 % Mangan(III)-hydroxyd enthalten ist, oder ob die Präparate stets noch ungebundenes, amorphes, höherwertiges Manganhydroxyd enthalten.

Die Magnesium-Chromchloridlösungen kamen in einem Verhältnis 4:1 und 3:2 zur Fällung. Der 1 Tag unter der Mutterlauge gealterte Niederschlag der ersten Mischung gab ein Diagramm mit scharfen Linien. Es enthielt die Magnesiumhydroxydreflexe mit kleinen Indices neben einer grösseren Zahl weiterer Linien. Das chromhydroxydreichere Präparat gab schon kurz nach der Fällung isoliert ein Diagramm mit intensiven und ziemlich scharfen Linien. Es war dies der einzige Niederschlag, der schon ohne Alterung recht gut geordnet war.

Das Diagramm der zweiten Fällung zeigte grosse Ähnlichkeit mit dem ersten, doch waren die mit Magnesiumhydroxydlinien

<sup>1)</sup> Strukturber. II, 361; Kungl. Svenka Vetenskapsakad. Handb. 9, Nr. 5, 23 (1931).

koinzidierenden abgeschwächt, die übrigen wesentlich intensiver. Da Chromhydroxyd unter den gewählten Bedingungen nicht krystallisiert auftritt, muss das Präparat eine verhältnismässig magnesiumhydroxydarme Doppelverbindung enthalten. Aus der Linienanlage ist ohne weiteres zu schliessen, dass diese nach einem ganz anderen Prinzip gebaut sein muss und sicherlich keine Doppelschichtenstruktur besitzt. Da diese Verbindung im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit nicht weiter interessierte, begnügten wir uns mit der Feststellung ihrer Existenz und haben die Magnesium-Chromhydroxydfällungen nicht weiter verfolgt.

Ein sofort isolierter Niederschlag aus einer Lösung, die 20 Molprozent Lanthannitrat und 80 Molprozent Magnesiumchlorid enthielt, ergab ein Röntgendiagramm mit nur sehr schwachen Linien, die dem Lanthanhydroxyd zugeschrieben werden können. Es ist bemerkenswert, dass die Magnesiumhydroxydlinien ganz fehlten, obgleich dieses in grossem Überschuss vorhanden und in reiner Lösung unter den gleichen Bedingungen stets krystallisiert, wenn auch stark laminardispers ausfällt. Gealterte Niederschläge geben ein Diagramm mit intensiven, nur sehr wenig verbreiterten Linien. Diese koinzidierten entweder mit Linien des Magnesium- oder Lanthanhydroxyds. Doppelhydroxydbildung findet in diesem Falle demnach nicht statt.

### 3. Die Doppelhydroxyde des zweiwertigen Kobalts.

Von den hierher gehörenden Verbindungen ist diejenige mit dreiwertigem Kobalt bekannt, schon früher ausführlich beschrieben und als „grünes Kobalthydroxyd“ bezeichnet worden<sup>1)</sup>. Sie besitzt den  $M_4A_1$ -Typ, ist unbeständig und geht in krystallines Kobalt(II)-hydroxyd über, während das Kobalt(III)-hydroxyd sich amorph in den Alterungsprodukten vorfindet. Mit Glucose geschützt ist es dagegen unbegrenzt haltbar.

Fällt man eine gemischte Lösung von Kobalt- und Aluminiumchlorid, so scheidet sich ein blauer Niederschlag aus, der auch bei nur 20 Molprozent Aluminiumhydroxyd wesentlich heller ist als bei reinem Kobalthydroxyd. Die Farbe verblasst rasch und der Niederschlag wird im Laufe von 1—2 Stunden rosafarbig, er bleibt dabei sehr voluminös.

Ein während 3 Tagen gealtertes Präparat ergab ein Röntgendiagramm mit den für ein Doppelhydroxyd vom  $M_4A_1$ -Typ charakteristischen Linien, allerdings fehlten die Reflexe höherer Ordnung (Gitterdim. vgl. Tab. 2).

