

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).

henden Verbindungen die Zusammensetzung $3 \text{ Cu(OH)}_2, \text{ MeCl}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$ besitzen (nur für die CdCl_2 -haltige Verbindung gibt er kein Wasser an).

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Struktur der basischen Salze haben diese Verbindungen beträchtlich an Interesse gewonnen. Es scheint von vorne herein gegeben, dass die von *Werner* postulierte Ansicht, dass es sich um Komplexverbindungen mit der Formel $[\text{Me}(\text{Cu(OH)}_2)_3]\text{Cl}_2$ handelt, unrichtig ist. Wie bei den meisten übrigen basischen Salzen ist anzunehmen, dass es sich um Krystallverbindungen handelt, bei denen keine begrenzten Komplexionen im Gitter festgelegt werden können. Es besteht aber die Möglichkeit, dass ähnlich wie bei den basischen Doppelsalzen mit Doppelschichtengitter, wie etwa bei den basischen Calciumaluminiumdoppelsalzen, die chemisch verschiedenen Metallionen strukturell verschiedene Plätze im Gitter einnehmen. Es ist aber ebenso gut möglich, dass sich die verschiedenen Metallionen einfach statistisch ersetzen können. In diesem Falle wäre aber anzunehmen, dass die Verbindungen nicht wie von *Mailhe* festgestellt wurde eine konstante Zusammensetzung besitzen, sondern dass vielmehr das Verhältnis der Metallionen variieren kann.

Bei Versuchen, Sorelzement wetterfest zu machen, fand *Hubbell*¹⁾, dass dies gelingt, wenn dem Magnesiumoxyd, das mit Magnesiumchlorid umgesetzt wird, feinstes Kupferpulver beigemischt wird. Auf Grund von *Röntgen*-Aufnahmen schloss er, dass die Beständigkeit des so entstehenden „Hubbellits“ gegen Wasser darauf zurückzuführen sei, dass neben basischem Magnesiumchlorid Kupferhydroxychlorid entstehe, das rein mechanisch eine Schutzwirkung ausübe. *Held* führte im Anschluss an seine Untersuchungen über die Hydroxychloride des Magnesiums und den Mechanismus der Erhärtung von Sorelzementen²⁾ einige orientierende Versuche über die bei der Reaktion von Kupfer mit Magnesiumchloridlösungen und Sauerstoff entstehenden Reaktionsprodukte aus. Aus den noch nicht veröffentlichten Ergebnissen folgt, dass auch basische Kupfermagnesiumchloride entstehen. Zudem fand er in der erwähnten Reaktion eine weitere, einfache Methode zur Herstellung von basischen Kupferdoppelsalzen.

Im folgenden soll kurz über die Ergebnisse von Versuchen berichtet werden, bei denen basische Kupferdoppelchloride nach den beiden Methoden, Umsetzung von Kupferoxyd oder Kupfer und Sauerstoff mit Metallsalzlösungen, hergestellt wurden. Die Ergebnisse sind noch nicht abschliessend, denn es erwies sich, dass zur vollständigen Abklärung der Verhältnisse noch andere Methoden herangezogen werden müssen. Es wurden die Chloridlösungen der folgenden Metalle berücksichtigt: Ni, Co, Zn, Cd und Mg.

¹⁾ *Hubbell*, Am. Soc. **59**, 215 (1937).

²⁾ *Feitknecht* und *Held*, Helv. **27**, 1480 (1944); *Held*, Schweiz. Archiv **11**, 336 (1945).

2. Versuchsmethodik.

Das zur Umsetzung verwendete Kupferoxyd wurde durch Fällen von 0,05-m. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit 0,1-n. NaOH (ca. 50% Laugenüberschuss) und spontane Entwässerung bei Zimmertemperatur unter der Mutterlauge erhalten. Für jeden Ansatz wurde das Kupferoxyd besonders hergestellt, durch Zentrifugieren mit destilliertem Wasser gewaschen und die Suspension in die Metallchloridlösung gegeben. Bei jedem Metallchlorid wurden Reihen mit verschiedenen konzentrierten Lösungen angesetzt. Das Mengenverhältnis von Kupferoxyd und Metallsalzlösung wurde so gewählt, dass sich die Konzentration der Metallsalzlösung bei der Umsetzung nur wenig änderte. Die Versuchsgläser wurden verschlossen bei Zimmertemperatur aufbewahrt und von Zeit zu Zeit aufgeschüttelt.

Bei den Versuchen über die Umsetzung von Kupfer in Metallsalzlösungen wurde z.T. einfach so vorgegangen, dass Kupferbleche zu der Metallsalzlösung gegeben wurden und der Sauerstoff einfach aus der Luft zudiffundieren konnte, in anderen Versuchen wurde er eingeleitet. Zur raschen Herstellung von grösseren Mengen wurde Kupferpulver in der Lösung suspendiert und Sauerstoff eingeleitet. Infolge des verschiedenen spezifischen Gewichtes konnte das basische Chlorid, wenn wünschenswert, vor Abschluss der Umsetzung durch Schlämmen abgetrennt werden.

Die Präparate, die für die röntgenographische Untersuchung und die quantitative Analyse verwendet wurden, wurden im allgemeinen mit Wasser gewaschen, bei Präparaten aus konzentrierter Lösung erfolgte das Auswaschen u. U. mit Gemischen von Wasser und Aceton und schliesslich mit reinem Aceton.

