

## 201. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle XIII<sup>1)</sup>

von W. Feitknecht.

### Die Hydroxyfluoride des Zinks

bearbeitet von H. Bucher.

(28. X. 43.)

#### Einleitung.

Als weiteres Beispiel der Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid und der gegenseitigen krystallochemischen Beeinflussung von Hydroxyl- und Fluorion bei einfachen Krystallverbindungen wurden die Hydroxyfluoride des Zinks untersucht. In diesem Falle begnügten wir uns mit deren Darstellung durch unvollständige Fällung von Zinkfluoridlösung mit Lauge und Alternlassen der Niederschläge.

Das zur Herstellung der Fluoridlösung benötigte Zinkfluorid stellten wir durch Umsetzen von Zinkcarbonat mit 40-proz. Flusssäurelösung in der Wärme her. Es scheidet sich dabei das Tetrahydrat aus<sup>2)</sup>. Die Löslichkeit des Zinkfluorids in Wasser beträgt 1,62 g im Liter<sup>2)</sup>. Wir stellten uns eine Lösung her, die ungefähr 0,1-m. war, die genaue Zusammensetzung wurde analytisch ermittelt und musste von Zeit zu Zeit nachkontrolliert werden, da sich infolge Hydrolyse langsam Hydroxyfluorid ausschied und so die Lösung verarmte.

Die Versuche wurden gleich ausgeführt wie beim Cadmium, auch die Analysen erfolgten nach den gleichen Methoden.

Das wasserfreie Zinkfluorid krystallisiert im Rutiltyp, das Zink hat also die Koordinationszahl 6. Zur Herstellung des wasserfreien Fluorids haben wir das Hydrat im Fluorwasserstoffstrom auf 300<sup>0</sup> erhitzt, da es ohne diesen direkt zu Oxyd hydrolysiert wird. Das *Röntgen*-Diagramm des wasserfreien Fluorids ist zum Vergleich in der Fig. 1 aufgetragen.

Gleich wie beim Cadmium haben wir auch beim Zink drei verschiedene Hydroxyfluoride erhalten und sie sollen wie dort von I—III numeriert werden. Zinkhydroxyfluorid I ist die bis zu sehr kleinen Konzentrationen stabile Verbindung. Hydroxyfluorid II ist nur in einem sehr engen Gebiet zu erhalten und III ist wahrscheinlich stets instabil.

<sup>1)</sup> Vgl. vorangehende Mitt. Helv. **26**, 2177 (1943).

<sup>2)</sup> *Kurtenacker, Finger und Hey, Z. anorg. Ch.* **211**, 83 (1933).

## II. Unvollständige Fällung von Zinkfluorid mit Lauge.

### 1. Die frischgefällten Niederschläge.

Beim Versetzen von Zinkfluorid mit Lauge entstehen voluminöse gallertige Niederschläge, die bis zu 60% Lauge bläulich, bei noch mehr Lauge gelblich durchscheinend sind. Sie sind grobflockig und setzen sich ziemlich rasch zu Boden. Zur nähern Charakterisierung wurde das sich nach 30 Minuten einstellende Endvolumen gemessen; die Ergebnisse sind in Fig. 2, 1 eingetragen. Wie man sieht, nimmt das Endvolumen bis zu einem Laugenzusatz von 50% stark zu infolge Vermehrung des Niederschlags, bleibt nachher fast konstant, um bei mehr als 100% infolge Alterung wieder etwas abzunehmen.

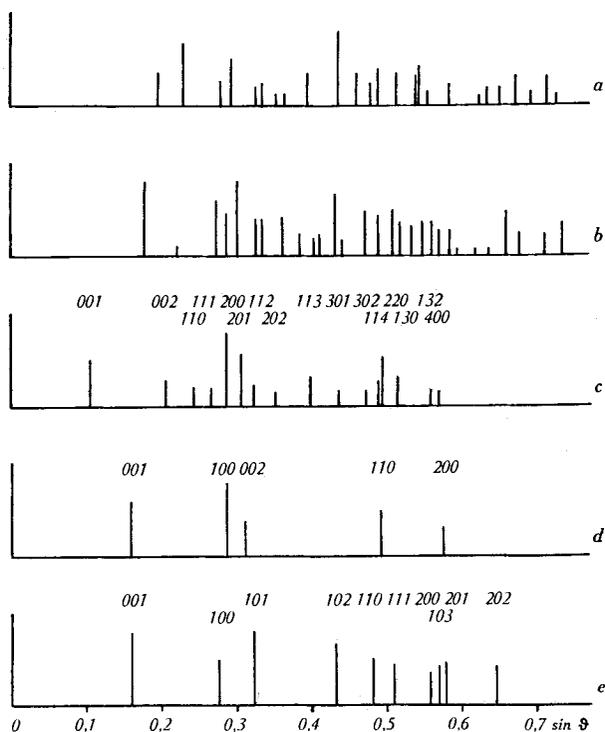


Fig. 1.