Die Zusammensetzung dieses Doppelhydroxyds scheint nur wenig variabel zu sein und der Formel  $4 \text{Co}(\text{OH})_2, 1 \text{Al}(\text{OH})_3$  ziemlich

<sup>1)</sup> Feitknecht, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939); Feitknecht und Bédert, Helv. **24**, 676 (1941).

genau zu entsprechen. Bei einem Aluminiumhydroxydgehalt von 66 % tritt nämlich nebstdem schon viel Bayerit, bei einem solchen von 90 % schon viel Kobalhydroxyd auf.

Die Farbe dieses Kobalt-Aluminiumhydroxyds und ihre Veränderung ist von einigem Interesse im Hinblick auf die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei Kobaltverbindungen. Vor einiger Zeit wurde nachgewiesen, dass die blauen und grünen Hydroxyverbindungen des Kobalts ein Doppelschichtengitter besitzen, und die Ansicht vertreten, dass die intensive Farbe von in den Zwischenschichten im wesentlichen homöopolar gebundenem Kobalt herrührt, während das mehr ionogen gebundene Kobalt der Hauptschichten eine schwache Rosafärbung ergibt, die bei den erwähnten Verbindungen ganz verdeckt ist<sup>1)</sup>.

Die Farbe des Kobalt-Aluminiumhydroxyds kann als Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung angesehen werden. Durch den Ersatz des Kobalts der Zwischenschichten durch farbloses Aluminium tritt tatsächlich nur die rosa Farbe des Kobalts der Hauptschichten hervor.

Das Kobalt (II)-Eisen (III)-Doppelhydroxyd wurde bis jetzt noch nicht rein erhalten. Ein Hydroxydpräparat mit dem Mischungsverhältnis  $\text{Co}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}} = 7:3$  enthielt neben Doppelhydroxyd noch ziemlich viel nicht gebundenes Kobalhydroxyd. Beim Mischungsverhältnis 1:1 zeigten die Röntgendiagramme neben den Reflexen des Doppelhydroxyds immer noch schwache Kobalhydroxydreflexe und zudem eine verhältnismässig starke Untergrundschwärzung, die möglicherweise von nicht geordnetem Eisen (III)-hydroxyd herrührt. Bei längerem Altern findet keine weitere Veränderung statt. Das Doppelhydroxyd ist also stabil und lässt sich zweifellos bei geeigneter Lenkung der Bildung auch rein darstellen. Aus den erhaltenen Röntgendiagrammen lässt sich einwandfrei das Vorliegen des  $\text{M}_4\text{A}_1$ -Typs erkennen; es ergeben sich die in Tabelle 2 eingetragenen Gitterdimensionen.

#### 4. Doppelhydroxyde des Zinks.

Ein Zink-Aluminiumhydroxyd vom  $\text{M}_4\text{A}_1$ -Typ bildet sich sehr leicht. Schon eine frisch isolierte Fällung ergab einen beträchtlichen Ordnungsgrad. Das Röntgendiagramm zeigte intensive 00l- und hk0-Reflexe, die hkl-Reflexe fehlten fast ganz. Die Doppelschichtenstruktur liegt demnach schon gleich nach der Beendigung der Fällung vor, doch sind bei den ganz jungen Niederschlägen die Schichten noch parallel gegeneinander verschoben. Beim Altern findet ziemlich rasch ein Zurechtrücken der Schichten statt, und ein während eines Monats unter der Mutterlauge gealtertes Präparat gab inten-

<sup>1)</sup> Feilkecht, Helv. 20, 659 (1937).

sive, ziemlich scharfe Linien auch bei Reflexen höherer Ordnung. Zink-Aluminiumhydroxyd war von den Doppelhydroxyden vom  $M_4A_1$ -Typ das bestkrystallisierte (Fig. 1b).

Mit den übrigen dreiwertigen Metallionen dagegen wurden keine Doppelhydroxyde vom  $M_4A_1$ -Typ erhalten. Die frischen Niederschläge waren röntgenographisch vollständig amorph, oder zeigten wie bei Zusatz von Eisensalz schon schwache Zinkoxydlinien. Beim Altern bildete sich in allen Fällen Zinkoxyd, am raschesten bei Anwesenheit des Eisenhydroxyds, am langsamsten in der Mischung mit dreiwertigem Kobalt.