Die Mutterlauge waren nach der Umsetzung praktisch frei von Kupferionen. Bei den Präparaten aus verdünnter Lösung konnte im Waschwasser auch mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ kein Kupfer nachgewiesen werden, wohl aber, wie z. B. bei NiCl_2 in den späteren Anteilen bei Präparaten aus konzentrierter Lösung.

Die Präparate wurden über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator getrocknet, was bedingt, dass infolge der hohen Dispersität kleine Mengen von Wasser zurückgehalten wurden.

Die erhaltenen Präparate wurden vor allem röntgenographisch untersucht und nur eine kleine Auswahl auch quantitativ analytisch.

Die quantitativen Bestimmungen erfolgten nach folgenden Methoden: Kupfer wurde elektrolytisch abgetrennt und bestimmt, ebenso Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium nach erfolgter Abtrennung, Magnesium als Pyrophosphat. Die Ermittlung des Chloridgehaltes erfolgte durch potentiometrische Titration. Der Gehalt an Hydroxylionen und Wasser wurde aus der Differenz ermittelt. Der Wassergehalt betrug stets nur wenige Procente und ist nicht als Krystallwasser zu betrachten, er ist deshalb bei den Formeln nicht berücksichtigt.

3. Ergebnisse.

a) Basische Kupfernickeldoppelchloride.

Beim Umsetzen von Kupferoxyd mit Nickelchloridlösungen erhielten wir bei allen Konzentrationen (zwischen 0,25-m. und 3,1-m.) ein und dasselbe Produkt. Es war hellblaugrün, hochdispers und zeigte unter dem Elektronenmikroskop gleichachsige Teilchen, ähnlich wie reines basisches Kupferchlorid. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm erwies sich als praktisch identisch mit demjenigen des Kupferhydroxychlorides $\text{II}\gamma$ (Fig. 1a).

Bei der Umsetzung von Kupfer in sauerstoffhaltiger Nickelchloridlösung entstand schliesslich ebenfalls bei allen Konzentrationen die gleiche Krystallart, die wir als Kupfernickelhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ bezeichnen möchten. In den verdünnteren Lösungen entstanden inter-

mediär drei weitere instabile Zwischenprodukte. In einer 0,39-m. Lösung erhielten wir nach 70 Minuten bei Zimmertemperatur ein Präparat, das das in Figur 1b wiedergegebene *Debye-Scherrer*-Diagramm zeigte. Wie man sieht, treten neben einigen Koinzidenzen mit Reflexen von $\text{II}\gamma$ eine grössere Zahl neuer Linien auf. Nach 25 Stunden bestand der Niederschlag nur noch aus Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\delta$. Wir möchten dieses instabile Produkt als Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\delta$ bezeichnen (Fig. 1b).

Wir haben durch Variation der Konzentration der Lösung, der Temperatur und der Reaktionsdauer versucht, Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\delta$ rein darzustellen, doch ist dies so nicht gelungen. Wir beobachteten aber bei diesen Versuchen zwei weitere instabile Krystallarten, die sich intermediär neben mehr oder weniger Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ bei etwas höheren Konzentrationen bilden.

In 0,56-m. Lösung erhielten wir bei Zimmertemperatur ein Produkt, das das in Figur 1c wiedergegebene *Debye-Scherrer*-Diagramm mit sehr vielen scharfen Linien gab. Es treten Koinzidenzen mit den intensiven Linien von Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ auf, doch darf beim Linienreichtum des Diagrammes nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass wesentliche Mengen von $\text{II}\gamma$ beigemischt waren. Wir möchten diese Verbindung, die möglicherweise weitgehend rein vorlag, als Kupfernichelchlorid $\text{III}\alpha$ bezeichnen.

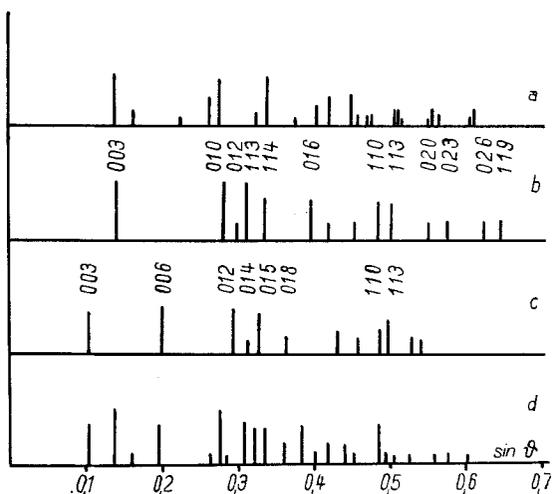


Fig. 1.

- a) Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\gamma$,
- b) Kupfernichelhydroxychlorid $\text{II}\delta$,
- c) Kupfernichelhydroxychlorid $\text{III}\alpha$,
- d) Kupfernichelhydroxychlorid $\text{III}\beta$ und $\text{II}\gamma$.

Aus 0,7-m. Lösung erhielten wir Präparate, die ein *Debye-Scherrer*-Diagramm wie Figur 1d ergaben. Hier lag zweifellos ein Ge-

misch von $II\gamma$ und einer weiteren Krystallart vor, deren *Debye-Scherrer*-Diagramm demjenigen von $III\alpha$ sehr ähnlich ist; wir möchten diese als $III\beta$ bezeichnen.

Es wurden fünf verschiedene durch Umsetzung von Kupfer erhaltene Präparate analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zusammensetzung von einigen basischen Kupfernickelchloriden.

