

146. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze  
zweiwertiger Metalle X.

Das hochbasische Zinkhydroxychlorid III

von W. Feitknecht und H. Weidmann.

(29. VI. 43.)

1. Einleitung.

Vor längerer Zeit wurden die basischen Salze des Zinks eingehend untersucht<sup>1)</sup> und festgestellt, dass die beiden folgenden Hydroxychloride existieren:  $\text{ZnClOH}$  (Zinkhydroxychlorid I) und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$  (Zinkhydroxychlorid II). Hydroxychlorid I erwies sich als die beständige Verbindung bis zu einer Konzentration von 7-m., während für die untere Beständigkeitsgrenze von Hydroxychlorid II 0,02-m. ermittelt wurde<sup>2)</sup>. Spätere Versuche zeigten, dass offenbar noch ein höherbasisches nur in einem engen Konzentrationsgebiet beständiges Hydroxychlorid existiert<sup>3)</sup>. Im Zusammenhang mit der Verfolgung des Mechanismus der Fällung von Zinkchlorid mit Lauge wurde diese Verbindung, die als Hydroxychlorid III zu bezeichnen ist, etwas näher untersucht.

2. Die Bildung von Hydroxychlorid III.

Hydroxychlorid III bildet sich sehr rasch, im Laufe weniger Stunden, bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Zinkhydroxyd in verdünnter Zinkchloridlösung (Größenordnung  $10^{-2}$ -m.), sei es, dass letzteres durch Fällen von Zinkchloridlösung mit einer entsprechenden Menge Lauge, oder durch Verdünnen von konzentrierter, zinkoxydhaltiger Zinkchloridlösung hergestellt wird. Es tritt dann in Form voluminöser Flocken, häufig mit mikroskopisch nicht mehr auflösbaren Teilchen, gelegentlich auch in sehr kleinen, länglichen Somatoiden auf. Die Röntgendiagramme zeigen stets scharfe Linien, auch bei den hochdispersen Produkten.

Aus inaktivem, durch Glühen erhaltenem Zinkoxyd lässt es sich nicht erhalten, und dies ist der Grund, weshalb es bei der ersten Untersuchung nicht gefunden wurde. Dagegen entsteht es in sehr verdünnter Zinkchloridlösung aus aktivem, durch Dehydratation von amorphem Hydroxyd in der Kälte gebildetem Zinkoxyd. In diesem Falle ist aber die Bildung ausserordentlich langsam und vollzieht sich nur im Laufe mehrerer Wochen. Bei den seinerzeit zur Ermittlung

<sup>1)</sup> W. Feitknecht, *Helv.* **13**, 22 (1930).

<sup>2)</sup> Vgl. auch Hayek *Z. anorg. Ch.* **207**, 41 (1932).

<sup>3)</sup> W. Feitknecht, *Koll. Z.* **28**, 184 (1943).

der Gleichgewichtskonzentration Hydroxychlorid II/Zinkoxyd ausgeführten Versuchen dürfte sich Hydroxychlorid III gebildet haben.

Hydroxychlorid III entsteht ferner bei der Korrosion von Zink in sehr verdünnter Zinkchloridlösung. Da unter diesen Bedingungen die Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks sehr gering ist, konnte es nach dieser Methode bis jetzt nur in kleinen Mengen hergestellt werden. Bei dieser Bildungsweise tritt es in schön ausgebildeten, sehr dünnen hexagonalen Plättchen auf.

### 3. Das Beständigkeitsgebiet von Hydroxychlorid III.

Um das Konzentrationsgebiet zu ermitteln, in dem Hydroxychlorid III beständig ist, wurde Zinkchloridlösung mit steigenden Mengen Lauge gefällt, nach dem Altern die Natur des Bodenkörpers röntgenographisch ermittelt und die Konzentration der überstehenden Lösung an Zinkchlorid analytisch bestimmt. Arbeitet man unter Ausschluss von Kohlensäure bzw. Carbonat, so stellt sich rasch Gleichgewicht ein und es bilden sich Verbindungen, die recht scharfe linienreiche *Röntgen*-Diagramme geben. Das seinerzeit beobachtete Auftreten von Produkten mit sehr unvollkommenem Gitterbau<sup>1)</sup> ist nach den neueren Erfahrungen auf den Einfluss von Kohlensäure zurückzuführen.

Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Es wurde kein Versuchsglas erhalten, in dem Hydroxychlorid II und III nebeneinander vorlagen; Gleichgewicht existiert demnach bei Fällungen mit einem Zusatz von Natronlauge zwischen 40 und 45 %. Bei zwei Versuchsgläsern mit verschiedenen Ausgangslösungen wurden Hydroxychlorid III und Oxyd nebeneinander beobachtet.

Natur des Bodenkörpers in Abhängigkeit von der Konzentration der überstehenden  $ZnCl_2$ -Lösung.

Tabelle 1.

Konz. $ZnCl_2$ Ausgangs- lösung-m.	NaOH- Zusatz %	Konz. $ZnCl_2$ Endlösung m.	Alterungs- produkt	reine $ZnCl_2$ berechnet
0,09—	20	0,0515	II	—
0,09—	40	0,029	II	$4,5 \times 10^{-2}$
0,09—	45	0,024	III	$4,2 \times 10^{-2}$
0,09—	80	0,007	III	—
0,045—	80	0,0055	ZnO III	$1,5 \times 10^{-2}$
0,09—	90	0,002	ZnO III	$1,6 \times 10^{-2}$

<sup>1)</sup> Koll. Z. **68**, 184 (1934).