Trotzdem ist, wenigstens in einigen Fällen, so in den Mischungen mit Kobalt(III)- und Chromhydroxyd, aus der Farbe der Niederschläge zu schliessen, dass schon während der Fällung Zinkhydroxyd mit dem zuerst ausgefallenen Hydroxyd des dreiwertigen Metalls in Reaktion tritt. Die Zink-Kobalt(III)-hydroxydfällung war nämlich dunkel olivgrün gefärbt, während Kobalt(III)-hydroxyd dunkelbraun ist, und die Zink-Chromhydroxydfällung war lavendelfarbig, im Gegensatz zur grünen Färbung von reinem Chromhydroxyd. Es liegen hier also offenbar amorphe Doppelverbindungen vor.

#### 5. Doppelhydroxyde von zweiwertigem Mangan<sup>1)</sup>.

Die Doppelhydroxyde mit zweiwertigem Mangan mussten, da sich dieses leicht oxydiert, unter möglichstem Ausschluss von Luft-sauerstoff isoliert werden.

Das Mangan-Aluminiumdoppelhydroxyd wurde rein erhalten bei einem Verhältnis  $Mn^{++}:Al^{+++} = 3:2$ , beim Verhältnis 4:1 enthielt das Präparat noch Manganhydroxyd beigemischt. Es scheint also einen höhern Aluminiumhydroxydgehalt zu besitzen, als die bis dahin besprochenen. Aus dem Diagramm 1c ist ersichtlich, dass es die gleichen Röntgenreflexe gibt wie die Doppelhydroxyde vom  $M_4A_1$ -Typ, nebstdem treten aber noch einige weitere Linien auf. Diese lassen sich bei Annahme der gleichen Elementarzelle indizieren (vgl. 1c), doch gehorchen die Indices nicht der Rhomboëderbedingung. Es kann dies so gedeutet werden, dass ein gleiches Grundgerüst vorliegt, dass aber die Atome in den Zwischenschichten bestimmte Gitterlagen einnehmen, wodurch die auf die Anordnung der Hauptschichten zurückzuführende rhomboëdrische Symmetrie aufgehoben wird. Die gleiche Struktur wurde auch bei einem Hydroxychlorid des zwei- und dreiwertigen Eisens beobachtet<sup>2)</sup>. Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Ein Mangan(II)-Eisen(III)-doppelhydroxyd wurde bis jetzt nur in Mischung mit Manganhydroxyd erhalten. Die beobach-

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von W. Marti.

<sup>2)</sup> G. Keller, unveröffentlichte Versuche, vgl. Referat an der Sitzung der Schweiz. Chem. Gesellschaft vom 1. März 1942.

teten Reflexe lassen erkennen, dass es höchst wahrscheinlich im  $M_4A_1$ -Typ kristallisiert.