Vers. Nr.	Darstellung	% Cu	% Ni	% Cl	% OH	% H ₂ O	Zusammensetzung und Verbindung
18	Cu-Pulver in 0,05-m. NiCl ₂ + Sauerstoff 3 Stunden bei 40°C	45,6	13,1	15,5	24,6	1,2	Cu _{1,53} Ni _{0,47} Cl _{0,93} (OH) _{3,07} II γ
19	Cu-Pulver in 0,25-m. NiCl ₂ + Sauerstoff 3 Stunden bei 40°C	44,6	13,5	16,1	24,0	1,8	Cu _{1,51} Ni _{0,49} Cl _{0,97} (OH) _{3,03} II γ
20	Cu-Pulver in 1,0-m. NiCl ₂ + Sauerstoff 3 Stunden bei 40°C	38,9	17,9	16,9	23,1	3,2	Cu _{1,33} Ni _{0,67} Cl _{1,01} (OH) _{2,96} II γ
21	Cu-Pulver in 3,0-m. NiCl ₂ + Sauerstoff 20 Stunden bei 40°C	37,1	19,1	19,0	21,8	3,0	Cu _{1,28} Ni _{0,72} Cl _{1,18} (OH) _{2,82} II γ
22	Cu-Pulver in 0,56-m. NiCl ₂ + Sauerstoff 16 Stunden bei Zimmertemperatur	41,7	15,7	16,5	23,4	2,7	Cu _{1,42} Ni _{0,58} Cl _{1,01} (OH) _{2,99} III α (II γ)

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ist die Zusammensetzung von $II\gamma$ nicht genau 3 Cu(OH)₂, NiCl₂. Aus verdünnter Lösung entsteht vielmehr ein Produkt, das einen etwas zu kleinen Nickel- und Chlorgehalt besitzt. Aus konz. Lösung entstehen an Nickel- und Chlorionen angereicherte Präparate. Das Präparat, das im wesentlichen aus Hydroxychlorid $III\alpha$ bestand, enthielt ebenfalls einen etwas grösseren Nickelionengehalt, dagegen war das Verhältnis Cl:OH gleich 1:3. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zusammensetzung von $III\alpha$ von derjenigen von $II\gamma$ nicht sehr stark abweicht.

Aus dem *Debye-Scherrer*-Diagramm von $II\gamma$ folgt, dass diese Krystallart die gleiche Struktur und praktisch die gleichen Gitterdimensionen wie das reine Kupferhydroxychlorid $II\gamma$ besitzt. Es fällt auf, dass die *Debye-Scherrer*-Diagramme der Nickel- und Chlorionen reichen Präparate ein stark gestörtes Gitter haben.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm des $II\delta$ ist demjenigen des Nickelhydroxychlorides II sehr ähnlich. Das Kupfernickelhydroxychlorid $II\delta$ besitzt demnach ein, dem C6-Typ ähnliches, hexagonales Ein-fachschichtengitter mit $a = 3,17 \text{ \AA}$ und $c = 5,44 \text{ \AA}$.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der Hydroxychloride $\text{III}\alpha$ und $\text{III}\beta$ lassen erkennen, dass hier Verbindungen mit Doppelschichtengitter vorliegen. Es folgt dies vor allem aus dem innersten und drittinnersten Reflex, die einen Schichtabstand von 7,8 Å ergeben.

b) Basische Kupferkobaltchloride.

In Kobaltchloridlösungen tritt als Endprodukt der Umsetzungen von Kupferoxyd oder von Kupfer und Sauerstoff bei allen Konzentrationen eine Krystallart auf, die ein dem Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ sehr ähnliches *Debye-Scherrer*-Diagramm gibt (Fig. 2a). Sie soll als basisches Kupferkobaltchlorid $\text{II}\gamma$ bezeichnet werden. Auch bei der Umsetzung von Kupferoxyd bildet sich dieses Chlorid, in Lösungen mittlerer Konzentration zudem ein instabiles Zwischenprodukt. Bei der Umsetzung von Kupfer konnte diese Krystallart in 0,25-m. Kobaltchloridlösung nach drei Tagen rein erhalten werden (Fig. 2b). Sie soll als basisches Kupferkobaltchlorid $\text{II}\alpha$ bezeichnet werden. In 1-m. Kobaltchloridlösung wurde nach 2,5 Stunden in einem Präparat neben $\text{II}\gamma$ eine weitere Verbindung, die wir als III bezeichnen möchten, beobachtet (Fig. 2c).

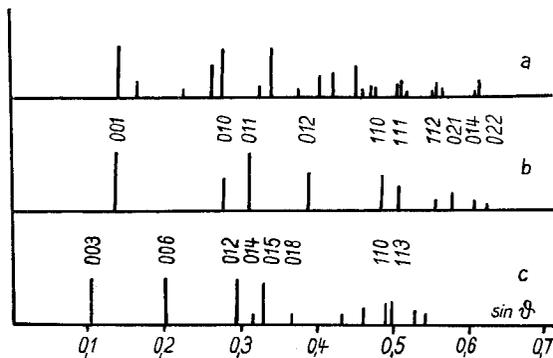


Fig. 2.

- a) Kupferkobalthydroxychlorid $\text{II}\gamma$,
- b) Kupferkobalthydroxychlorid $\text{II}\alpha$,
- c) Kupferkobalthydroxychlorid III .