Die Lösungen über den Bodenkörpern enthalten noch Natriumchlorid und es ist die Zinkionenkonzentration beim Gleichgewicht hiervon abhängig. Nach früher mitgeteilten Überlegungen gilt für die Koexistenz zweier basischer Salze mit einwertigem Anion oder von basischem Salz und Hydroxyd die Bezeichnung<sup>1)</sup>:

$$[\text{Me}^{**}] \cdot [\text{X}']^2 = K$$

Aus K lässt sich die Gleichgewichtskonzentration für reine Metallsalzlösung aus folgender Bezeichnung berechnen<sup>2)</sup>:

$$[\text{Me}^{**}] = \sqrt[3]{\frac{K}{4}}$$

Die aus der Zink- und Chlorionenkonzentration der Endlösungen nach obigen Gleichungen berechneten Werte für reine Zinkchloridlösung sind in der letzten Kolonne der Tabelle 1 angegeben. Daraus folgt, dass die obere Beständigkeitsgrenze von Hydroxychlorid zwischen  $4,2\text{—}4,5 \times 10^{-2}\text{-m}$ . liegt. Für die untere Beständigkeitsgrenze ergibt sich aus den beiden letzten Versuchen der Tabelle 1 in befriedigender Übereinstimmung ein Mittelwert von  $1,55 \times 10^{-2}\text{-m}$ .

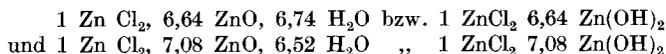
#### Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung wurde bei zwei etwas verschieden hergestellten Präparaten durch Analyse ermittelt. Bei Präparat I wurden  $100 \text{ cm}^3$  0,1-m.  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung mit 60 % der äquivalenten Laugenmenge versetzt, bei Präparat II mit 80 %. Beide Fällungen wurden 5 Monate in Jenaerglaskolben unter der Mutterlauge altern gelassen. Nach dem Isolieren wurden sie mit Wasser und Aceton ausgewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse ergab die folgende Zusammensetzung:

Präp. I	Zn 62,7	Cl 8,9%
II	„ 63,7	„ 8,5%

Dies führt zu den Bruttoformeln:



Das bei kleinerer Konzentration gebildete Präparat scheint einen etwas höheren Zinkoxydgehalt zu besitzen.

#### 4. Struktur.

Hydroxychlorid III gibt ein *Röntgen*-Diagramm, das demjenigen von Hydroxychlorid II ähnlich ist (Fig. 1a und b). Es lässt sich, wie aus Fig. 1 ersichtlich, vollständig hexagonal indizieren. Für die Grösse der Elementarzelle findet man  $a = 6,30 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,77 \text{ \AA}$ , während die Elementarzelle von Hydroxychlorid II die folgenden Di-

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. **16**, 1002 (1933).

<sup>2)</sup> Feitknecht und Fischer, Helv. **18**, 55 (1935).

mensionen besitzt<sup>1)</sup>: a = 6,34, c = 23,6, also ein ungefähr gleiches a, aber ein rund dreimal so grosses c besitzt.

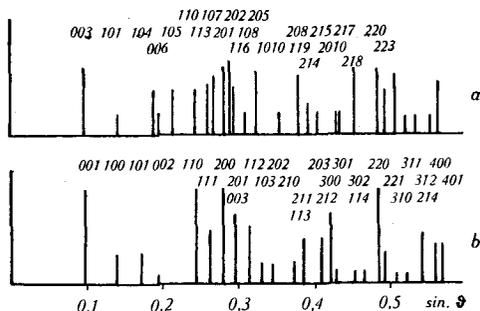
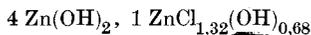


Fig. 1.

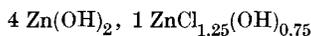
a) Hydroxychlorid II    b) Hydroxychlorid III.

Für die Dichte von Präparat I wurde 2,94 gefunden. Daraus findet man für das Volumen von einem Formelgewicht  $\text{ZnCl}_2$ , 6,6  $\text{Zn(OH)}_2$  444 Å<sup>3</sup>, während das Volumen der Elementarzelle 267 Å<sup>3</sup> beträgt. In der Elementarzelle wären demnach 4,6 Zinkatome enthalten. Die oben angegebene Dichte dürfte, da sie an einem dispersen Präparat bestimmt wurde, etwas zu klein, der Wert für die Zahl der Zinkatome ebenfalls zu niedrig sein. Aus Analogie zum Hydroxychlorid II erscheint es wahrscheinlicher, dass in der Elementarzelle 5 Zinkatome enthalten sind. Werden sie in der gleichen Weise auf Haupt- und Zwischenschichten verteilt, wie dies für Hydroxychlorid II und andere Hydroxyhalogenide vorgeschlagen wurde, so ergibt sich für Hydroxychlorid III die folgende Formel:



Nach dieser Formel erhält man für die röntgenographische Dichte von Präparat I den Wert 3,22, der mit dem experimentell gefundenen verträglich ist.

Bei Präparat II scheint ein weiterer Teil der Chlorionen der Zwischenschicht durch Hydroxylionen ersetzt zu sein, für dieses lautet die Formel:



Für eine vollständige Strukturbestimmung erscheinen die vorliegenden Versuchsdaten nicht genügend.

Bern, Chem. Inst. der Universität, Anorg. Abt.

<sup>1)</sup> Feilcke und Lotmar, Z. Kryst. [A] 91, 136 (1935).