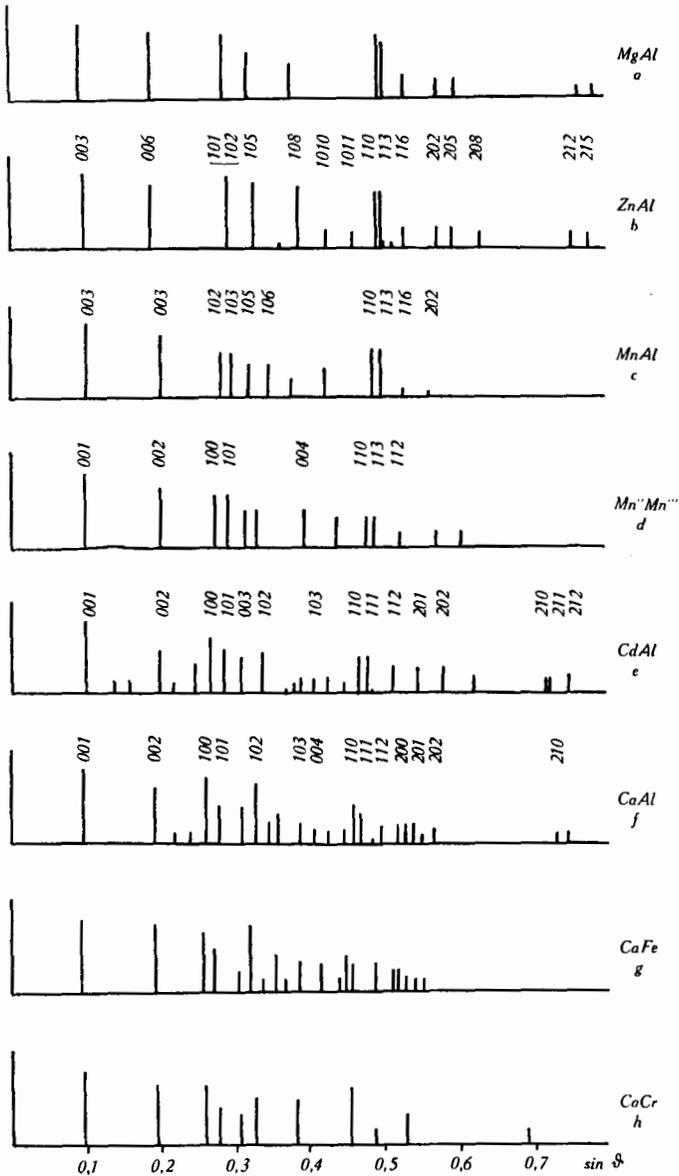


Fig. 1.

Röntgendiagramme der verschiedenen Doppelhydroxyde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die mit Eisenstrahlung aufgenommenen Diagramme wurden auf Kupferstrahlung umgerechnet.

Ein Mangan(II), (III)-doppelhydroxyd mit Doppelschichtgitter entsteht bei der Oxydation einer mit Ammoniak-Ammoniumnitrat gepufferten Lösung von Mangannitrat. Der sich zuerst aus einer solchen Lösung beim Durchleiten von Luft ausscheidende Niederschlag ergab das Röntgendiagramm 1d. Es ist sehr ähnlich demjenigen von Mangan(II)-Aluminiumhydroxyd, weist aber doch deutliche Unterschiede auf. In der früher angegebenen Weise lässt sich der Abstand  $a$  der Manganionen in den Hauptschichten und der Abstand der Schichten  $c'$  berechnen.  $a$  ist deutlich grösser als beim Doppelhydroxyd mit Aluminium.

#### 6. Doppelhydroxyde des Cadmiums.

Ein Cadmium-Aluminiumdoppelhydroxyd mit gut ausgebildetem Gitter bildet sich sehr leicht. Beim Fällen einer Lösung, die Cadmium- und Aluminiumchlorid enthält (Mischungsverhältnis 4:1), entsteht sofort ein Doppelhydroxyd, bei dem nur die Hauptschichten, welche das Cadmiumhydroxyd enthalten, geordnet sind. Beim Altern wird die Ordnung rasch vollkommener. Das Endprodukt (Dauer der Alterung 1 Monat) ergab das Diagramm 1e. Die wichtigsten Linien lassen sich bei Annahme einer hexagonalen Zelle ohne weiteres zuordnen. Trotz des grösseren Linienreichtums ist die Analogie zu den Diagrammen der übrigen Doppelhydroxyde offensichtlich.

Dagegen konnte bis jetzt noch kein gut krystallisiertes Cadmium-Eisendoppelhydroxyd erhalten werden. Auch bei lange und bei erhöhter Temperatur gealterten Präparaten wurden Röntgendiagramme erhalten, die neben starker Untergrundschwärzung nur einige wenige schwache Linien enthielten, die nicht dem Cadmiumhydroxyd zugeordnet werden konnten. Es scheint sich demnach ein Doppelhydroxyd zu bilden, das aber ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzt und über dessen Konstitution sich vorläufig noch nichts aussagen lässt.

Auch das Cadmium-Chromdoppelhydroxyd zeigt nur ein geringes Krystallisationsvermögen. Immerhin konnte bei einem Mischungsverhältnis von 3:2 und einmonatiger Alterung ein Präparat erhalten werden, dessen Röntgendiagramm neben starker Untergrundschwärzung eine Anzahl von Linien zeigt, die mit denen des Diagramms von Cadmium-Aluminiumhydroxyd z. T. übereinstimmen, und das Vorliegen einer Doppelschichtenstruktur ohne weiteres erkennen lassen. Aus ihnen können die in Tabelle 2 angegebenen Dimensionen berechnet werden.

