

218. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle

von W. Feitknecht.

XIV. Die Hydroxychloride des Kupfers¹⁾

bearbeitet von K. Maget.

(20. VI. 49.)

1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit unseren systematischen Untersuchungen der basischen Salze haben wir auch das Studium der Hydroxychloride des Kupfers aufgenommen. Die bis dahin untersuchten basischen Salze entsprachen Metallen, deren Hydroxyde im C 6-Typ kristallisieren und es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass sich bei den meisten von ihnen deren Struktur auf diejenige des Hydroxydes, wenn auch in verschiedener Weise, zurückführen lässt²⁾.

Das Kupferhydroxyd hat einen anderen Bau und zwar, nach der extrem nadeligen Form seiner Kryställchen zu schliessen, sehr wahrscheinlich eine Kettenstruktur³⁾ wie das Chlorid⁴⁾ und Bromid⁵⁾. Es dürfte dies weniger auf die Grösse des Kupferions zurückzuführen sein, dessen Radius nur unwesentlich kleiner als derjenige des Nickelions ist, als auf die Elektronenkonfiguration. Es schien deshalb von besonderem Interesse, festzustellen, in wie weit trotzdem die Strukturen der basischen Kupfersalze mit denjenigen der basischen Salze der übrigen zweiwertigen Metalle mit einem Ionenradius von ungefähr 1 Å analog sind. Für das basische Kupferbromid hat *F. Aebi* kürzlich einen solchen Zusammenhang mit der C 6-Struktur nachgewiesen⁶⁾.

In der älteren Literatur sind zahlreiche natürlich vorkommende und künstlich hergestellte basische Kupferchloride beschrieben worden⁷⁾. Für deren Zusammensetzungen sind Werte angegeben worden, die zwischen $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 und $8 \text{ Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 schwanken. In neuerer Zeit waren die basischen Kupferchloride verschiedentlich Objekt chemisch-analytischer Untersuchungen und von Gleichgewichtsstudien. *Britton*⁸⁾, *Hopkins* und *Beebe*⁹⁾ und *Näsänen*¹⁰⁾ zeigten übereinstimmend, dass bei der Titration von ver-

1) 28. Mitteilung über Hydroxysalze der zweiwertigen Metalle. Vgl. 27. Mitteilung, *Helv.* **28**, 1454 (1945).

2) Vgl. z. B. *Feitknecht*, *Koll. Z.* **92**, 257 (1940).

3) *Feitknecht*, *Maget* und *Tobler*, *Chim.* **2**, 122 (1948).

4) *Wells*, *Soc.* **1947**, 1670.

5) *Helmholz*, *Am. Soc.* **69**, 886 (1947).

6) *Aebi*, *Helv.* **31**, 369 (1948).

7) Vgl. Zusammenstellung in *Gmelin-Kraut*, 7. Aufl., Bd. V, 913 (1909).

8) *Britton*, *Soc.* **127**, 2152 (1925).

9) *Hopkins* und *Beebe*, *J. Phys. Chem.* **34**, 570 (1930).

10) *Näsänen*, *Ann. acad. sci. Fenn. ser. A.* **59**, Nr. 7 (1942).

dünnten Kupferchloridlösungen mit Natronlauge als erster Niederschlag eine Verbindung der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ ausfällt. *Näsänen*¹⁾ glaubte bei der Titration von CuCl_2 -KCl-Mischlösungen mit Natronlauge ein basisches Kupferchlorid der Zusammensetzung $2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ festgestellt zu haben. *Brasseur* und *Toussaint*²⁾ haben kürzlich die Struktur des Atacamits, des natürlich vorkommenden Kupferhydroxychlorids der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$, aufgeklärt. Wir werden später auf diese Strukturbestimmung zurückkommen. Auf Grund des *Debye-Scherrer*-Diagrammes schloss *Hubbell*³⁾, dass bei der Reaktion von metallischem Kupfer mit Magnesiumchloridlösungen Atacamit entstehe. In der Korrosionsliteratur wird öfters darauf hingewiesen, dass sich dieser bei der Korrosion von Kupfer oder Kupferlegierungen in Natriumchloridlösungen oder Meerwasser bilde.

Bei unseren früheren Untersuchungen über basische Salze wurde gefunden, dass verschiedene Darstellungsmethoden verschiedene Verbindungen liefern können. Es wurden deshalb Präparate nach den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt und röntgenographisch und zum Teil auch elektronenmikroskopisch identifiziert. Von einer Reihe als einheitlich befundenen Präparaten wurden chemische Analysen ausgeführt. Auf Grund der *Debye-Scherrer*-Diagramme und auf Grund bekannter Strukturen von basischen Salzen liessen sich Strukturprinzipien festlegen.

Es konnte festgestellt werden, dass nur die folgenden basischen Kupferchloride existieren:

1. Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ oder $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, Kupferhydroxychlorid I;
2. Vier Verbindungen bzw. Modifikationen der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ oder $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Kupferhydroxychloride $\text{II}\alpha$ — $\text{II}\delta$, dabei soll wie üblich die instabilste mit $\text{II}\alpha$, die stabilste, d. h. der natürliche Atacamit, mit $\text{II}\delta$ bezeichnet werden.

Anders lautende Angaben der Literatur sind offenbar darauf zurückzuführen, dass uneinheitliche Produkte analysiert wurden.

2. Bildung, Zusammensetzung und Morphologie der basischen Kupferchloride.

a) Hydroxychlorid I.

Diese Verbindung erhielt *Rousseau*¹⁾ durch Umsatz von festem $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ mit Magnesit oder Marmor im Bombenrohr bei 250°C . Er gibt an, dass sie nur gebildet wird, wenn der Wassergehalt der Ausgangsmischung kleiner als $6\text{H}_2\text{O}$ auf 1CuCl_2 ist, andernfalls bildet sich $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$. Wir konnten diese Angaben bestätigen. $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ wurde von uns auch beim Erhitzen von $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ mit Kupferoxyd im Bombenrohr erhalten.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung haben wir 1g CuO mit $10\text{g CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ 45 Stunden im Bombenrohr auf 270°C erhitzt. Die Analyse ergab das folgende Resultat: $\text{Cu } 54,6\%$, $\text{Cl } 30,4\%$, was ziemlich genau der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ entspricht (theoretisch: $\text{Cu } 54,8\%$, $\text{Cl } 30,5\%$).

