

## 147. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XI.

### Die Zinkhydroxybromide III und IV

von W. Feitknecht und H. Weidmann.

(29. VI. 43.)

#### 1. Einleitung.

Eine frühere Untersuchung<sup>1)</sup> hatte ergeben, dass sich aus oxydhaltiger, konzentrierter Zinkbromidlösung die Verbindung  $\text{ZnBr}_2$ , 1  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$  (Hydroxybromid I) ausscheidet, die bis zu einer Konzentration von 7-m. beständig ist. In verdünnteren Lösungen bildet sich die Verbindung  $\text{ZnBr}_2$ , 4  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Hydroxybromid II); ihre untere Beständigkeitsgrenze wurde seinerzeit zu 0,117-m. ermittelt. Spätere Versuche ergaben, dass neben diesen noch zwei weitere wohldefinierte Verbindungen mit charakteristischem Röntgen-diagramm existieren, die als Hydroxybromide III und IV zu bezeichnen sind<sup>2)</sup>. Ein weiteres Produkt, das bei dieser Untersuchung erhalten wurde, ein sehr linienarmes Diagramm gab und als basisches Bromid III bezeichnet wurde, verdankt seine Bildung wahrscheinlich der Anwesenheit von Kohlensäure. Für Hydroxybromid IV wurde ferner nachgewiesen, dass es isomorph ist mit dem grünen Hydroxychlorid und -bromid des Kobalts<sup>3)</sup>. Diese beiden neuen Hydroxybromide sind kürzlich näher untersucht worden.

#### 2. Hydroxybromid III.

a) Bildung: Hydroxybromid III bildet sich, wenn oxydhaltige, hochkonzentrierte Zinkbromidlösungen nur wenig verdünnt werden als erste instabile Verbindung, die sich nachträglich in das bei dieser Konzentration stabile Hydroxybromid II umwandelt. Bei stärkerer Verdünnung weniger konzentrierter Bromidlösungen entsteht zuerst ein sehr voluminöses Produkt, das ein unvollkommen ausgebildetes Gitter besitzt und dem  $\alpha$ -Zinkhydroxyd sehr nahesteht; beim Altern geht dieses rasch in Hydroxybromid III über.

Hydroxybromid III entsteht auch bei der Umsetzung von aktivem, durch spontane Entwässerung von amorphem Zinkhydroxyd entstandenem Zinkoxyd in Zinkbromidlösungen mittlerer Konzentration (ungefähr 0,8—0,25-m.). Es bildet dann wohlausgebildete hexagonale Plättchen. Beim Fällen von Zinkbromidlösungen von

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

<sup>2)</sup> Feitknecht, Koll. Z. **28**, 184 (1934), diese Verbindungen sind dort als basisches Bromid II und IV bezeichnet.

<sup>3)</sup> Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] **91**, 136 (1935).

ungefähr 5- bis 1-m. bildet sich zuerst ein Niederschlag, der nur einen Teil der *Röntgen*-Interferenzen von Hydroxybromid III gibt und als Hydroxybromid IIIa bezeichnet werden soll (Fig. 1a). Dieses geht beim Altern unter einer Mutterlauge geeigneter Konzentration ebenfalls rasch in Hydroxybromid III über.

In dieser Weise hergestellt, bildet es einen dicht-flockigen weissen Bodenkörper ohne mikroskopisch auflösbare Teilchen, gibt aber *Röntgen*-Diagramme mit scharfen Linien (Fig. 1b).

Hydroxybromid III bildet sich auch bei der Korrosion von Zink in Zinkbromidlösung mittlerer Konzentration (zwischen ungefähr 0,8—0,2-m.), als krystalliner Überzug auf dem Metall.

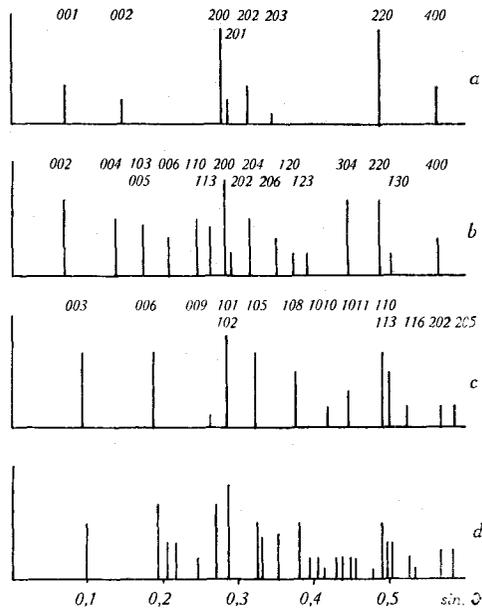


Fig. 1.