Aus einer Mischung von 7 Teilen Cadmiumchlorid und 3 Teilen Lanthannitrat fiel ein Niederschlag aus, der nach eintägiger Alterung ein Röntgendiagramm gab, das weitgehend mit dem von reinem Cadmiumhydroxyd übereinstimmt. Eine geringe Deh-

nung des Gitters und das Fehlen der Reflexe mit höheren Indices lässt darauf schliessen, dass das Lanthanhydroxyd isomorph in das Gitter des Cadmiumhydroxyds eingebaut ist. Es liegt also eine Mischkrystallbildung zwischen einem zwei- und einem dreiwertigen Metallhydroxyd vor, wie sie ähnlich bei den Fluoriden des Calciums und Yttriums beobachtet wurde.

### 7. Die Doppelhydroxyde des Calciums.

Die Doppelhydroxyde zwischen Calcium und Aluminium, von denen es eine grössere Anzahl gibt, spielen bekanntlich in der Zementchemie eine grosse Rolle. Sie sind deshalb sehr eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>. Abgesehen vom sog. Tricalciumaluminathydrat besitzen sie nach *Brandenberger*<sup>2)</sup> alle einen Bau ähnlich den oben beschriebenen Doppelhydroxyden. Charakteristische Unterschiede bestehen insofern, als sie noch Hydratwasser enthalten und das Verhältnis  $\text{Ca}^{++}:\text{Al}^{+++}$  nicht über 2:1 ansteigt. Kürzlich wurde ihre Bildung beim Fällen gemischter Lösungen näher verfolgt und gezeigt, dass dabei meistens noch vom Anion der Lösung in den Krystall mitaufgenommen wird<sup>3)</sup>. In der Fig. 1f ist zum Vergleich das seinerzeit erhaltene Diagramm der chloridhaltigen Verbindung mitaufgeführt.

*Malquori* und *Cirilli*<sup>4)</sup> haben kürzlich darauf hingewiesen, dass zwischen den Doppelhydroxyden von Calcium und Aluminium und denjenigen von Calcium und Eisen grosse Analogie besteht. Sie stellten fest, dass beim Fällen einer gemischten Lösung von Calcium- und Eisen(III)-chlorid ein farbloses Doppelhydroxyd von der Zusammensetzung  $2 \text{Ca}(\text{OH})_2, 1 \text{Fe}(\text{OH})_3, 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  entsteht, welches ein Röntgendiagramm gibt, das demjenigen der analog zusammengesetzten Calcium-Aluminiumverbindung sehr ähnlich ist.

Wir haben zu Vergleichszwecken ebenfalls eine Fällung aus 0,1-m. Chloridlösung mit dem Mischungsverhältnis 4:1 hergestellt. Im Zusammenhang mit dem seinerzeit beschriebenen Mechanismus der Fällung der Calcium-Aluminiumdoppelverbindung sind die hierbei gemachten Beobachtungen von einigem Interesse. Aus der mikroskopischen und makroskopischen Verfolgung der Bildung und Veränderung des Niederschlags lässt sich nämlich schliessen, dass zunächst im wesentlichen Eisen(III)-hydroxyd ausfällt, das sich dann langsam mit der alkalischen calciumionenhaltigen Lösung zu der Doppelverbindung umsetzt. Die Umsetzung von Eisen(III)-hydroxyd mit Kalkwasser ist schon früher von *Eiger*<sup>5)</sup> verfolgt worden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Proc. of the Symp. on the Chem. of Cements, Stockholm 1938.

<sup>2)</sup> Schweiz. Min. Petr. Mitt. **13**, 1933; Schweiz. Archiv **2**, 45 (1936).

<sup>3)</sup> *Feitknecht* und *M. Gerber*, Helv. **25**, 106 (1942).

<sup>4)</sup> Ric. Scient. **11**, 316 (1940).

<sup>5)</sup> Proc. Symp. Chem. of Cements, Stockholm 1938, 137.

Bei dem von uns gewählten Mischungsverhältnis setzte sich nicht ganz alles Eisenhydroxyd um; der hellbraune Bodenkörper, der zur Hauptsache aus der mikrokrystallinen Doppelverbindung bestand, enthielt noch wenig davon in amorphem Zustand beigemischt. Das von diesem Präparat erhaltene Röntgendiagramm stimmt mit dem von *Malquori* und *Cirilli* angegebenen gut überein mit dem einzigen Unterschied, dass auf unserem noch etwas mehr Linien beobachtet wurden. Aus Fig. 1g ist die grosse Ähnlichkeit mit dem Diagramm des Calcium-Aluminiumdoppelhydroxyds deutlich ersichtlich. Es darf wohl daraus auf Isomorphie der beiden geschlossen werden.