$\text{II}\gamma$ ist aus verdünnteren Lösungen gewonnen grünblau, aus konzentrierteren violettblau. Alle Präparate sind hochdispers, die Teilchengröße nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösung ab. Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen erhält man in verdünnter Lösung bis zu $1\ \mu$ grosse unregelmässige Aggregate von gleichachsigen, rhombischen Kryställchen. Bei mittleren Konzentrationen treten auch längere, prismatische Kryställchen auf. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm ist demjenigen des rosafarbigen, basischen Kobaltchlorids sehr ähnlich, zeigt aber immerhin einige charakteristische Unterschiede (Fig. 2a).

Die Ergebnisse einiger Analysen von Präparaten, die durch Umsetzung von Kupfer erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Zusammensetzung von einigen basischen Kupferkobaltchloriden.

Vers. Nr.	Darstellung	% Cu	% Co	% Cl	% OH	% H ₂ O	Zusammensetzung und Verbindung
23	Cu-Pulver in 0,05-m. CoCl ₂ + Sauerstoff 16,5 Stunden bei Zimmertemperatur	45,6	13,6	16,2	24,5	0,1	Cu _{1,51} Co _{0,49} Cl _{0,97} (OH) _{3,03} II γ
24	Cu-Pulver in 0,25-m. CoCl ₂ + Sauerstoff 6 Monate bei Zimmertemperatur	44,7	14,5	16,8	24,0	0,0	Cu _{1,48} Co _{0,52} Cl _{1,00} (OH) _{3,00} II γ
25	Cu-Pulver in 1,0-m. CoCl ₂ + Sauerstoff 1 Monat bei Zimmertemperatur	43,4	14,3	16,4	23,3	2,6	Cu _{1,49} Co _{0,51} Cl _{1,01} (OH) _{2,99} II γ
26	Cu-Pulver in 3,8-m. CoCl ₂ + Sauerstoff 13,5 Stunden bei Zimmertemperatur	38,0	18,1	19,4	21,4	3,1	Cu _{1,32} Co _{0,68} Cl _{1,21} (OH) _{2,79} II γ
27	Cu-Pulver in 0,25-m. CoCl ₂ + Sauerstoff 3 Tage bei Zimmertemperatur	43,6	14,5	17,7	23,2	1,0	Cu _{1,47} Co _{0,53} Cl _{1,01} (OH) _{2,99} II α

Wie man sieht, entstehen in verdünnter und mittelkonzentrierter Lösung Produkte, deren Zusammensetzung nahezu der Idealformel 3 Cu(OH)₂, CoCl₂ entspricht. Das aus konz. Lösung isolierte Präparat, das violettblau gefärbt ist, enthält dagegen mehr Kobalt- und Chlorionen. Es besitzt ein stark gestörtes Gitter.

Wie aus der letzten Zeile der Tabelle 2 zu ersehen ist, besitzt das rein hergestellte Kupferkobalthydroxychlorid II α ebenfalls fast genau die Zusammensetzung 3 Cu(OH)₂CoCl₂. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm dieser Verbindung lässt sich vollkommen hexagonal indizieren entsprechend dem C6-Typ. Die Gitterdimensionen sind in Tabelle 5 angegeben. Daraus ergibt sich, dass die Kupfer- und Kobaltionen sowie die Chlor- und Hydroxyionen statistisch verteilt sind; das Gitter zeigt starke Störungen. Es ist auffallend, dass ein Kupferkobalthydroxychlorid mit C6-Typ existiert, obschon die reinen Hydroxychloride von Kupfer und Kobalt nicht in diesem Typ auftreten.

Kupferkobalthydroxychlorid III erwies sich als so instabil, dass es immer nur am Anfang der Umsetzung von Kupfer und immer nur zusammen mit II γ entstand. Immerhin lässt sich aus dem *Debye-*

Scherrer-Diagramm (Fig. 2d und Tab. 5) schliessen, dass es ein Gitter mit Doppelschichtenstruktur besitzt.

e) Basische Kupferzinkchloride.

Basische Kupferzinkchloride wurden zwei beobachtet. $II\gamma$ entsteht wiederum als stabiles Endprodukt bei allen untersuchten Konzentrationen der Zinkchloridlösung (0,05-m. bis 3,5-m.) (Fig. 3a). Bei der Umsetzung von Kupfer trat bei mittleren Konzentrationen nebst dem das instabile $II\alpha$ auf. In 0,25-m. Lösung konnte es nach 2 Tagen rein gewonnen werden (Fig. 3b). Beide Krystallarten sind hellblau gefärbt.

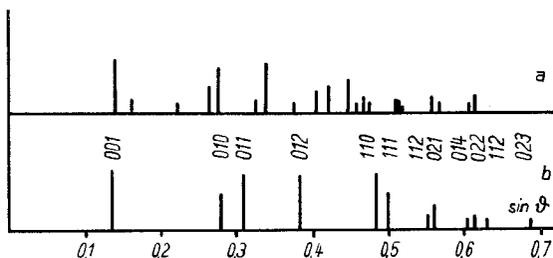


Fig. 3.

a) Kupferzinkhydroxychlorid $II\gamma$,

b) Kupferzinkhydroxychlorid $II\alpha$.

$II\gamma$ zeigt unter dem Elektronenmikroskop ähnliche Formen und Grössen der meistens stark aggregierten Kryställchen wie die entsprechende Kupferkobaltverbindung, allerdings fehlen prismatische Formen. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der beiden Verbindungen sind praktisch identisch.

Es liegen nur zwei Analysen von Präparaten aus verdünnter Lösung und bei Siedetemperatur hergestellt vor (Tab. 3). Die Zusammensetzung ist genau $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{ZnCl}_2$.