- a) Hydroxybromid IIIa    b) Hydroxybromid III    c) Hydroxybromid IV  
 d) Hydroxybromid II.

b) Beständigkeit: Das Beständigkeitsgebiet von Hydroxybromid III wurde wie in der vorhergehenden Arbeit durch Fällungsversuche mit Natronlauge festgelegt. Da die Ermittlung der genauen Gleichgewichtskonzentrationen recht langwierig ist, begnügten wir uns mit der ungefähren Abgrenzung des Stabilitätsgebietes. Aus der Konzentration der Zink- und Bromionen in den über den gealterten Bodenkörpern stehenden Lösungen berechneten wir nach den in der vorangehenden Arbeit verwendeten Formel die entsprechende Zinkionenkonzentration für reine Bromidlösungen. In der Tabelle 1 sind die massgebenden Daten zusammengestellt, unter Weglassung aller Ergebnisse, die zwischen den Grenzgebieten lagen.

Tabelle 1.

Beständigkeitsgrenzen der Hydroxybromide.

Natur des Bodenkörpers	berechnete Konz. ZnBr <sub>2</sub>
Hydroxybromid II	0,92-m.
„ III	0,86-m.
„ III u. IV	0,18-m.
„ IV	0,064-m.
Zinkoxyd	0,046-m.

Nach Tabelle 1 sind Hydroxybromid II und III bei einer Konzentration nebeneinander beständig, die zwischen 0,92-m. und 0,86-m. liegt. Die untere Beständigkeitsgrenze ist 0,18-m. Es ist dieser Wert aber nicht ganz sicher, weil die Bildung von Hydroxybromid IV stark gehemmt ist, aus diesem Grunde wurde III häufig auch nach längerer Alterung, z. T. neben IV auch bei niedrigerer Konzentration angetroffen.

c) Zusammensetzung: Um die Zusammensetzung zu ermitteln wurden zwei unter etwas verschiedenen Bedingungen hergestellte Präparate analysiert. Präparat I wurde erhalten durch Verdünnen einer oxydhaltigen hochkonzentrierten Zinkbromidlösung auf 0,55-m., Präparat II durch Verdünnen auf 0,4-m. In beiden Fällen wurden die Bodenkörper einen Monat unter der Mutterlauge altern gelassen und nach dem Isolieren im Hochvakuum bis zur Gleichgewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Präp. I	Zn 53,4	Br 25,3%	1 ZnBr <sub>2</sub> , 4,16 ZnO, 3,84 H <sub>2</sub> O
„ II	„ 52,6	„ 25,1%	1 ZnBr <sub>2</sub> , 4,13 ZnO, 4,25 H <sub>2</sub> O

Daraus ergibt sich für das Hydroxybromid III die Formel **ZnBr<sub>2</sub>, 4 Zn(OH)<sub>2</sub>**, also gleich wie für Hydroxybromid II. Die beiden Verbindungen stehen demnach im Verhältnis der Polymorphie. Es ist dies der erste näher untersuchte Fall von Polymorphie bei Hydroxysalzen. Es ist bemerkenswert, dass mit zunehmender Verdünnung der Zinkbromidlösung das Gitter von Hydroxybromid II unbeständig wird, dass aber die zunächst folgende stabile Verbindung wohl eine andere Struktur, aber die gleiche Zusammensetzung besitzt.

d) Struktur: In der Fig. 1 sind die *Röntgen*-Diagramme von Hydroxybromid III a und III zusammen mit demjenigen von II als Strichzeichnung wiedergegeben. Wie man sieht, bestehen recht beträchtliche Unterschiede, nur die Prismenreflexe von III und IIIa fallen mit denjenigen von II zusammen.

Es sei in diesem Zusammenhang nochmals kurz auf die Struktur von Hydroxybromid II eingegangen. Es wurde schon vor längerer

Zeit<sup>1)</sup> gezeigt, dass es ein ähnliches Diagramm gibt wie das Hydroxychlorid II (vgl. Fig. 1a mit Fig. 1a der vorhergehenden Arbeit). Das Diagramm lässt sich aber nicht wie dasjenige des Hydroxychlorids II vollständig indizieren<sup>2)</sup>. Nimmt man eine ungefähr gleich grosse Elementarzelle an wie beim Hydroxychlorid II, so lassen sich einige Reflexe nicht zuordnen, da die Krystalle offenbar niedriger symmetrisch und nur pseudo-hexagonal sind. Immerhin lassen sich die Gitterdimensionen des Hydroxychlorids entsprechenden Grössen ermitteln und man erhält  $a' = 6,30$ ,  $c' = 24,8$  Å.