¹⁾ *Näsänen*, Ann. acad. sci. Fen. ser. A. **59**, Nr. 7 (1942).

²⁾ *Brasseur* und *Toussaint*, Bull. Acad. roy. sci. de Liège, **1942**, 555.

³⁾ *Hubbell*, Am. Soc. **59**, 215 (1937).

$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ bildet, wie schon *Rousseau* festgestellt hat, gelblich-grüne, sechseckige Tafeln mit rhombischer oder monokliner Symmetrie. Bei Verwendung von Kupferoxyd haben die stark verzwilligten und verwachsenen Kryställchen eine lineare Ausdehnung von ca. 0,1 mm, bei Verwendung von kleinen Marmorstückchen zur Hydrolyse werden die Tafeln einige Millimeter gross.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm ist linienreich (Fig. 1a) und lässt ebenso wie die Ausbildungsform auf ein Schichtengitter schliessen. Eine Strukturbestimmung dieser Verbindung wird gegenwärtig durchgeführt.

Durch Wasser wird die Verbindung, wie schon *Rousseau* festgestellt hat, zersetzt. Es bildet sich Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ nach der Gleichung: $3 \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{Cu}\cdot + 2 \text{Cl}'$. Die Reaktion erfolgt topochemisch; die Form der Krystalle der Ausgangsverbindung bleibt erhalten, die Krystalle werden aber langsam blaugrün und opak.

b) Kupferhydroxychlorid $\text{II}\alpha$.

Dieses sehr unbeständige Hydroxychlorid wurde zusammen mit etwas Hydroxychlorid $\text{II}\beta$ oder $\text{II}\gamma$ erhalten beim Versetzen von

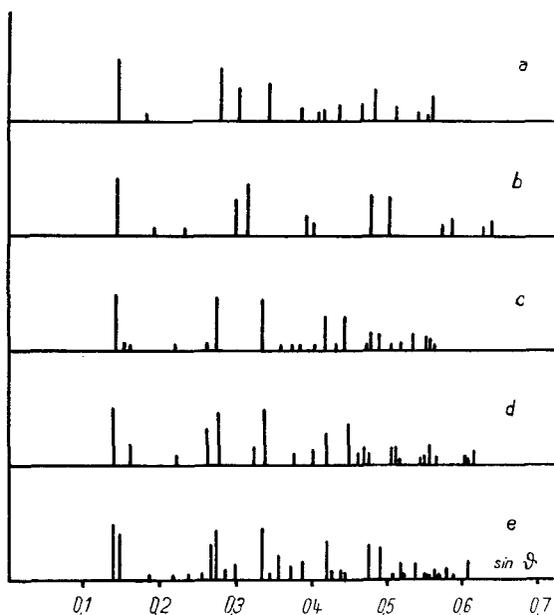


Fig. 1.

a) Kupferhydroxychlorid I,
b) Kupferhydroxychlorid $\text{II}\alpha$,
c) Kupferhydroxychlorid $\text{II}\beta$,

d) Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$,
e) Kupferhydroxychlorid $\text{II}\delta$.

1) *Rousseau*, C. r. **110**, 1262 (1890).

0,4-n. NaOH mit so viel Kupferchlorid, dass der Totalgehalt der Mischung an Natronlauge 50 bis 85 Äquivalente bezogen auf Kupferchlorid betrug. Es zeichnet sich durch ein charakteristisches *Debye-Scherrer*-Diagramm aus (Fig. 1b) und zeigt unter dem Elektronenmikroskop eine charakteristische, plättchenförmige Ausbildung (Fig. 2 und 3). Neuerdings ist es *Tobler* im hiesigen Institut gelungen, die Verbindung fast rein in der Weise herzustellen, dass verdünnte Kupferchloridlösung und Natronlauge langsam mit einem Geschwindigkeitsverhältnis von 4:3 unter starkem Rühren in Wasser einfließen gelassen wurden. Auch auf diese Weise hergestellt, wandelt es sich rasch in Hydroxychlorid II β , — bei Zugabe von 50 Äquivalenten NaOH —, oder in Hydroxychlorid II γ — bei Zugabe von 75% NaOH — um. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm lässt auf Isomorphie mit dem basischen Kupferbromid schliessen, dessen Struktur *F. Aebi* aufgeklärt hat. Die Zusammensetzung ist im Idealfall $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, doch ist möglicherweise ein Teil der Chlor- durch Hydroxylionen ersetzbar.

Die Untersuchung der Verbindung, vor allem die Frage der Zusammensetzung und der Strukturbeziehung zum basischen Kupferbromid, wird weiter verfolgt.

c) Hydroxychlorid II β .

Die Methoden, nach denen Hydroxychlorid II β erhalten wurden, und die Analysen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bildungsreaktionen und Zusammensetzung von basischem Kupferchlorid II β .