**Tabelle 2.**  
Gitterdimensionen der Doppelhydroxyde  
2- und 3-wertiger Metalle vom  $M_2A_1$ -Typ.

| Verbindung  | Gitterdimensionen der Hydroxyde |       | Gitterdimensionen d. Doppelhydroxyde |                    | Unterschied der Gitterdimension D.H. - Hydroxyd |                   |
|---|---------------------------------|-------|--------------------------------------|--------------------|---|-------------------|
|   | a                               | c     | a bzw. a'                            | c/3 = c'           | $\Delta a$ bzw. $\Delta a'$                     | $\Delta c'$       |
| Ni(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .  | 3,117                           | 4,60  | 3,05                                 | 7,8                | - 0,07  | 3,2               |
| Mg(OH) . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .<br>— Fe-D.H. . . . .<br>— Mn-D.H. . . . .   | 3,14                            | 4,76  | 3,09<br>3,13<br>3,07                 | 7,9<br>7,8<br>7,8  | - 0,05<br>- 0,01<br>- 0,07                      | 3,1<br>3,0<br>3,0 |
| Co(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .<br>— Co <sup>III</sup> -D.H. . . . .<br>— Fe-D.H. . . . .                                      | 3,17 <sub>3</sub>               | 4,64  | 3,12<br>3,07<br>3,10                 | 7,9<br>7,8<br>7,7  | - 0,05<br>- 0,10<br>- 0,07                      | 3,3<br>3,2<br>3,1 |
| Zn(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .  | (3,19                           | 4,65) | 3,10                                 | 7,8                | - 0,09  | 3,15              |
| Mn(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .<br>— Fe-D.H. . . . .<br>— Mn-D.H. . . . .  | 3,34                            | 4,68  | 3,18<br>3,20<br>3,20                 | 7,65<br>7,9<br>7,7 | - 0,16<br>- 0,14<br>- 0,14                      | 3,0<br>3,2<br>3,0 |
| Cd(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>— Al-D.H. . . . .<br>— Cr-D.H. . . . .   | 3,49                            | 4,69  | 3,30<br>3,32                         | 7,60<br>7,9        | - 0,19<br>- 0,17                                | 2,90<br>3,2       |
| Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .<br>2 Ca(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub><br>2 Ca(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub><br>Ca—Cr-D.H. . . . . | 3,58                            | 4,90  | 3,36<br>3,42<br>3,39                 | 7,9<br>8,0<br>7,9  | - 0,22<br>- 0,16<br>- 0,19                      | 3,0<br>3,1<br>3,0 |

Beim Fällen einer Lösung von Calcium- und Chromchlorid scheidet sich, aus der Grösse und Farbe des Niederschlags zu

schliessen, von vornherein eine Doppelverbindung aus. Sie ist aber fast vollkommen amorph und ordnet sich nur langsam. Dabei wird der Bodenkörper nicht wie bei Aluminium- und Eisen(III)-hydroxyd mikrokristallin, sondern er bleibt mikroskopisch amorph. Röntgenographisch erweist er sich aber als kristallisiert. Immerhin sind auch bei einem während 10 Tagen gealterten Präparat die Reflexe noch deutlich verbreitert und ihre Zahl ist nur gering. Aus der Fig. 1h ist ersichtlich, dass Isomorphie zu den beiden anderen Doppelhydroxyden des Calciums besteht.

Aus einer Mischung von 4 Teilen Calciumchlorid und 1 Teil Lanthannitrat schied sich nur Lanthanhydroxyd aus. Eine Ausscheidung von reinem Calciumhydroxyd ist unter den gewählten Bedingungen nach früheren Erfahrungen nicht zu erwarten. Demnach tritt zwischen Calcium- und Lanthanhydroxyd keine Verbindungsbildung ein.