Es ist wie bei diesem ein Doppelschichtengitter anzunehmen, bei dem der Abstand der Zinkionen in der Hauptschicht praktisch gleich, der Abstand der Schichten etwas grösser ist.

Das Diagramm von III liess sich vollständig hexagonal indizieren. Für die Gitterdimensionen erhält man die Werte:  $a = 6,32$  Å,  $c = 22,4$  Å.

Das Diagramm von IIIa hat wesentlich weniger Linien und lässt sich bei Annahme einer halb so grossen Zelle indizieren. Dabei ist der Reflex 001 unsicher, da er sehr nahe am Durchstichpunkt des Primärstrahles liegt. Auch bei dieser Indizierung treten fast nur Reflexe mit geraden Indices und hauptsächlich solche von Prismen auf. Die Gitterdimensionen sind  $a = 6,32$  Å,  $c = 10,6$  Å,  $c$  ist also etwas weniger als halb so gross wie das  $c$  des Hydroxybromids III.

$a$  ist demnach fast genau gleich wie das  $a$  von Hydroxychlorid II und  $a'$  von Hydroxychlorid II,  $c$  ist aber stark verschieden. Die Grösse von  $c$  lässt schliessen, dass auch in diesem Falle ein Doppelschichtengitter vorliegt, wobei  $c$  von IIIa dem Abstand zweier Hauptschichten entspricht, die Elementarzelle von III aber zwei Doppelschichten enthält. Zieht man vom  $c$  von IIIa den Wert für das  $c$  des hypothetischen Zinkhydroxyds vom C6-Typ  $= 4,65$  Å<sup>3)</sup> ab, so erhält man als Dicke der Zwischenschicht  $5,95$  Å, und in analoger Weise für III  $6,55$  Å. Diese Werte sind nun von der Grössenordnung des Schichtenabstandes beim Zinkbromid<sup>4)</sup>.

Dies führt zu der Annahme, dass bei Hydroxybromid IIIa und III Hydroxydschichten unterteilt sind von Schichten von Hydroxybromid, bei denen die Zinkionen ähnlich wie in den Hauptschichten zu beiden Seiten von Brom- bzw. Hydroxyionen bedeckt sind. Bei IIIa scheinen Brom- und Hydroxyionen statistisch verteilt zu sein. Wegen der Unbeständigkeit und hohen Dispersität dieses Produktes wurde davon abgesehen, die Zusammensetzung und Dichte zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. **16**, 427 (1933).

<sup>2)</sup> Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] **91**, 136 (1935).

<sup>3)</sup> Lotmar und Feitknecht, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936).

<sup>4)</sup> Die Struktur von Zinkbromid scheint noch nicht untersucht zu sein; nimmt man an, dass es mit Kobaltbromid isomorph ist, so ergibt sich ein Schichtenabstand von  $6,2-6,3$  Å.

Für Hydroxybromid III wurde eine Dichte von 3,64 gefunden, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich wie für Hydroxybromid II (3,660).

Das Volumen der Elementarzelle ergibt sich aus a und c zu  $775,3 \text{ \AA}^3$ , das Volumen eines Formelgewichtes  $4 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $1 \text{ ZnBr}_2$  aus der Dichte zu  $284 \text{ \AA}^3$ , d. h. das Formelgewicht ist in der Elementarzelle 2,73- oder rund  $2\frac{2}{3}$ mal enthalten. Diese ungerade Zahl kann daher rühren, dass die Elementarzelle in Wirklichkeit noch grösser ist oder dass die Atome zum Teil statistisch verteilt sind.

Man kommt zu einer Verteilung der Atome auf die Haupt- und Zwischenschichten auf Grund folgender Überlegung. Da die Elementarzelle 2 Doppelschichten enthält, kommen auf eine Doppelschicht  $1\frac{1}{3}$  Formelgewichte oder  $6\frac{2}{3}$  Zinkatome. Nimmt man an, dass die Hauptschicht lückenlos gebaut ist, so entfallen auf diese  $4 \text{ Zn(OH)}_2$  und für die Zwischenschicht ergeben sich dann  $2\frac{2}{3} \text{ ZnOHBr}$ , was durch die Formel  $4 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $2\frac{2}{3} \text{ ZnOHBr}$  oder  $3 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $2 \text{ ZnOHBr}$  wiedergegeben werden kann. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser Formulierung die Atomverhältnisse in der Haupt- und Zwischenschicht sehr einfache sind.