Tabelle 3.

Zusammensetzung von basischem Kupferzinkchlorid $II\gamma$.

Vers. Nr.	Darstellung	% Cu	% Zn	% Cl	% OH	% H ₂ O	Zusammensetzung
28	Cu-Pulver in 0,1-m. ZnCl ₂ + Sauerstoff 1 Tag bei Siedetemperatur	44,5	15,2	16,5	23,8	0,0	Cu _{1,50} Zn _{0,50} Cl _{1,00} (OH) _{3,00}
29	Cu-Pulver in 0,25-m. ZnCl ₂ + Sauerstoff 1 Tag bei Siedetemperatur	44,5	15,2	16,5	23,8	0,0	Cu _{1,50} Zn _{0,50} Cl _{1,00} (OH) _{3,00}

$\text{II}\alpha$ bildet mikroskopisch gut sichtbare, schön ausgebildete hexagonale Tafeln. Eine Analyse steht noch aus, doch dürfte die Zusammensetzung ebenfalls der oben angegebenen entsprechen.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm lässt sich vollkommen hexagonal indizieren. Aus dem Diagramm und den Dimensionen der Elementarzelle folgt ohne weiteres, dass diese Verbindung im C6-Typ kristallisiert, und dass die Ionen demnach statistisch verteilt sind. Die gute Ausbildung der Krystalle, die parallel geht mit nur geringen Gitterstörungen (vgl. Fig. 3b), erscheint deshalb bemerkenswert. Auch hier kristallisiert nur die Doppelverbindung im C6-Typ, nicht aber die einfachen Hydroxychloride.

d) Basische Kupfercadmiumchloride.

In Cadmiumchloridlösungen entsteht wiederum nach beiden Methoden bei allen Konzentrationen als stabiles Endprodukt Kupfercadmiumhydroxychlorid $\text{II}\gamma$ (Fig. 4a). Beim Umsetzen von Kupfer bildet sich bei mittleren Konzentrationen intermediär ein instabiles Hydroxydoppelchlorid III (Fig. 4b).

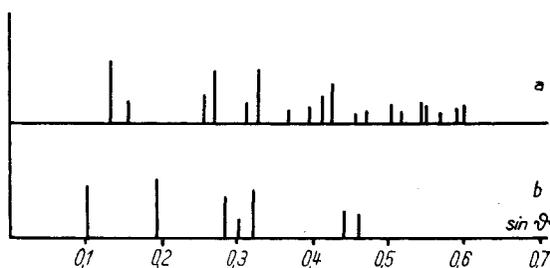


Fig. 4.

- a) Kupfercadmiumhydroxychlorid $\text{II}\gamma$,
 b) Kupfercadmiumhydroxychlorid III,

Die Ausbildungsform von $\text{II}\gamma$ ist wiederum ähnlich wie bei den übrigen entsprechenden Verbindungen. Spezifisch erscheint, dass besonders bei mittleren Konzentrationen eine sehr ausgeprägte Agglomerationstendenz besteht. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm lässt schließen, dass die Struktur gleich derjenigen des einfachen Kupferhydroxychlorids $\text{II}\gamma$ ist, das Gitter ist aber deutlich aufgeweitet (Fig. 4a).

Es liegt nur die Analyse eines aus 0,25-m. Lösung gewonnenen Präparates vor. Sie ergab folgendes Resultat: Cu 40,2%; Cd 22,2%; Cl 14,6%; OH 21,2%; H_2O 1,8%; dies ergibt die Formel $\text{Cu}_{1,52}\text{Cd}_{0,48}\text{Cl}_{0,99}\text{Oh}_{3,01}$, also nahezu die Idealzusammensetzung.

Das Kupfercadmiumhydroxychlorid III konnte bis jetzt noch nicht rein erhalten werden. Aus den ihm zukommenden Reflexen der Gemische mit $\text{II}\gamma$ ergibt sich ein Schichtenabstand von 7,8 Å, was auf

eine Doppelschichtenstruktur schliessen lässt. Es ist dies deshalb bemerkenswert, weil bei den einfachen basischen Kupfer- und Cadmiumchloriden keine Doppelschichtengitter beobachtet wurden.

e) Basische Kupfermagnesiumchloride.

Aus verdünnter und mittelkonzentrierter Magnesiumchloridlösung (0,25-m. bis 1-m.) scheiden sich bei der Umsetzung von Kupferoxyd und Kupfer hochdisperse, hellblaue Produkte aus, die das *Debye-Scherrer*-Diagramm von Kupferhydroxychlorid $II\gamma$ geben (Fig. 5d). In konz. Lösung (3-m. bis 4,2-m.) bilden sich nach beiden Methoden Produkte, die ein dem C6-Typ entsprechendes oder darauf zurückführendes Diagramm ergeben. Dabei fällt auf, dass bei gleicher Konzentration, d. h. 4,2-m., das mit Oxyd erhaltene Präparat reinen C6-Typ zeigt, während das mit Kupfer erhaltene noch einige Überstrukturlinien aufweist und etwas grössere Gitterdimensionen hat (Fig. 5a, 5b, Tab. 5). Das von *Held*¹⁾ mit Kupfer in 3-m. Lösung erhaltene Präparat mit reinem C6-Typ besitzt Gitterdimensionen, die zwischen denen unserer beiden Präparate liegen ($a = 3,14$; $c = 5,44$). Im Unterschied zu den übrigen Hydroxydoppelchloriden mit C6-Typ der anderen untersuchten Metalle scheint beim Kupfermagnesiumhydroxysalz diese Krystallart unter konz. Magnesiumchloridlösung beständig zu sein; wenigstens beobachteten wir auch nach vier Monate langer Alterung keine Veränderung. Da die Verhältnisse noch nicht vollständig abgeklärt sind, wollen wir die Präparate mit C6-Typ ohne und mit Überstrukturlinien vorläufig als Kupfermagnesiumhydroxychlorid $II\alpha$ bezeichnen.