Vers. Nr.	Darstellung	% Cu	% Cl	% OH	% H ₂ O	Zusammensetzung
1	Versetzen von 20 cm ³ 0,4-m. NaOH mit 40 cm ³ 0,2-m. CuCl ₂ bei Zimmertemp. 5 Tage bei Zimmertemp. gealtert	58,7	16,4	23,5	1,4	Cu ₂ Cl _{1,00} (OH) _{3,00}
2	10 cm ³ 1-m. CuCl ₂ + 10 cm ³ 2-m. Harnstoff 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.	59,4	16,6	24,0	0,0	Cu ₂ Cl _{1,00} (OH) _{3,00}
3	20 cm ³ 0,5-m. CuCl ₂ + 80 cm ³ 1-m. Harnstoff 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.	59,5	16,6	23,9	0,0	Cu ₂ Cl _{1,00} (OH) _{3,00}
4	1,5 g Cu-Pulver + 250 cm ³ 0,25-m. CuCl ₂ + Sauerstoff 24 Stunden bei Zimmertemp.	59,6	16,5	23,9	0,0	Cu ₂ Cl _{1,00} (OH) _{3,00}
5	1,5 g Cu-Pulver + 250 cm ³ 0,125-m. CuCl ₂ + Sauerstoff 24 Stunden bei Zimmertemp.	59,5	16,6	23,9	0,0	Cu ₂ Cl _{1,00} (OH) _{3,00}

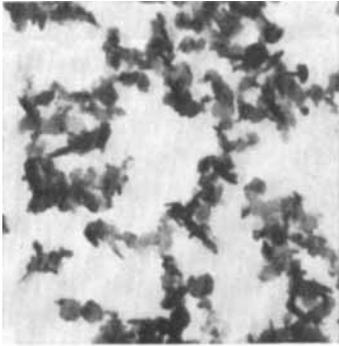


Fig. 2. × 14 000

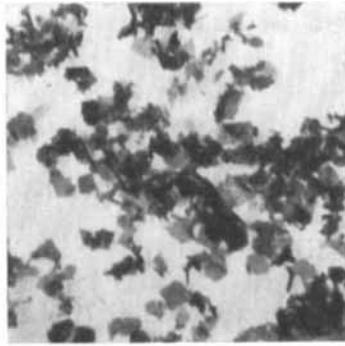


Fig. 3. × 14 000

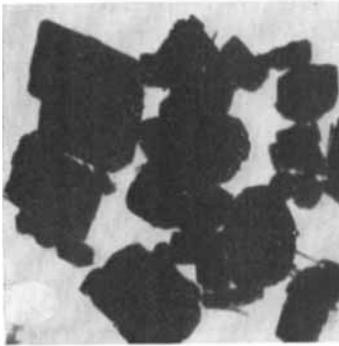


Fig. 4. × 14 000

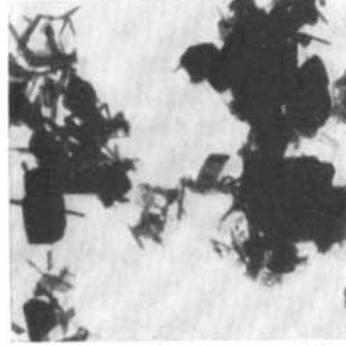


Fig. 5. × 14 000

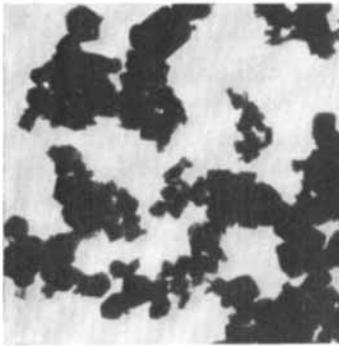


Fig. 6. × 14 000

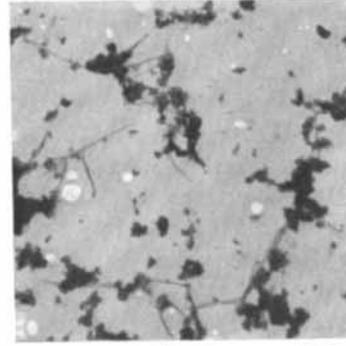


Fig. 7. × 14 000

Fig. 2: Kupferhydroxychlorid II α frisch gefällt.

Fig. 3: Kupferhydroxychlorid II α und etwas II γ nach 18 Stunden.

Fig. 4: Kupferhydroxychlorid II β aus II α , 50% Lauge.

Fig. 5: Kupferhydroxychlorid II γ , durch Fällung direkt entstanden. 5 Monate gealtert.

Fig. 6: Kupferhydroxychlorid II γ , durch Fällung, über II α . 72 Stunden gealtert, 75% Lauge.

Fig. 7: Kupferhydroxychlorid II γ und Kupferhydroxychlorid.

Aus den Versuchen folgt, dass sich das Hydroxychlorid $\text{II}\beta$ bei der Umwandlung von Hydroxychlorid $\text{II}\alpha$ unter verdünnter Kupferchloridlösung, ferner bei der Umsetzung von Kupfer mit Sauerstoff und verdünnten Kupferchloridlösungen bildet. Bemerkenswert ist, dass diese Modifikation auch bei der Hydrolyse von Kupferchloridlösungen mit Harnstoff bei erhöhter Temperatur entsteht. Die Zusammensetzung ist bei allen Präparaten genau $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Bei der Hydrolyse von Kupferchloridlösungen mit Harnstoff entstehen, wie schon *Labanukrom*¹⁾ festgestellt hat, bis zu ca. 0,3 mm grosse Körner von verzerrten, vielfach verzwilligten, oktaederförmigen Aggregaten. Die Grösse dieser Aggregationsformen ist einerseits von den absoluten Konzentrationen der angewandten Lösungen und andererseits vom Mengenverhältnis Kupferchlorid zu Harnstoff abhängig. Die Reaktion von metallischem Kupfer mit verdünnten Kupferchloridlösungen bei Sauerstoffzutritt liefert bei Zimmertemperatur ein hellgrünblaues, körniges Pulver. Die Einzelteilchen sind bei tausendfacher Vergrösserung erkennbar und zeigen die gleichen Formen, wie die nach der Harnstoffmethode erzeugten Krystallindividuen. Stellt man das basische Kupferchlorid $\text{II}\beta$ durch Versetzen von Natronlauge mit Kupferchloridlösungen dar, so fällt es als feindisperses, hellblaues Pulver an. Bei elektronenmikroskopischer Beobachtung erkennt man die von rhombischen Flächen begrenzten Einzelteilchen, die lineare Dimensionen von 1μ und darunter aufweisen (Fig. 4).

d) Hydroxychlorid $\text{II}\gamma$.