### III. Folgerungen.

#### 1. Bildung der Doppelhydroxyde.

Über die in den vorangehenden Abschnitten besprochenen Einzelergebnisse gibt Tabelle 1 einen kurzen Überblick. Daraus ist ersichtlich, dass von den 26 untersuchten Kombinationen bei 19 röntgenographisch Verbindungsbildung festgestellt werden konnte. Von den dreiwertigen Metallen wurde einzig beim Lanthan keine Bildung von Doppelhydroxyden beobachtet. Bei den zweiwertigen Metallen nimmt Zink eine Sonderstellung ein, indem es nur mit Aluminiumhydroxyd eine Doppelverbindung gibt, bei allen anderen Kombinationen aber Zinkoxyd entsteht. In allen andern Fällen wurde die Bildung von Doppelhydroxyden festgestellt. Daraus lassen sich die Grenzen der Bildung dieser Doppelhydroxyde ableiten. Bei den dreiwertigen Metallen nimmt offenbar die Bildungstendenz mit steigendem Ionenradius ab. Bei der hier untersuchten Reihe ist allerdings zwischen Chrom und Lanthan ein recht grosser Sprung, und es lässt sich nicht abschätzen, bis zu welchem Ionenradius Verbindungsbildung eintritt. Im übrigen ist es wohl streng genommen nicht der Ionenradius, sondern der mit diesem nicht ganz parallel gehende saure Charakter des dreiwertigen Hydroxyds, der massgebend für die Beständigkeit ist.

Am beständigsten sind zweifellos die Doppelhydroxyde des Calciums, was zum Schlusse führt, dass die Bildungstendenz mit zunehmendem Basencharakter des zweiwertigen Metalls ansteigt. Diese Ansicht steht im Einklang mit der Unbeständigkeit der meisten Zn-Me<sup>III</sup>-Doppelhydroxyde, da Zinkhydroxyd selber saurer ist als die dreiwertigen Hydroxyde, mit Ausnahme desjenigen des Aluminiums. Zinkhydroxyd vermag aber seinerseits mit andern

zweiwertigen Metallen Doppelhydroxyde zu geben<sup>1)</sup>. Es darf daraus geschlossen werden, dass bei den übrigen in Tabelle 1 enthaltenen Kombinationen, die noch nicht untersucht wurden, fast ausnahmslos Verbindungsbildung eintreten kann.

## 2. Struktur der Doppelhydroxyde.

Von den 19 festgestellten Doppelhydroxyden besitzen 17 sicher ein Doppelschichtengitter; eines, Magnesiumchromit, hat sicher eine ganz andere Struktur und beim Cadmium-Eisenhydroxyd ist die Frage der Struktur noch nicht abgeklärt.

Von den Verbindungen mit Doppelschichtengitter dürften 10 im  $M_4A_1$ -Typ kristallisieren. Sie geben alle ein Diagramm wie Fig. 1a und b. Diese Struktur lässt sich kurz wie folgt charakterisieren. Schichten vom gleichen Bau wie beim zweiwertigen Hydroxyd sind parallel so gegeneinander verschoben, dass erst die vierte senkrecht über der ersten liegt und dazwischen ist eine Schicht von dreiwertigem Metallhydroxyd eingelagert. Die Dicke dieser Zwischenschicht beträgt (wie aus der Tabelle 2 ersichtlich) 3—3,3 Å. Aus der Tabelle 2 ist ferner ersichtlich, dass der Abstand  $a$  der Ionen des zweiwertigen Metalls der Hauptschichten rund 0,05 Å kleiner ist als beim reinen Hydroxyd. Diese Kontraktion der Schicht ist abnorm klein beim Magnesium-Eisenhydroxyd und verhältnismässig gross beim Kobalt-(II),(III)-, Aluminium-Zink- sowie Mangan(II)-Eisen(III)-hydroxyd. Sie ist auch bei andern ähnlichen Doppelverbindungen beobachtet und vor einiger Zeit von *Lotmar* und *Feitknecht*<sup>2)</sup> gedeutet worden.

Diese Struktur tritt nur bei zweiwertigen Metallen mit kleinem Ionenradius auf. Mangan bildet den Übergang. So ist beim Mangan-Aluminiumhydroxyd die Anordnung der Hauptschichten noch dieselbe, in der Zwischenschicht herrscht aber eine höhere Ordnung, die das früher erwähnte Auftreten von Überstrukturlinien bedingt, welche der Rhomboëderbedingung nicht gehorchen. Mangan(II),(III)-hydroxyd besitzt eine Struktur, die, wie aus den angeführten Indices hervorgeht, sich schon mehr derjenigen der Cadmium- und Calciumdoppelhydroxyde nähert. Die Stellung der Doppelhydroxyde des Mangans als Übergangsstufen äussert sich auch in der stärkeren Kontraktion der Hauptschicht (vgl. Tabelle 2).