### 3. Hydroxybromid IV.

a) Bildung: Hydroxybromid IV bildet sich stets beim Altern von  $\alpha$ -Zinkhydroxyd in Zinkbromidlösung zwischen 0,18-m. und 0,05-m. Am bequemsten erhält man das  $\alpha$ -Hydroxyd durch unvollständige Fällung mittelkonzentrierter Zinkbromidlösung, oder durch Verdünnen von nicht zu konzentrierter oxydhaltiger Zinkbromidlösung. Verdünnt man hochkonzentrierte (ungefähr 8-m.) oxydhaltige Bromidlösungen, so bildet sich auch im Beständigkeitsgebiet von Hydroxybromid IV zuerst III und dieses wandelt sich nur äusserst langsam in das stabilere IV um. Hydroxybromid IV konnte nicht durch Umsetzung von aktivem Oxyd erhalten werden. Auch während eines Jahres wandelt sich Zinkoxyd in 0,2-m. und verdünnter Zinkbromidlösungen nicht um. Es wurde auch bei der Korrosion von Zink in verdünnter Zinkbromidlösung nie erhalten.

Das aus  $\alpha$ -Hydroxyd entstandene Hydroxybromid IV bildet stets einen weissflockigen voluminösen Bodenkörper ohne mikroskopisch auflösbare Teilchen. Es gibt aber ein Röntgen-Diagramm mit scharfen Linien.

b) Beständigkeit: Das Konzentrationsintervall, innerhalb dessen Hydroxybromid IV entsteht, kann der Tabelle 1 entnommen werden. Danach ist das Bildungsgebiet recht eng und erstreckt sich von 0,18-m. bis 0,05-m. Bei Korrosionsversuchen mit Zink in Zinkbromidlösungen dieser Konzentration wurde aber nicht Hydroxybromid IV, sondern  $\varepsilon$ -Zinkhydroxyd erhalten. Daraus ist zu schliessen, dass Hydroxybromid IV stets nur metastabil ist, und seine Bil-

dung nur aus Verbindungen mit ähnlichem Gitter, wie z. B.  $\alpha$ -Zinkhydroxyd oder einem anderen Hydroxybromid erfolgt.

c) **Zusammensetzung:** Das zur Analyse verwendete Präparat wurde hergestellt durch Fällen einer 0,25-m. Zinkbromidlösung mit 20% der äquivalenten Laugenmenge, so dass die überstehende Lösung noch ca. 0,1-m. an Zinkbromid war. Der Niederschlag wurde sechs Wochen unter der Mutterlauge altern gelassen und nach dem Isolieren im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

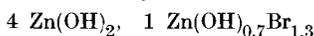
Die Analyse ergab folgende Werte:

Zn 57,09 Br 18,06%, d. h. 1 ZnBr<sub>2</sub>, 6,72 ZnO, 6,28 H<sub>2</sub>O.

Dies ergibt die Formel ZnBr<sub>2</sub>, 6,7 Zn(OH)<sub>2</sub>, d. h. eine nicht einfach stöchiometrische Zusammensetzung.

d) **Struktur:** Es wurde schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, dass dieses Zinkhydroxybromid isomorph ist mit den grünen Hydroxyhalogeniden des Kobalts<sup>1)</sup>. Das *Röntgen*-Diagramm lässt sich auf dasjenige von Hydroxybromid II zurückführen, indem von diesem eine grössere Zahl von Reflexen wegfallen (vgl. Fig. 1c und d). Es kann vollständig indiziert werden (vgl. Fig. 1e) und man erhält die folgenden Gitterdimensionen:  $a = 3,145 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,8 \text{ \AA}$ .

Für die Dichte erhielten wir den Wert 3,477; da die Verbindung hochdispers ist, dürfte dieser Wert etwas zu niedrig sein. Daraus ergibt sich nach den bekannten Formeln, dass in der Elementarzelle 3,85 Zinkatome enthalten sind, oder analog wie bei den grünen Hydroxysalzen des Kobalts rund 3,75. Wie bei diesen liegt demnach ein Doppelschichtengitter vor, bei dem die Elementarzelle in drei Schichten unterteilt ist, die rhomboëdrisch gegeneinander verschoben sind, und bei dem jede Hauptschicht pro Elementarzelle 1, die Zwischenschicht  $\frac{1}{4}$  Metallatom enthält. Dies führt zu der folgenden Konstitutionsformel für das Hydroxybromid IV:



Der Bromidgehalt der Zwischenschicht ist demnach grösser als bei den isomorphen Hydroxysalzen des Kobalts, dagegen ist der Halogenidgehalt der isomorphen Hydroxysalze des Nickels ungefähr der gleiche<sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> Feitknecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] **91**, 136 (1935), in dieser Arbeit als „basisches Zinkbromid III“ bezeichnet.

<sup>2)</sup> Feitknecht und Collet, Helv. **22**, 1427 und 1444 (1939).