Röntgen-Diagramme von a)  $ZnF_2$ ; b) Hydroxyfluorid I; c) Hydroxyfluorid II; d) Hydroxyfluorid III; e) Diagramm des hypothet.  $Zn(OH)_2$  mit C6-Typ.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die frischgefällten Niederschläge abzentrifugiert, einmal mit Wasser, zweimal mit einer Mischung von Wasser und Aceton und zweimal mit Aceton gewaschen und in einem kohlendioxydfreien Luftstrom getrocknet. Bis zu einem Laugenzusatz von 60% entsteht das instabile Hydroxyfluorid III. Es gibt ein linienarmes Röntgen-Diagramm, das grosse

Ähnlichkeit besitzt mit demjenigen von  $\alpha$ -Zinkhydroxyd, aber noch zwei weitere als Basisreflexe 001 und 002 zu indizierende Linien aufweist (Fig. 1d).

Mit steigendem Laugenzusatz werden die Basisreflexe schwächer und bei 70 % sind sie verschwunden, dafür treten die diffusen Schwärzungen des amorphen Hydroxyds auf. Man erhält bei 70 % und 80 % Lauge Fällungen, die *Röntgen*-Diagramme geben, die gleich aussehen wie bei analog hergestellten Niederschlägen aus Zinkchloridlösung<sup>1)</sup>! Im Unterschied zu diesen verschwinden aber die dem  $\alpha$ -Hydroxyd entsprechenden Linien auch bei 120 % Lauge nicht vollständig.

## 2. Die gealterten Niederschläge.

Die Alterung der Niederschläge liess sich sehr schön an der Veränderung der Endvolumina verfolgen. Die Versuchsgläser wurden nach bestimmten Zeiten aufgeschüttelt und das Endvolumen nach einer halben Stunde ermittelt. Wie aus Kurve 2 der Fig. 2 zu ersehen, ist vor allem bei grösseren Laugenzusätzen die Alterung nach 2 Stunden schon weit fortgeschritten und ist nach 24 Stunden schon praktisch beendet, denn die Sedimentationshöhen veränderten sich bei noch längerem Verweilen der Niederschläge unter der Mutterlauge nur noch unwesentlich. Nach beendeter Alterung liessen sich auf Kurve 3 der Fig. 2 vier verschiedene Gebiete unterscheiden. Bis zu 50 % Laugenzusatz änderte sich das Endvolumen beim Altern nicht sehr stark und unregelmässig. Bei 60 % Lauge fand überhaupt keine Änderung statt, bei 70 % trat nur eine geringe Verminderung ein, und bei noch höheren Laugenzusätzen verkleinerte sich das Endvolumen sehr stark. Bei diesen Versuchsgläsern blieb die Lösung über dem Bodensatz längere Zeit trüb von feinteiligen suspendierten Anteilen.

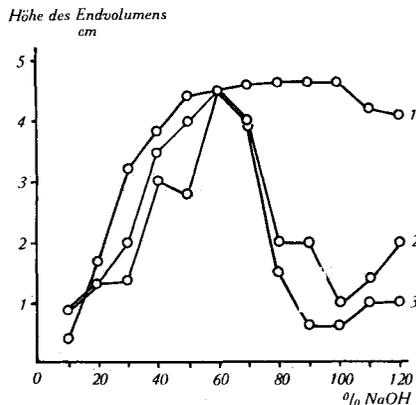


Fig. 2.

Endvolumenkurven, 1. frisch gefällt; 2. nach 2 Stunden; 3. nach 24 Stunden.

<sup>1)</sup> Vgl. Feitknecht und Weidmann, *Helv.* **26**, 1911 (1943), Fig. 2.