Die Vorgänge, bei denen Hydroxychlorid $\text{II}\gamma$ entsteht und die Analysen, soweit solche vorliegen, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ erhielten wir ferner beim Versetzen verdünnter Kupferchloridlösungen mit NaOH und, wie bereits erwähnt, bei der Hydrolyse von Kupferhydroxychlorid I. Nach der röntgenographischen Analyse von Präparaten, die aus Untersuchungen von Dr. *Bengough* und Mitarbeitern stammen, entsteht Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ auch bei der Korrosion von Kupfer in NaCl -Lösungen²⁾. Aus den Versuchen von *K. Leu*³⁾ geht hervor, dass das Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ im weiteren bei der Korrosion von Kupfer in salzsauren Dämpfen gebildet wird.

Versuch 7 der Tabelle 2 zeigt, dass sich Kupferhydroxychlorid $\text{II}\beta$ bei erhöhter Temperatur in $\text{II}\gamma$ umwandelt. Wir schliessen daraus,

¹⁾ *Labanukrom*, Koll. Beih. **29**, 82 (1929).

²⁾ Die Präparate sind uns in zuvorkommender Weise von Hrn. *R. May*, Research Laboratories der Nonferrous Metal Research Association, London, zur Verfügung gestellt worden.

³⁾ *K. Leu*, Diss. Bern, 1948.

dass $\text{II}\gamma$ stabiler ist als $\text{II}\beta$. Im einzelnen lässt sich nicht angeben, welches die Voraussetzungen sind, dass von vorne herein das eine oder das andere gebildet wird. Bei der Entstehung des Kupferhydroxychlorides $\text{II}\beta$ nach der Harnstoffmethode dürfte eine besondere Wirkung des Harnstoffes von Bedeutung sein.

Tabelle 2.

Bildungsreaktionen und Zusammensetzung von basischem Kupferchlorid $\text{III}\gamma$.

Vers. Nr.	Darstellung	% Cu	% Cl	% OH	% H_2O	Zusammensetzung
5	30 cm ³ 1,0-m. CuCl_2 + 5 cm ³ 0,4-n. NaOH bei Zimmertemp. 3 Wochen unter Mutterlauge bei Zimmertemp. gealtert.	56,3	15,5	22,5	5,7	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{0,99}(\text{OH})_{3,01} \cdot 0,35 \text{H}_2\text{O}$
6	40 cm ³ 0,2-m. CuCl_2 + 20 cm ³ 0,4-n. NaOH bei Zimmertemp. 3 Wochen unter Mutterlauge bei Zimmertemp. gealtert.	58,2	16,3	23,4	2,1	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,02}(\text{OH})_{2,98} \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$
7	20 cm ³ 0,4-m. NaOH + 40 cm ³ 0,2-m. CuCl_2 bei 100°C. 30 Stunden bei 100°C unter Mutterlauge gealtert.	59,3	16,5	23,8	0,3	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,00}(\text{OH})_{3,00} \cdot 0,05 \text{H}_2\text{O}$
8	Cu -Pulver in 0,05-m. siedender CuCl_2 -Lösung + Sauerstoff. 41 Stunden.	59,5	16,6	23,9	0,0	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,00}(\text{OH})_{3,00}$
9	Cu -Pulver in 0,25-m. siedender CuCl_2 -Lösung + Sauerstoff. 26 Stunden.	59,5	16,6	23,9	0,0	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{1,00}(\text{OH})_{3,00}$
10	1,7 g Cu -Pulver + 100 cm ³ ca. 3,5-m. CuCl_2 + Luft-sauerstoff. 1,5 Jahre unter Mutterlauge bei Zimmertemp. gealtert.	56,5	15,5	22,8	5,2	$\text{Cu}_2\text{Cl}_{0,98}(\text{OH})_{3,02} \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$

Bei der Reaktion von metallischem Kupfer mit verdünnten, siedenden Kupferchloridlösungen entstehen Krystalle, die bei tausendfacher Vergrößerung die gleichen Formen zeigen, wie die auf gleiche Weise bei Zimmertemperatur hergestellten Krystalle des Kupferhydroxychlorides $\text{II}\beta$. Alle anderen Darstellungsmethoden liefern feindisperses Material, dessen Einzelteilchen erst im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden können. Auch in diesen Fällen werden vor allem Formen beobachtet, die von denjenigen des Hydroxychlorides $\text{II}\beta$ kaum zu unterscheiden sind. Daneben treten auch nadelige und stengelige Ausbildungsformen auf (Fig. 5 und 6). Es

spricht für das gute Krystallisationsvermögen dieser Verbindung, dass schon die ersten Fällungsprodukte aus verdünnten Kupferchloridlösungen mit Natronlauge elektronenmikroskopisch gut auflösbare Teilchengrößen zeigen.

e) Hydroxychlorid $\text{II}\delta$ (natürlicher Atacamit).

Es ist auffallend, dass bei keiner der vielen angewandten Darstellungsmethoden ein Produkt erhalten wurde, das das *Debye-Scherrer*-Diagramm des natürlichen Atacamits ergab. Es scheint, dass sich diese, zweifellos stabilste Modifikation von Hydroxychlorid II nur sehr langsam, in den bei der natürlichen Bildung verfügbaren Zeiträumen bilden kann.

Der natürliche Atacamit tritt in verschiedenen Ausbildungsformen auf, welche vorzüglich einen säuligen oder nadeligen Habitus aufweisen¹⁾.

3. Gleichgewichtsbeziehungen im System Cu^{++} , Cl^- , OH^- , H_2O und Nichtexistenz der Verbindung $2\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 .