Held hat seinerzeit Kupfermagnesiumhydroxychloride auch in der Weise erhalten, dass er bestimmte Mengen Magnesiumoxyd mit verdünnter (0,1-m.) Kupferchloridlösung umsetzte. Er erhielt dabei zwei weitere, wie es scheint atacamitähnliche Krystallarten. Ist das Verhältnis Magnesiumoxyd zu Kupferchlorid klein, so entsteht der $II\gamma$ -Typ. Bei einem Verhältnis $MgO:CuCl_2 = 1:1,5$ wurde nach zwei Tagen ein Präparat erhalten, das das *Debye-Scherrer*-Diagramm der Fig. 5c ergab. Wie man sieht, unterscheidet es sich durch zwei mittelintensive und mehrere schwache Linien vom Diagramm von $II\gamma$; es soll vorläufig als $II\beta$ bezeichnet werden. Bei längerem Altern unter der Lösung geht es in $II\gamma$ über.

Bei einem Mischungsverhältnis $MgO:CuCl_2 = 1:1$ entstand ein Präparat, das das Diagramm Figur 5e ergab. Letzteres zeigt ebenfalls gewisse Ähnlichkeit mit dem Diagramm von $II\gamma$. Dieses Präparat soll als $II\delta$ bezeichnet werden.

In Tabelle 4 sind die Resultate einiger von uns und von *Held* durchgeführten Analysen von Präparaten, die röntgenographisch als einheitlich befunden wurden, wiedergegeben.

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche.

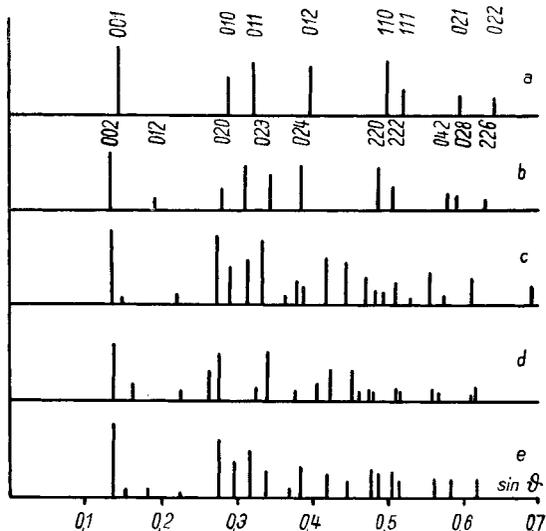


Fig. 5.

- a) Kupfermagnesiumhydroxychlorid II α ,
- b) Kupfermagnesiumhydroxychlorid II α mit Überstrukturlinien,
- c) Kupfermagnesiumhydroxychlorid II β ,
- d) Kupfermagnesiumhydroxychlorid II γ ,
- e) Kupfermagnesiumhydroxychlorid II δ ,

Tabelle 4.

Zusammensetzung einiger Kupfermagnesiumhydroxychloride.

Darstellung	% Cu	% Mg	Cl %	% OH	% H ₂ O	Zusammensetzung und Verbindung
Cu-Pulver in 3-m. MgCl ₂ + Sauerstoff 7 Tage bei Zimmertemperatur	47,9	8,2	10,4	32,0	1,50	Cu _{1,38} Mg _{0,62} Cl _{0,54} (OH) _{3,46} II α
Cu-Pulver in 4,2-m. MgCl ₂ + Sauerstoff 3 Tage bei Zimmertemperatur	46,3	6,5	18,7	24,9	3,6	Cu _{1,46} Mg _{0,54} Cl _{1,06} (OH) _{2,97} II α + Überstrukturlinien
MgO in 0,1-m. CuCl ₂ im Verh. 1:1,5 bei Zimmertemp., frisch isoliert	50,1	2,1	21,6	19,4	6,8	Cu _{1,80} Mg _{0,20} Cl _{1,30} (OH) _{2,61} II β
MgO in 0,1-m. CuCl ₂ im Verh. 1:3 bei Zimmertemp. gealtert	54,4	1,7	14,8	24,4	4,7	Cu _{1,85} Mg _{0,15} Cl _{0,95} (OH) _{3,05} II γ
Cu-Pulver in 1-m. MgCl ₂ + Sauerstoff 3 Tage bei Zimmertemperatur	48,4	5,7	16,4	26,3	2,8	Cu _{1,53} Mg _{0,47} Cl _{0,95} (OH) _{3,05} II γ
MgO in 0,1-m. CuCl ₂ im Verh. 1:1 bei Zimmertemp. gealtert	41,4	8,3	14,5	26,7	9,1	Cu _{1,31} Mg _{0,69} Cl _{0,82} (OH) _{3,18} II δ

Die Analysendaten sind noch sehr unvollständig. Es steht auch noch nicht fest, wie weit diese Verbindungen beim Auswaschen einer teilweisen Auslaugung unterliegen. Trotz diesem Vorbehalt lassen sich schon einige Schlussfolgerungen ziehen.