Röntgenographisch ergab sich, dass bis zu 50% Lauge der gealterte Bodenkörper aus Hydroxyfluorid I bestand (Fig. 1 b). Bei 60% gab der Niederschlag auch nach einem Monat ein Röntgen-Diagramm, das vollkommen gleich war, wie dasjenige des frischen Niederschlags. Unter der Lösung mit 70% Natronlauge ging der Niederschlag langsam im Laufe von ungefähr einem Monat in Hydroxyfluorid II (Fig. 1c) über. Bei 80% und noch mehr Lauge bestand der gealterte Bodenkörper aus hochdisperssem und fehlgeordnetem Zinkoxyd.

### 3. $p_H$ -Messungen.

Das  $p_H$ , das sich über den frischen und den gealterten Niederschlägen einstellte, wurde nach der Abtrennung in einem Keilkolorimeter ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Wie man sieht, erreicht das  $p_H$  über den frischen Niederschlägen bei 20% Lauge einen Wert von 6,5, steigt dann langsam an bis zum Neutralpunkt, dann verflacht sich die Kurve, um bei mehr als 60% steil anzusteigen und bei 80% nochmals einen ausgeprägten Knick zu zeigen. Der Steilanstieg bei 60% Lauge fällt zusammen mit dem Übergang von Hydroxyfluorid III in Zinkhydroxyd und lässt erkennen, dass bei 60% Lauge die Fällung der Zinkionen praktisch vollständig ist. Im folgenden flacheren Kurvenstück tauscht der Niederschlag mit steigendem Laugenzusatz Fluor- gegen Hydroxylionen aus.

In den gealterten Mischungen wurde das  $p_H$  nur bis ins Gebiet, in dem Zinkoxyd gebildet wird, verfolgt. Aus der Kurve der Fig. 3 folgt, dass bei der Umwandlung von Hydroxyfluorid III in I das  $p_H$  um rund 0,4 sinkt. Bei 60% Lauge, wo keine strukturellen Veränderungen eintraten und bei der Umwandlung in Hydroxyfluorid II wurde keine Änderung des  $p_H$  beobachtet. Dagegen bedingte die Bildung von Oxyd eine starke Herabsetzung des  $p_H$ .

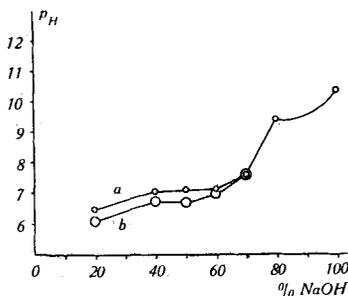


Fig. 3.

$p_H$ -Kurven, a) frisch gefällt; b) gealtert.

Für Hydroxyfluorid I, das, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die Zusammensetzung  $ZnOHF$  hat, wurde aus dem  $p_H$  der Lösung, der Zusammensetzung der Ausgangslösungen und dem

Mischungsverhältnis, das Löslichkeitsprodukt berechnet. Es ergab sich ein Wert von rund  $5 \times 10^{-11}$ . Die Stabilitätsverhältnisse liegen sehr ähnlich wie bei den Hydroxyfluoriden des Cadmiums, d. h. Hydroxyfluorid I ist bis zu kleinen Zinkionenkonzentrationen beständig.

Zwischen dem Stabilitätsgebiet von I und II liegt eine Zone, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form so klein ist, dass nur diese beobachtet wurde. Infolge des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes von Zinkoxyd<sup>1)</sup> von  $1,6 \times 10^{-17}$  wandelt sich Hydroxyfluorid II schon bei niedrigerem  $p_H$  um, als Cadmiumhydroxyfluorid II.

### III. Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung einiger unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Präparate wurde analytisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1.**  
Zusammensetzung der Zinkhydroxyfluoride.

Präp. Nr.	% NaOH	Art der Bildung	Hydroxyfluorid	% Zn	% F	% OH	stöchiometrische Zusammensetzung
74	—	Hydrolyse von $ZnF_2$ durch Wasser	I	62,5	18,15	16,25	$ZnF_2 \cdot 1 Zn(OH)_2$
84,2	20	sofort isoliert	I	60,8	17,1	17,3	$ZnF_2 \cdot 1,12 Zn(OH)_2$
84,4 II	40	14 Tage alt	I	63,7	16,0	18,7	$ZnF_2 \cdot 1,31 Zn(OH)_2$
84,5	~50	2 Tage alt	I	64,5	10,0	24,6	$ZnF_2 \cdot 2,75 Zn(OH)_2$
84,4, I	40	rasch gefällt sofort isoliert	I + III	64,4	12,3	22,4	$ZnF_2 \cdot 2,03 Zn(OH)_2$
84,6 II	60	17 Tage alt	III fehlgeord.	62,7	8,07	25,4	$ZnF_2 \cdot 3,5 Zn(OH)_2$