In der Einleitung wurde erwähnt, dass Fällungskurven von Kupferchloridlösungen mit Natronlauge von verschiedenen Forschern potentiometrisch aufgenommen worden sind. *Näsänen* hat daraus für das Hydroxychlorid das Löslichkeitsprodukt bestimmt. Nach Abschnitt 2 bezieht sich dieser Wert auf das Hydroxychlorid $\text{II}\gamma$. Nach *Näsänen* ist:

$$L_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{ClII}\gamma} = c_{\text{Cu}^{++}}^2 \cdot c_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 2,2 \cdot 10^{-34}.$$

Bei seinen Berechnungen hat *Näsänen*, was betont sei, die Konzentrationen der Kupfer- und Chlorionen und nicht deren Aktivitäten benützt.

Näsänen hat auch das Löslichkeitsprodukt von Kupferhydroxyd potentiometrisch ermittelt und dafür folgenden Wert gefunden:

$$L_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = c_{\text{Cu}^{++}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 3,9 \cdot 10^{-19}.$$

Aus thermodynamischen Daten wurde seinerzeit der etwas kleinere Wert $1,6 \cdot 10^{-19}$ gefunden²⁾. Ob der Unterschied darauf zurückzuführen ist, dass *Näsänen* an Stelle der Kupferionenaktivität die Konzentration verwendete, oder dass die potentiometrische Titration an aktivem Hydroxyd erfolgte, oder dass die Versuchsdaten unsicher sind, muss dahingestellt werden.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde³⁾, lässt sich bei Kenntnis der Löslichkeitsprodukte des basischen Salzes und des Hydroxydes

¹⁾ *Hintze*, Handbuch der Mineralogie, Bd. I, 2572 (1915).

²⁾ *Feitknecht*, Helv. **27**, 771 (1944). *Latimer* („The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions“, New York, 1938) berechnet sogar den noch kleineren Wert von $5,6 \cdot 10^{-20}$.

³⁾ *Feitknecht*, l. c., p. 82.

die untere Beständigkeitsgrenze des ersteren errechnen, d. h. die Konzentration der reinen Metallsalzlösung, bei der basisches Salz und Hydroxyd miteinander im Gleichgewicht sind. Bei der Koexistenz von Kupferhydroxyd und Kupferhydroxychlorid gilt:

$$\frac{L_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}}^2}{L_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^3} = c_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cl}}^2 = K$$

und für die Gleichgewichtskonzentration: $c_g = \sqrt[3]{\frac{K}{4}}$.

Unter Verwendung der Werte von *Näsänen* erhält man, wie dies sinngemäss ist, die Gleichgewichtskonzentration und nicht die Aktivität. Da allerdings die von *Näsänen* angegebenen Löslichkeitsprodukte etwas konzentrationsabhängig sind und bei Konzentrationen ermittelt wurden, die beträchtlich über der Gleichgewichtskonzentration liegen, ist der erhaltene Wert nicht sehr genau. Wir haben vergleichsweise das c_g auch unter Verwendung des von uns erhaltenen thermodynamischen Löslichkeitsproduktes für das Kupferhydroxyd berechnet, was insofern eine gewisse Bedeutung hat, als in diesem Konzentrationsgebiet der Aktivitätskoeffizient von Kupferchloridlösungen schon fast 1 ist. Man erhält folgende Werte:

1. Mit L von *Näsänen*: $c_g = 5,9 \cdot 10^{-5}$ -m. CuCl_2 ,
2. Mit thermodynamischem L: $c_g = 1,4 \cdot 10^{-4}$ -m. CuCl_2 .

Diese Gleichgewichte sind nur metastabil, denn im System CuO/Wasser ist das Oxyd die stabile Verbindung. Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt des CuO beträgt $1,0 \cdot 10^{-20.1}$). Für das stabile Gleichgewicht Hydroxychlorid II γ /Kupferoxyd erhält man als Gleichgewichtskonzentration: $c_g = 2,3 \cdot 10^{-3}$ -m. CuCl_2 . Ähnlich wie bei der aus dem thermodynamischen Löslichkeitsprodukt erhaltenen Gleichgewichtskonzentration für Hydroxychlorid und Hydroxyd dürfte dieser Wert etwas zu hoch sein, immerhin ergibt sich so viel, dass die Gleichgewichtskonzentration für das stabile Gleichgewicht zirka zwanzigmal höher liegt als für das metastabile.

Näsänen erhielt bei der Titration einer verdünnten Kupferchloridlösung, die einen grossen Überschuss an Kaliumchlorid enthielt (ca. 0,04-m. Cu^{++} , 1,2-m. Cl'), eine Titrationskurve mit dem Beginn des steilen Anstieges entsprechend einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 und einem anschliessend zweiten waagrechten Teil. *Näsänen* schloss daraus auf die Existenz der Verbindung der angegebenen Zusammensetzung und berechnete aus der Lage des zweiten waagrechten Kurvenastes das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung:

$$L_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2} = c_{\text{Cu}}^3 \cdot c_{\text{Cl}}^2 \cdot a_{\text{OH}}^4 = 1,5 \cdot 10^{-45}.$$

¹⁾ Helv. **16**, 1302 (1933); **18**, 555 (1935).

Aus diesem Löslichkeitsprodukt und demjenigen des Hydroxychlorides II γ lässt sich in der oben angegebenen Weise berechnen, bis zu welcher Konzentration diese Verbindung in reiner Kupferchloridlösung beständig sein müsste, wenn dieser Wert richtig ist. Man erhält dafür einen Wert von 0,7-m. CuCl₂.

Nun sind in der Tabelle 2 Versuche angegeben (vgl. Nr. 5 und 10), bei denen die Kupferchloridkonzentration über der angegebenen Konzentration lag und trotzdem Hydroxychlorid II γ entstand. Wir haben zudem eine Fällung unter den Bedingungen vorgenommen, unter denen *Näsänen* seine neue Verbindung erhalten haben will, und den Niederschlag sofort isoliert. Auch bei diesem Versuch konnte nur Hydroxychlorid II γ festgestellt werden. Wir schliessen daraus, dass die Verbindung nicht existiert und der Irrtum von *Näsänen* offenbar auf einer unrichtigen Interpretation der Titrationskurve beruht.