Beim Hydroxychlorid $II\alpha$ kann die Zusammensetzung innerhalb recht weiter Grenzen variieren, vor allem der Chlorid- und Hydroxylgehalt. Zunahme des Chlorionengehalts bedingt eine beträchtliche Aufweiterung des Gitters und bei einer Zusammensetzung, die der Idealformel nahe kommt, treten Überstrukturlinien auf.

$II\beta$ zeichnet sich bei kleinem Magnesium- durch grossen Chlorionengehalt aus. Wie weit hier die Variationsbreite geht, steht aber noch offen.

Aus den beiden Analysen von $II\gamma$ lässt sich schliessen, dass eine vollkommene Mischkrystallreihe von reinem Kupferhydroxychlorid von diesem Gitterbau bis mindestens zur Zusammensetzung $Cu_{1,5}Mg_{0,5}Cl(OH)_3$ existiert.

$II\delta$ schliesslich entspricht einer an Magnesiumionen besonders reichen Krystallart.

4. Diskussion der Ergebnisse.

In Tabelle 5 sind die beobachteten Hydroxydoppelchloride und ihre wichtigsten Strukturmerkmale zusammengestellt.

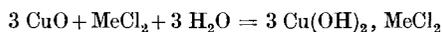
Tabelle 5.

Zusammenstellung der Hydroxydoppelchloride.

Hydroxychloride	Bauprinzip	Schichtabstand (Å)	Me-Ionenabstand in Schichten (Å)
Cu-Ni- $II\gamma$	R. G.	5,52	—
Cu-Ni- $II\delta$	E. Sch. G.	5,44	3,17
Cu-Ni- $III\alpha$ und β	D. Sch. G.	7,8	3,15
Cu-Co- $II\gamma$	R. G.	5,52	—
Cu-Co- $II\alpha$	C 6-Typ (E. Sch. G.)	5,77	3,18
Cu-Co- III	D. Sch. G.	7,8	3,15
Cu-Zn- $II\gamma$	R. G.	5,52	—
Cu-Zn- $II\alpha$	C 6-Typ (E. Sch. G.)	5,78	3,21
Cu-Cd- $II\gamma$	R. G.	5,60	—
Cu-Cd- III	D. Sch. G.	7,7	—
Cu-Mg- $II\gamma$	R. G.	5,52	—
Cu-Mg- $II\alpha$	C 6-Typ (E. Sch. G.)	5,46—5,80	3,10—3,17
Cu-Mg- $II\beta$	R. G. (?)	5,65	—
Cu-Mg- $II\delta$	R. G. (?)	5,70	—

Es bedeuten: R. G. = Raum- oder gitterhafte Struktur
 E. Sch. G. = Einfachschichtengitter
 D. Sch. G. = Doppelschichtengitter.

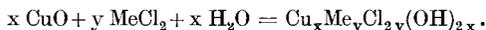
Wie man sieht, ist bei allen Kombinationen, wenigstens bei nicht zu hohen Konzentrationen, die Krystallart $II\gamma$ beständig, die mit dem reinen Kupferhydroxychlorid $II\gamma$ isomorph ist. Wie in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt wurde, besitzt dieses sehr wahrscheinlich wie der natürliche Atacamit eine gitterhafte oder Raumstruktur, bei der aber noch Schichten abgegrenzt werden können. Der Abstand dieser Schichten ist in Tabelle 5 angegeben; er ist mit Ausnahme des cadmiumhaltigen Salzes genau gleich wie beim reinen Kupferhydroxychlorid. Daraus ist zu schliessen, dass die Fremdmetallionen die Kupferionen im Gitter statistisch vertreten, strukturell also gleichwertig sind. Es ist deshalb anzunehmen, dass vom reinen Kupferhydroxychlorid bis zu den basischen Doppelchloriden kontinuierliche Mischkrystallreihen existieren müssen, und dass eventuell auch noch mehr Kupferionen ersetzbar sind. Es fällt demnach auf, dass nach den beiden Methoden der Umsetzung von Kupferoxyd und von Kupfer in den Metallsalzlösungen, wie schon *Mailhe* feststellte, mehr oder weniger genau einfach stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen erhalten werden. Dies ist aber bei den gewählten Umsetzungsreaktionen dadurch gegeben, dass das Verhältnis der Chlor- zu den Hydroxytionen annähernd konstant und gleich 1:3 ist. Es muss dann nach der Umsetzungsgleichung:



auch das Verhältnis Me- zu Kupferion konstant und gleich 1:3 sein.

Wird eine andere Darstellungsmethode verwendet, so muss es, wie beim Magnesiumchlorid festgestellt wurde, möglich sein, das Verhältnis in weiteren Grenzen zu variieren¹⁾.

Beim basischen Nickel- und Kobaltchlorid wurde festgestellt, dass in konz. Lösungen recht beträchtliche Mengen an überschüssigen Chlorionen ins Gitter eingebaut werden können. Diese Präparate enthalten auch immer einen Überschuss an Nickel- bzw. Kobaltionen. Die Umsetzung kann sich in diesem Fall nach der folgenden Gleichung abspielen:



Aus den Analysendaten der Tabelle 1 und 2 ergibt sich nun aber, dass der Gehalt an Nickel- bzw. Kobaltionen in den isolierten Bodenkörpern immer beträchtlich grösser ist, als dem Gehalt an Chlorionen entsprechen würde. Es kann dies darauf zurückgeführt werden, dass in den konz. Lösungen ein Teil der Kupferionen durch Fremdmetallionen verdrängt wird und — wie in Abschnitt 2 erwähnt wurde — beim Auswaschen Kupfer- und Chlorionen aus dem Gitter austreten können.