Von Hydroxyfluorid I stand ein Präparat zur Verfügung, das beim Auflösen von neutralem Fluorid durch Hydrolyse entstanden war. Nebstdem wurden 3 Präparate analysiert, die mit verschiedenen Mengen Lauge gefällt worden waren. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzen die durch Hydrolyse mit Wasser und durch eine kleine Laugenmenge erhaltenen Präparate die Zusammensetzung  $1 ZnF_2 \cdot 1 Zn(OH)_2$  oder  $ZnOHF$ . Durch Fällen mit einer grösseren Laugenmenge hergestellte Präparate haben einen höheren Hydroxydgehalt, der bis  $2,75 Zn(OH)_2$  auf  $1 ZnF_2$  betragen kann. Dabei unterscheidet sich das Röntgen-Diagramm dieses Präparates nur durch einen kleinen Unterschied in der Intensität weniger Linien von denjenigen der Zusammensetzung  $ZnOHF$ . Wir folgern also, dass die Normalzusammensetzung von Zinkhydroxyfluorid I  $ZnOHF$  ist, dass aber ein beträchtlicher Teil der Fluorionen durch Hydroxyionen ersetzt wird, wenn in

<sup>1)</sup> Feitknecht, Helv. 16, 1302 (1933).

der überstehenden Lösung die Fluorionenkonzentration ab- und die Hydroxylionenkonzentration zunimmt. Durch dieses Verhalten wird der flache Teil der  $p_H$ -Kurve der Fig. 3, b bei 40 und 50 % Lauge verständlich.

Von Hydroxyfluorid II erhielten wir nicht genügend Material zu einer Analyse. Aus der Zusammensetzung von Präparat 84,6 II und aus der Analogie der Struktur zu derjenigen von Hydroxychlorid II schliessen wir, dass ihm sehr wahrscheinlich die Formel  $ZnF_2, 4 Zn(OH)_2$  zukommt.

Bei kleinem Laugenzusatz wandelt sich Hydroxyfluorid III so rasch um, dass es nicht gelingt, eine grössere Menge zu isolieren. Präparat 84,4 I war nach 40 % Laugenzusatz möglichst rasch isoliert worden und erwies sich als ein Gemisch von I und III. Aus seiner Zusammensetzung (vgl. Tab. 1) folgt, dass im Hydroxyfluorid III auf 1  $ZnF_2$  mehr als 2  $Zn(OH)_2$  kommen. Präparat 84,6 II, dessen *Röntgen*-Diagramm auf eine etwas weitergehende Fehlordnung schliessen liess, hatte die Zusammensetzung  $ZnF_2 \cdot 3,5 Zn(OH)_2$ . Hydroxyfluorid III ist sicher nicht konstant zusammengesetzt; mit abnehmendem Fluoridgehalt nimmt aber die Fehlordnung stark zu.

#### IV. Eigenschaften und Konstitution der Zinkhydroxyfluoride.

##### 1. Hydroxyfluorid I.

Es wurden keine genügend grobkristallinen Präparate erhalten, die eine genauere kristallographische Charakterisierung von Hydroxyfluorid I gestattet hätten. Meistens trat es hochdispers auf, gelegentlich in fein nadeliger Ausbildung.

Die thermische Zersetzung erfolgt weniger leicht als die von Zinkhydroxyd; so lässt es sich ohne Zersetzung auf  $120^\circ$  erhitzen. Bei höherer Temperatur, z. B.  $240^\circ$ , geht es aber ziemlich rasch in Zinkoxyd und Fluorwasserstoff über.

Die Dichte wurde pyknometrisch ermittelt und ein Wert von 3,80 gefunden.

Das linienreiche *Röntgen*-Diagramm liess sich nicht indizieren, doch lässt es den Schluss zu, dass sehr wahrscheinlich nicht eine Schicht-, sondern eine Gitterstruktur (G-Struktur nach *Niggli*), vorliegt. Trägt man in dem Volumendiagramm  $ZnF_2/Zn(OH)_2$  (Fig. 4) das Volumen von einem Formelgewicht  $ZnOHF$  ein, so liegt es etwas über der Verbindungsgeraden des Volumens von  $ZnF_2$  und rhombischen  $Zn(OH)_2$  mit der Koordinationszahl 4. Möglicherweise ist demnach auch in diesem Hydroxyfluorid das Zink vierfach koordiniert.