Um diese Frage abzuklären, haben wir selbst einige Titrationsen von verdünnten Kupferchloridlösungen rein und mit zwei verschiedenen Zusätzen von KCl durchgeführt. Einzelheiten über die verwendeten Lösungen sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Tabelle 3.
Titrationsversuche.

Nr. und Zeichen	Vorgelegte Lösung	Ausgangs- p _H	p _H nach Zu- satz von 0,8 Äqu. % NaOH
I ▲	10 cm ³ 0,05-m. CuCl ₂ + 40 cm ³ H ₂ O	4,20	5,20
II ●	10 cm ³ 0,05-m. CuCl ₂ + 30 cm ³ H ₂ O + 10 cm ³ 2-m. KCl	4,57	4,25
III ×	10 cm ³ 0,05-m. CuCl ₂ + 40 cm ³ 2-m. KCl	4,88	4,51

Als Indikatorelektrode diente eine mit Pufferlösungen geichte Glaselektrode. Die p_H-Werte wurden an einem Tena-Gerät abgelesen. Die Messgenauigkeit betrug $\pm 0,02$ p_H-Einheiten.

Zu Beginn der Niederschlagsbildung stellten sich die p_H-Werte rasch konstant ein, während gegen Schluss der Ausfällung der Kupferionen die Gleichgewichtseinstellung nur langsam vor sich ging. Aus diesem Grunde wurden Einzelansätze mit 60, 65, 70 und 75 Äquivalentprozent NaOH-Zugabe gemacht, 24 Stunden bei 25° C gealtert und erst dann das p_H in diesen Lösungen gemessen. In den Gebieten, in denen Hydroxychlorid und das Hydroxyd nebeneinander beständig sind, stellte sich das Gleichgewicht ebenfalls langsam ein. Die p_H-Werte wurden hier an Einzelansätzen mit 80, 90, 95 und 100 Äquivalentprozent Laugenzusatz gemessen. Elektronenmikroskopisch konnten wir feststellen, dass sich bei diesen Laugenmengen das frisch gefällte Hydroxychlorid rasch in sehr feinnadeliges Hydroxyd umwandelte (Fig. 7) und dieses allmählich in Oxyd übergeht. Um die Auswirkungen dieser Oxydbildung zu vermeiden, wurden die Messungen in diesem Gebiet eine halbe Stunde nach der Fällung vorgenommen.

Die Resultate unserer Titrationsversuche sind zusammen mit den theoretisch berechneten Fällungskurven in Figur 8 wiedergegeben.

Für die kaliumchloridhaltigen Lösungen erfolgte die Berechnung unter der in Wirklichkeit nicht erfüllten Bedingung, dass die überschüssigen Chlorionen infolge der Massenwirkung einfach die Löslichkeit des basischen Chlorides herabsetzten. Der erste Teil der Kurve ergibt sich dann ohne weiteres aus der Zusammensetzung und dem Mischungsverhältnis der Lösungen und aus dem Löslichkeitsprodukt des basischen Chlorides. Der Kurventeil, der der Umwandlung von basischem Salz in Hydroxyd entspricht, ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von Hydroxychlorid und Hydroxyd.

Aus der Figur 8 folgt, dass für reine Kupferchloridlösungen die gefundenen Punkte mit befriedigender Genauigkeit mit der berechneten Fällungskurve zusammenfallen. Bei den kaliumchloridhaltigen Lösungen liegen dagegen die experimentellen Kurven über den theoretischen, besonders ausgeprägt bei der konz. Lösung. In Übereinstimmung mit *Näsänen* beginnt der p_H -Anstieg früher, und zwar um so eher, je konzentrierter die Lösung an KCl ist. Ein waagrechter Kurvenast, der der Umwandlung einer Verbindung $2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ entsprechen hätte, konnte aber nicht festgestellt werden. In Übereinstimmung mit den röntgenographischen Versuchen führen auch die Fällungskurven zum Schluss, dass die Verbindung $2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuCl}_2$ nicht existiert.

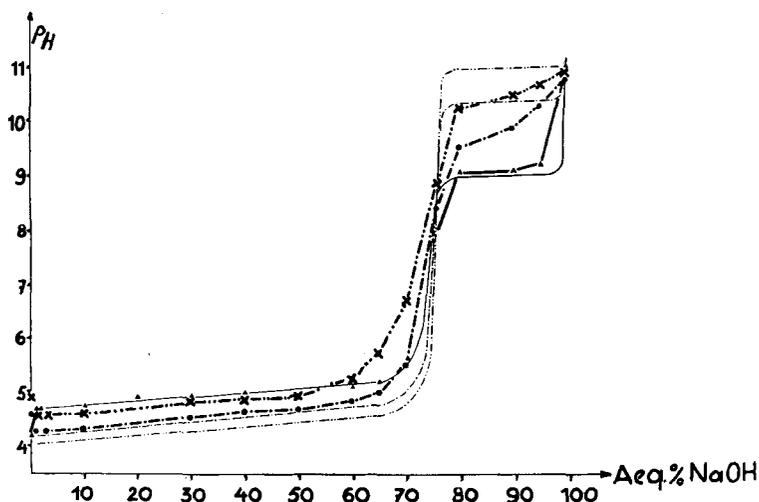


Fig. 8.

Titrationenkurven.

Stark ausgezogene Kurven: Experimentelle Werte,

Schwach ausgezogene Kurven: Theoretische Werte,

————— Ausgangslösung: 10 cm^3 0,05-m. CuCl_2 + 40 cm^3 H_2O ,- - - - - Ausgangslösung: 10 cm^3 0,05-m. CuCl_2 + 30 cm^3 H_2O + 10 cm^3 2-m. KCl,· · · · · Ausgangslösung: 10 cm^3 0,05-m. CuCl_2 + 40 cm^3 2-m. KCl.