¹⁾ Vgl. nachfolgende Arbeit.

Bei Nickel, Kobalt und Zink existiert ein sehr instabiles, beim Magnesium ein in konz. Lösung stabiles Hydroxydoppelchlorid mit Einfachschichtengitter. Es ist bemerkenswert, dass bei Kobalt und Zink ein Hydroxydoppelchlorid mit C6-Struktur existiert, obschon die einfachen basischen Salze nicht in diesem Typ auftreten. Infolge statistischer Verteilung der Ionen wird also diese Strukturart existenzfähig. Bei den Hydroxydoppelchloriden mit Nickel und Cadmium fehlt aber dieser Typ, obschon er bei den einfachen Hydroxychloriden auftritt.

Der Schichtenabstand ist bei diesen Krystallarten mit C6-Struktur rund 1,2 Å grösser als bei den entsprechenden Hydroxyden, der Metallionenabstand in den Schichten nur um einige Hundertstel Å. Für das Hydroxydoppelchlorid des Magnesiums ist charakteristisch, dass der Metallionenabstand in den Schichten beträchtlich kleiner ist als beim einfachen Hydroxychlorid mit gleicher Struktur. (Für $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ gilt $a = 3,25$ Å; $c = 5,73$ Å.)

Hydroxydoppelchloride mit Doppelschichtengitter wurden beobachtet bei Nickel, Kobalt und Cadmium. Es ist auffallend, dass eine solche Struktur bei Cadmiumsalz beobachtet wurde, obschon dieses Metall keine einfachen Hydroxychloride mit dieser Struktur gibt, während sie beim Zink nicht auftrat, obschon die höher basischen einfachen Zinkhydroxychloride nur Doppelschichtengitter zeigen. Der Schichtenabstand von 7,8 Å entspricht dem bei einfachen Hydroxysalzen mit dieser Bauart gefundenen.

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Chemie der Hydroxydoppelsalze ausserordentlich komplex ist.

Zusammenfassung.

1. Bei der Umsetzung von Kupferoxyd bzw. Kupfer und Sauerstoff mit den Lösungen der Chloride von Nickel, Kobalt, Magnesium, Zink und Cadmium entstehen basische Doppelchloride der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{MeCl}_2$. Sie sind isomorph mit dem Kupferhydroxychlorid II γ . Daraus folgt, dass sie nicht singulären Verbindungen entsprechen, sondern Glieder einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe sind, d. h. dass im Kupferhydroxychlorid die Kupfer- durch andere Metallionen ersetzt werden können. Die einfach stöchiometrische Zusammensetzung ist auf die besonderen, bei der Herstellung herrschenden Verhältnisse zurückzuführen.

2. Beim Nickel, Kobalt, Zink und Magnesium wurde nebstdem ein Kupferhydroxydoppelchlorid erhalten, das im C6-Typ kristallisiert. Bei den drei ersten ist es stets instabil und zeigt, soweit analysiert, die Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{MeCl}_2$. Beim Magnesium ist diese Krystallart bei hohen Konzentrationen stabil; die Zusammensetzung kann in beträchtlichen Grenzen variieren.

3. Beim Nickel, Kobalt und Cadmium wurden zudem sehr instabile basische Kupferhydroxydoppelchloride mit Doppelschichtenstruktur erhalten.

4. Die Gitterdimensionen dieser Verbindungen werden, soweit sie sich aus *Debye-Scherrer*-Diagrammen ableiten lassen, tabellarisch zusammengestellt.

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

Bern, Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie.

220. Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze

von W. Feitknecht.

Mischphasen von Kupfer-Nickelhydroxychloriden¹⁾

bearbeitet von K. Maget.

(20. VI. 49.)

1. Einleitung.

In der vorausgehenden Arbeit wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung von Kupferoxyd bzw. Kupfer und Sauerstoff in Metallchloridlösungen als stabile Phasen basische Doppelchloride entstehen, die annähernd die Zusammensetzung $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{MeCl}_2$ haben. Sie sind isomorph mit Kupferhydroxychlorid $\text{II}\gamma$, dürften demnach Glieder einer kontinuierlichen Mischkristallreihe sein und ihre schon von *Mailhe*²⁾ festgestellte, annähernd einfach stöchiometrische Zusammensetzung ist auf den besonderen Bildungsmechanismus zurückzuführen. Neben dieser stabilen wurden noch weitere instabile Verbindungen gefunden. Am Beispiel der Kupfermagnesiumhydroxychloride wurde gezeigt, dass bei Verwendung anderer Herstellungsmethoden noch weitere stabile Krystallarten erhalten werden können. Es ist vorauszu sehen, dass dies auch bei anderen Systemen der Fall ist.

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die der weiteren Abklärung der Verhältnisse bei den Kupfer-Nickelhydroxychloriden dienen sollen. Dieses System erscheint besonders interessant, weil keines der 5 Hydroxychloride³⁾ des Nickels mit einem der Hy-

¹⁾ 8. Mitteilung über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. 7. Mitteilung vgl. vorangehende Arbeit.

²⁾ *Mailhe*, Ann. chim. et phys. **27**, 362 (1902).

³⁾ *Feitknecht* und *Collet*, Helv. **22**, 1428 (1939).