##### 2. Hydroxyfluorid II.

Hydroxyfluorid II wurde nur in Form eines hochdispersen voluminösen Niederschlags erhalten. Es gab ein *Röntgen*-Diagramm

mit schwach verbreiterten Linien; davon waren nur wenige intensiv, die meisten nur schwach (vgl. Fig. 1c). Es besteht grosse Ähnlichkeit zu den Diagrammen der Hydroxychloride des Zinks. Bei Annahme hexagonaler Struktur gelingt es, das Diagramm mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven zu indizieren. Die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 6,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2 \text{ \AA}$ . Die Elementarzelle ist also etwas kleiner als beim Hydroxychlorid III. Es scheint demnach ein Doppelschichtengitter vorzuliegen, mit Hauptschichten aus Hydroxyd und Zwischenschichten aus Fluorid. In Analogie zu den Chloriden lässt sich die Konstitutionsformel schreiben:  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnF}_2$ . Der Abstand der Schichten ist um  $0,7 \text{ \AA}$  kleiner als beim Hydroxychlorid, was in Übereinstimmung mit dem um  $0,96 \text{ \AA}$  kleineren Durchmesser des Fluorions ist.

Die Dichte wurde nicht direkt bestimmt; das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Zn}(\text{OH})_{1,6}\text{F}_{0,4}$  lässt sich aber aus den Dimensionen der Elementarzelle berechnen und man findet dafür  $50,0$ . Ähnlich wie bei den übrigen Hydroxysalzen mit Doppelschichtengitter ist dieser Wert verhältnismässig gross und liegt beträchtlich über der Verbindungslinie zwischen dem Volumen von  $\text{ZnF}_2$  und demjenigen des hypothetischen  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  mit C6-Struktur<sup>1)</sup>, also sechsfach koordiniertem Zink, aber ungefähr auf derjenigen zwischen  $\text{ZnF}_2$  und  $\alpha$ , sowie rhombischem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (vgl. Fig. 4).

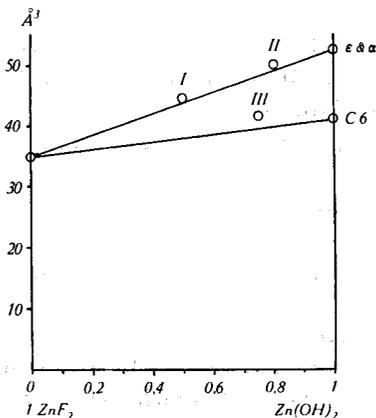


Fig. 4.  
Volumina der Formelgewichte.

### 3. Hydroxyfluorid III.

Das instabile Hydroxyfluorid III gibt ein *Röntgen*-Diagramm mit wenigen etwas verbreiterten Linien. Ein Vergleich mit dem Diagramm des hypothetischen Zinkhydroxyds mit C6-Struktur (vgl. Fig. 1)

<sup>1)</sup> *Feilkecht und Lotmar, Z. Kryst. [A] 93, 368 (1936).*

ergibt, dass es diesem entspricht, mit dem Unterschied, dass sämtliche Pyramidenreflexe fehlen. Daraus folgt, dass Hydroxyfluorid III im C 6-Typ kristallisiert, also ein Einfachschichtengitter besitzt, aber stark fehlgeordnet ist, derart, dass die Schichten parallel gegeneinander verschoben sind<sup>1)</sup>. Die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 3,10 \text{ \AA}$  und  $c = 5,00 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,63$ . Das Achsenverhältnis entspricht demnach ziemlich genau demjenigen bei dichtester Kugelpackung der Anionen. Vergleicht man diese Dimensionen mit den für das Zinkhydroxyd mit C6-Typ berechneten, nämlich  $a = 3,19$  und  $c = 4,65$ , so fällt auf, dass  $a$  etwas kleiner,  $c$  aber beträchtlich grösser ist.

Das Volumen eines Formelgewichtes  $\text{Zn}(\text{OH})_{1,5}\text{F}_{0,5}$  ist kleiner als bei den übrigen Hydroxyfluoriden, nämlich  $41,6 \text{ \AA}^3$  und liegt nur wenig über der Verbindungslinie der Volumina von  $\text{ZnF}_2$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  vom C6-Typ.