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Fällungskurven sind demnach anders zu deuten. Einige Beobachtungen, die gemacht werden konnten, geben Andeutungen, in welcher Weise dies geschehen kann. Die kaliumchloridhaltigen Lösungen zeigten eine grünliche bis gelblichgrüne Farbe und ein etwas erhöhtes p_H (vgl. Tab. 3). Es ist dies zweifellos auf die Bildung von undissoziiertem Kupferchlorid und von Kupferchlorokomplexen zurückzuführen.

Interessant ist, dass, während bei der reinen Kupferchloridlösung bei der Zugabe der ersten Tropfen NaOH Niederschlagsbildung und Anstieg des p_H -Wertes auf den errechneten Wert eintraten, bei den kaliumchloridhaltigen Lösungen sich zwar auch sofort ein Niederschlag bildete, der p_H -Wert zunächst aber etwas absank (vgl. Tab. 3 und Fig. 8). Der p_H -Wert der kaliumchloridhaltigen Ausgangslösungen ist wahrscheinlich deshalb etwas zu hoch, weil die Ausfällung des basischen Chlorids verzögert ist.

Die in den kaliumchloridhaltigen Lösungen gefundenen Titrationskurven liegen im ersten Teil über den theoretisch berechneten, weil infolge Komplexbildung die Kupferionenkonzentration herabgesetzt wird. Den gleichen Effekt, nur viel ausgeprägter, haben *Moeller* und *Rhymer*¹⁾ bei der Fällung von alkalischhaltigen Cadmiumsalz-Lösungen gefunden.

Allerdings kann der zu frühe Anstieg nicht allein aus der Herabsetzung der Kupferionenkonzentration gedeutet werden. Vielmehr ist anzunehmen, dass das hochdisperse basische Salz Kupferchlorid oder Kupferchlorokomplexe adsorbiert und die Lösung deshalb zu früh an Kupferionen verarmt. Für diese Annahme spricht, dass wir bei der Mischung mit 70% Laugenzusatz in der überstehenden Lösung zunächst nur einen sehr geringen Kupfergehalt nachweisen konnten, der beim Altern des Niederschlags wieder langsam zunahm.

4. Die Struktur des Atacamits und der atacamitähnlichen Hydroxychloride zweiwertiger Metalle.

Wie aus der Figur 1c bis 1e ersichtlich ist, geben die Kupferhydroxychloride $II\beta$, $II\gamma$ und natürlicher Atacamit sehr ähnliche *Debye-Scherrer*-Diagramme. Die Unterschiede werden erst deutlich ersichtlich, wenn die Röntgenaufnahmen in einer Kamera mit grossem Durchmesser hergestellt werden.

Basische Chloride mit formgleicher Zusammensetzung wie der Atacamit, die ein sehr ähnliches *Debye-Scherrer*-Diagramm geben, wurden auch beim Kobalt²⁾, Eisen³⁾ und Mangan⁴⁾ gefunden. Es existiert demnach eine ganze Gruppe von Hydroxychloriden mit sehr ähnlicher Struktur.

¹⁾ *Moeller* und *Rhymer*, J. Phys. Chem. **46**, 477 (1942).

²⁾ *Feitknecht*, Helv. **19**, 467 (1936).

³⁾ *G. Keller*, Diss. Bern (1948).

⁴⁾ *E. Ribi*, Diss. Bern (1948).

Für das entsprechende Hydroxychlorid des Kobalts, das rosafarbig ist, wurde seinerzeit auf Grund der Ähnlichkeit des *Debye-Scherrer*-Diagramms mit demjenigen von basischem Nickelchlorid mit C6-Struktur ein Einfachschichtengitter angenommen¹⁾. Vor einiger Zeit aufgenommene elektronenmikroskopische Bilder, von der nur in hochdispenser Form auftretenden Verbindung, ergeben aber, dass die Kryställchen ungefähr gleichachsig sind, ähnlich wie die der Hydroxychloride II β und II γ des Kupfers. Dies spricht dafür, dass diese Verbindungen eher eine „Raumstruktur“ besitzen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben *Brasseur* und *Toussaint* kürzlich die Struktur des natürlichen Atacamits aufgeklärt. Er kristallisiert im orthorhombischen System. Die Elementarzelle hat folgende Dimensionen: $a = 6,01 \text{ \AA}$, $b = 9,13 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$ und enthält 4 Formelgewichte $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Die Kupferionen, bei denen zwei strukturell verschiedenwertige Arten zu unterscheiden sind, sind von 6 Anionen koordiniert. Die eine Hälfte (Cu I) ist von zwei Cl' und 4 OH' , die andere (Cu II) von 1 Cl' und 5 OH' umgeben. Die Koordinationspolyeder sind verzerrte Oktaeder.

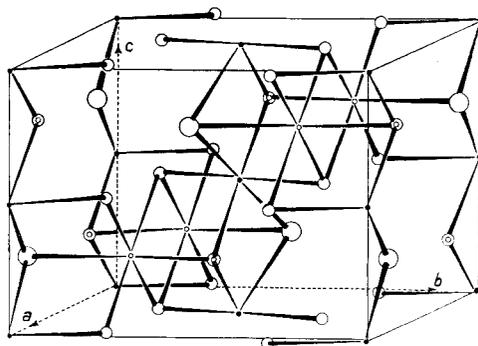
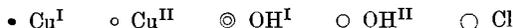


Fig. 9.

Elementarzelle des natürlichen Atacamits.