Drei weitere Doppelhydroxyde, nämlich diejenigen des Calciums, bilden unter sich wiederum eine Gruppe weitgehend isomorpher Verbindungen ( $C_2A_1$ -Typ). Ihre Ähnlichkeit kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass die Unterschiede der Gitterdimensionen im Vergleich zu denjenigen des Calciumhydroxyds bei allen ungefähr gleich gross sind (vgl. Tabelle 2). Die relativ grosse Abnahme von  $a$

<sup>1)</sup> *Feitknecht* und *W. Lotmar*, Helv. **18**, 1369 (1935).

<sup>2)</sup> Z. Kryst. [A], **93**, 368 (1936).

wurde kürzlich<sup>1)</sup> damit in Zusammenhang gebracht, dass jedes dritte Ca<sup>++</sup>-Ion der Hauptschicht nach dem Strukturvorschlag von *Tilley* und *Megaw*<sup>2)</sup> fehlt bzw. durch Wasser ersetzt ist.

Die Doppelhydroxyde des Cadmiums stehen denjenigen des Calciums sehr nahe, wie aus dem Röntgendiagramm Fig. 1e und den Gitterdimensionen der Tabelle 2 hervorgeht. Isomorphie scheint unter den verschiedenen Doppelhydroxyden des Cadmiums nicht zu bestehen.

Abschliessend ergibt sich, dass hinsichtlich der Struktur der Doppelhydroxyde eine ausgesprochene Selektion zu beobachten ist, indem die Grosszahl nur in zwei verschiedenen Typen kristallisiert, die restlichen alle in einem besonderen Typ auftreten. Massgebend für den Strukturtyp scheint vor allem der Ionenradius des zweiwertigen Metalles zu sein. Bei kleinem Radius tritt der M<sub>4</sub>A<sub>1</sub>-, bei grossem der C<sub>2</sub>A<sub>1</sub>-Typ und bei mittleren treten Übergangstypen auf. Wie weit auch der Ionenradius des dreiwertigen Metalles mitbestimmend ist, lässt sich vorläufig noch nicht ableiten.

Bern, Chem. Institut der Universität,  
Anorganische Abteilung.

### 63. Über den Giftstoff des Crotonöles<sup>3)</sup>.

#### V. Die Gewinnung von Crotonharz, Dünnem Öl und Phorbol aus dem Crotonöl durch Alkoholylse<sup>4)</sup>

von Bonifaz Flaschenträger und Georg Wigner.

(I. IV. 42.)

1. Geschichtliches über die Crotonölforschung: Von den abführend wirkenden pflanzlichen Samen-Ölen<sup>5)</sup> kennt man neben dem Ricinusöl vor allem das Crotonöl, das wegen seiner äusserst stark abführenden, hautreizenden und giftigen Wirkung schon seit längerer Zeit die Chemiker interessiert.

<sup>1)</sup> *Feitknecht* und *M. Gerber*, l. c.

<sup>2)</sup> *Min. Mag.* **23**, 607 (1934).

<sup>3)</sup> IV. Mitt. *Böhm, R. †, B. Flaschenträger* und *L. Lendle*: *Arch. exptl. Pharmakol. Pathol.* **177**, 212 (1935); III. Mitt. *Flaschenträger, B.: Zangger-Festschrift*, S. 857, Zürich (1934); II. Mitt. *Flaschenträger, B. und F. Frhr. v. Falkenhausen*: *A.* **514**, 252 (1934); I. Mitt. *Flaschenträger, B. und R. v. Wolfersdorff*: *Helv.* **17**, 1444 (1934).

<sup>4)</sup> Vorliegende Arbeit wurde 1928—1932 an den Physiolog.-chem. Instituten in Leipzig und Zürich als Dissertation von *G. Wigner* ausgeführt.

<sup>5)</sup> *Magnus, R.*: *Drastische Abführmittel*. *Handb. exptl. Pharmakol. (Heffter u. a.)* **2**/<sub>2</sub>, S. 1645—1676. Berlin (1924).