Es ist interessant, dass die beim reinen Zinkhydroxyd nicht existierende C6-Struktur durch Ersatz eines Teiles der OH-Ionen durch Fluorionen realisierbar wird. Allerdings ist sie auch in diesem Fall instabil und stark fehlgeordnet. Zinkhydroxyfluorid III ist isotyp mit Hydroxychloriden von Nickel, Magnesium und Cadmium, die ebenfalls nicht ganz konstant zusammengesetzt sind, denen aber auch die Idealformel  $\text{Me}(\text{OH})_{1,5}\text{X}_{0,5}$  zukommt.

Auf Grund der Struktur von Hydroxyfluorid III lassen sich die Veränderungen der frischgefällten Niederschläge bei Zufügen weiterer Laugenmengen deuten. Der Austausch weiterer Fluorionen durch Hydroxylionen bedingt eine Erhöhung der Fehlordnung, indem nun auch der Abstand der Schichten inkonstant wird. Es entsteht so Hydroxyfluorid IIIa, das die gleichen Interferenzen zeigt, wie  $\alpha$ -Zinkhydroxyd. Auf Grund der Genese folgt aber, dass das aus dem Fluorid entstandene Produkt nicht die gleiche Konstitution hat, wie  $\alpha$ -Zinkhydroxyd, da dieses eine Doppelschichtenstruktur besitzt, Hydroxyfluorid IIIa aber eine Einfachschichtenstruktur. Dies macht verständlich, dass es eine wesentlich höhere Hydroxylionenkonzentration zur vollständigen Umwandlung in amorphes Hydroxyd benötigt als  $\alpha$ -Zinkhydroxyd.

## V. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Bildung der Hydroxyfluoride des Zink bei der Fällung von Zinkfluoridlösung mit Natronlauge und Alternlassen der Niederschläge untersucht. Dabei wurden auch die  $p_{\text{H}}$ -Kurven aufgenommen. Es konnten drei verschiedene Hydroxyfluoride hergestellt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940).

2. Hydroxyfluorid I besitzt die Zusammensetzung  $\text{ZnOHF}$ , doch kann ein Teil der Fluorionen durch Hydroxylionen ersetzt werden. Es ist bis zu sehr kleinen Zinkionenkonzentrationen beständig und besitzt eine Gitterstruktur, bei der das Zinkion wahrscheinlich vierfach koordiniert ist.

3. Hydroxyfluorid II hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $4 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{ZnF}_2$ , es ist nur in einem sehr engen Konzentrationsintervall in sehr verdünnter Zinkfluoridlösung beständig. Es besitzt ein Doppelschichtengitter wie das entsprechend zusammengesetzte Hydroxychlorid.

4. Hydroxyfluorid III entsteht als erstes Fällungsprodukt beim Versetzen von Zinkfluoridlösung mit Lauge und ist wahrscheinlich stets instabil. Es krystallisiert im C 6-Typ, doch tritt es stets nur stark fehlgeordnet auf, derart, dass die Schichten parallel verschoben sind. Es besitzt die Idealzusammensetzung  $\text{Zn}(\text{OH})_{1,5}\text{F}_{0,5}$ , doch sind ein Teil der Fluorionen durch Hydroxylionen ersetzbar, was allerdings mit einer Erhöhung der Fehlordnung verbunden ist.

5. Die räumlichen Änderungen bei der Verbindungsbildung zwischen Hydroxyd und Fluorid wurden graphisch wiedergegeben.

6. Ein Vergleich der Hydroxyfluoride von Cadmium und Zink ergibt, dass in beiden Fällen die fluoridreichen Verbindungen eine Gitterstruktur besitzen. Die hydroxydreiche stabile Verbindung hat im Fall des Cadmiums ein Einfach-, im Fall des Zinks ein Doppelschichtengitter, was den Verhältnissen bei den Hydroxychloriden entspricht. Die Struktur der instabilen Hydroxyfluoride lässt sich in beiden Fällen auf eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen zurückführen; die Cadmiumionen sind aber darin statistisch über die Plätze mit 6-Koordination verteilt, indem nur die Hälfte davon besetzt sind; die Zinkionen sind so angeordnet, dass von diesen Plätzen abwechselnd die eine Schicht besetzt ist, die nächste nicht. Für diesen Unterschied ist neben dem kleinern Durchmesser vor allem die stärker deformierende Wirkung des Zinkions verantwortlich.

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