In der Figur 9 ist nach den Angaben der erwähnten Forscher eine Elementarzelle wiedergegeben. Man erkennt aus der Figur ohne weiteres, dass eine Übergangsform zwischen schichtförmigem und gitterhaftem Verband vorliegt. Bei näherer Betrachtung ergibt sich, dass 75% der Kupferionen auf der 011-Ebene liegen, mit verzerrter hexagonaler Anordnung. Die Hydroxyl- und Chlorionen liegen zu beiden Seiten dieser Kupferionenebene und bilden ebenfalls ein verzerrtes hexagonales Netz. Die restlichen 25% der Kupferionen liegen zwischen den, in oben angegebener Weise gebauten Schichten, wodurch diese zu einem gitterhaften Verband verknüpft werden.

¹⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **19**, 467 (1936).

Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich auch die Struktur des Atacamits auf diejenige der Hydroxyde vom C 6-Typ zurückführen lässt. Gegenüber der ursprünglich gemachten Annahme, dass durch einen teilweisen, regelmässigen Ersatz eines Teils der Hydroxyionen durch Chlorionen nur die hexagonale Symmetrie und einfache Anordnung der Schichten verloren geht, besteht allerdings noch der wichtige Unterschied, dass ein Viertel der Kupferionen in die Zwischenschichten verschoben ist. Dadurch unterscheidet sich die Struktur vor allem auch von derjenigen des Hydroxychlorides $\text{II}\alpha$ und vom Hydroxybromid.

Aus der grossen Ähnlichkeit der *Debye-Scherrer*-Diagramme von Hydroxychlorid $\text{II}\beta$ und $\text{II}\gamma$ mit demjenigen des natürlichen Atacamits und der Ausbildungsform ihrer Krystalle folgt, dass sie nach ganz ähnlichen Bauprinzipien gebaut sein dürften und sich nur durch geringe Verschiebungen in der Lage der Ionen unterscheiden. In allen Fällen dürfte sich der Abstand der Schichten aus dem innersten, intensiven Reflex berechnen lassen, der beim Atacamit 011 entspricht. Beim Hydroxychlorid $\text{II}\alpha$ mit reinem Schichtengitter hat dieser fast die gleiche Lage. Für die vier Hydroxychloride II ergeben sich in dieser Weise die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte. Aus der Zusammenstellung folgt, dass die drei Modifikationen mit gitterhaftem Verband fast den gleichen Schichtenabstand besitzen, der merkbar kleiner ist, als beim $\text{II}\alpha$ mit reiner Schichtenstruktur. Die Einlagerung der Kupferionen zwischen die Schichten scheint demnach eine Verringerung des Schichtenabstandes zu bewirken.

Tabelle 4.

Verb.	Schichtenabstand in Å
$\text{II}\alpha$	5,66
$\text{II}\beta$	5,49
$\text{II}\gamma$	5,52
$\text{II}\delta$	5,48

Das gleiche Prinzip gilt für den Bau der übrigen, oben erwähnten Hydroxychloride mit ähnlichem *Debye-Scherrer*-Diagramm. Damit ist aber auch die in der Einleitung aufgeworfene Frage nach dem Zusammenhang zwischen Struktur der basischen Kupferchloride und solchen anderer Metalle beantwortet. Dieser Zusammenhang ist ein recht enger, trotz beträchtlicher struktureller Unterschiede zwischen den reinen Hydroxyden und Halogeniden.

5. Zusammenfassung.

1. Die Existenz einer Verbindung $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, Kupferhydroxychlorid I, wird röntgenographisch bestätigt und gezeigt, dass sie eine Schichtenstruktur besitzt.

2. Es existieren vier Krystallarten der Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 oder $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Kupferhydroxychloride $\text{II}\alpha$ bis $\text{II}\delta$. Die unbeständigste, $\text{II}\alpha$, kann nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden, sie wandelt sich bei Zimmertemperatur rasch in $\text{II}\beta$ oder $\text{II}\gamma$ um. Die meisten Darstellungsmethoden führen zu $\text{II}\gamma$. Der natürliche Atacamit, $\text{II}\delta$, konnte künstlich nicht erhalten werden.

3. Die Kupferchloridkonzentrationen, bei denen $\text{II}\gamma$ mit Kupferhydroxyd und Kupferoxyd im Gleichgewicht ist, wurden aus den Löslichkeitsprodukten errechnet. Es wurden Titrationskurven von Kupferchloridlösungen ohne und mit KCl -Zusatz aufgenommen und diskutiert. Es wurde nachgewiesen, dass eine stabile Verbindung $2\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 oder $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ nicht existiert.

4. Kupferhydroxychlorid $\text{II}\alpha$ besitzt eine Einfachschichtenstruktur. Die Struktur des natürlichen Atacamits wird diskutiert und gezeigt, dass ein gitterhafter Verband vorliegt, bei dem noch Schichten abgegrenzt werden können, die durch dazwischen liegende Kupferionen verknüpft sind. Die Struktur lässt sich auch auf den C6-Typ zurückführen. Die Kupferhydroxychloride $\text{II}\beta$ und $\text{II}\gamma$, sowie eine Reihe weiterer Hydroxychloride zweiwertiger Metalle dürften nach dem gleichen Prinzip gebaut sein.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ermöglicht durch Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes.

Bern, Institut für anorg., analyt. und physikal. Chemie.

219. Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze

von W. Feitknecht.

Über basische Doppelchloride des Kupfers¹⁾

bearbeitet von K. Maget.

(20. VI. 49.)

1. Einleitung.

Vor längerer Zeit haben *Sabatier*²⁾, *Recoura*³⁾ und *Mailhe*⁴⁾ basische Doppelsalze beschrieben, die sie bei der Umsetzung von Kupferoxyd mit den Salzlösungen der zweiwertigen Metalle Ni, Co, Zn und Cd erhielten. *Mailhe* fand, dass die aus Chloridlösungen entste-

¹⁾ 7. Mitteilung über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. 6. Mitteilung, Z. anorg. Ch. **258**, 150 (1949).

²⁾ *Sabatier*, C. r. **132**, 1538 (1901).

³⁾ *Recoura*, C. r. **132**, 1414 (1901).

⁴⁾ *Mailhe*, Ann. chim. et phys. **27**, 362 (1902).