

Der Nachweis durch Papierechromatographie ist sicher spezifischer als die Farbreaktion von *Fearon* (mit Diacetylmonoxim), auf der die Bestimmung von *Gornall* und *Hunter* beruht. Alle bisherigen Untersuchungen über die Citrullinsynthese basieren auf dieser Methode. Unsere Befunde bestätigen und sichern daher die Annahme, dass die farbgebende Substanz, welche in Gewebsschnitten, im Homogenat oder in isolierten Mitochondrien der Leber gebildet wird, Citrullin ist.

Es ist allerdings denkbar, dass in der intakten Zelle das Citrullin nicht in freier Form auftritt, sondern als labile Verbindung (z. B. mit Phosphat), die sofort weiterreagiert. Doch müsste eine derartige Verbindung sehr unbeständig sein, so dass sie bei der Aufarbeitung leicht in freies Citrullin übergeht.

Zürich, Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

## 295. Zur Kenntnis des $\beta$ -Zinkhydroxyds

von **W. Feitknecht**.

(4. X. 49.)

Bei geeigneter Herstellung und geeignetem Auswaschen des amorphen Zinkhydroxyds wandelt sich dieses in die  $\beta$ -Modifikation<sup>1)</sup> um. Es wurde seinerzeit darauf hingewiesen, dass die Ausbildungsform verschieden ist, je nachdem, ob die Umwandlung in neutralem oder alkalischem Milieu erfolgt. Im erstern Fall erhält man federartige Aggregationsformen, entstanden durch Zusammenlagerung dünner rhombischer Plättchen, im letztern erkennt man unter dem Mikroskop unregelmässig ovale oder rundliche Plättchen, die seinerzeit als Somatoide aufgefasst wurden. Die Röntgendiagramme zeigten vielfach nur bei den intensiven Linien mit kleinem Ablenkungswinkel Übereinstimmung, während bei den schwächern Reflexen unter Umständen beträchtliche Abweichungen zu beobachten waren.  $\beta$ -Zinkhydroxyd tritt auch als Reaktionsprodukt bei der Korrosion von Zink in Natriumchloridlösung auf<sup>2)</sup>.

Vor einiger Zeit haben *Fricke* und *Meyring*<sup>3)</sup> die Bildungswärme von zwei in neutralem Milieu gewonnenen Formen von  $\beta$ -Zinkhydroxyd mit derjenigen einiger anderer Zinkhydroxydmodifikationen verglichen.

<sup>1)</sup> *W. Feitknecht*, *Helv.* **13**, 314 (1930).

<sup>2)</sup> *F. Aebi*, *Diss.* Bern 1946; *W. Feitknecht*, *Métaux et Corrosion* **23**, 192 (1947).

<sup>3)</sup> *R. Fricke* und *K. Meyring*, *Z. anorg. Ch.* **230**, 357 (1937).

Im Rahmen seiner Dissertation hat *E. Häberli*<sup>1)</sup> eine Methode zur Herstellung von  $\beta$ -Zinkhydroxyd gefunden, die wesentlich einfacher ist und einheitlichere Präparate liefert als die früher beschriebenen. Das amorphe Zinkhydroxyd wandelt sich ziemlich rasch in Oxyd um, wenn es ruhig unter der Mutterlauge belassen wird. Wird der Niederschlag dagegen weiter gerührt oder ständig geschüttelt, so wandelt er sich — wenn aus Nitrat gefällt — langsam in  $\beta$ -Hydroxyd um, vorausgesetzt, dass ein Unterschuss oder ein Überschuss an Natronlauge zugefügt wurde. Beim Versetzen mit der äquivalenten Laugenmenge entsteht auch beim Rühren im wesentlichen Oxyd. Die Anwesenheit von Chlorionen scheint die Bildung von Oxyd zu begünstigen.

Die Ausbildungsform ist eine andere, je nachdem, ob sich  $\beta$ -Hydroxyd bei Fällung mit einem Überschuss an Natronlauge, also in annähernd neutralem, oder mit einem Unterschuss, also in alkalischem Milieu, bildet; die Formen sind ähnlich den oben für neutrales und alkalisches Milieu beschriebenen. Die Röntgendiagramme dieser beiden Formen zeigen zwar grosse Ähnlichkeit, jedoch auch charakteristische Unterschiede. Mit einer leistungsfähigeren Apparatur (gefilterter Kupferstrahlung und einer Kamera mit 114,6 mm Durchmesser) gelang es uns, Röntgendiagramme herzustellen, die diese Unterschiede deutlicher zutage treten liessen.

Wir haben deshalb die Frage der verschiedenen Formen des  $\beta$ -Zinkhydroxyds weiter zu klären versucht, indem wir mehrere, in verschiedener Weise hergestellte Präparate einer erneuten röntgenographischen Prüfung unterzogen. Die Herstellungsweise, die Zusammensetzung der überstehenden Lösung und die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das Ergebnis ist, dass im wesentlichen nur zwei Formen beobachtet wurden:  $\beta_1$  in annähernd neutralem Milieu,  $\beta_2$  in alkalischem Milieu. Die Röntgendiagramme (Fig. 1a, 1b) jeder dieser Hauptformen unterscheiden sich nur im Intensitätsverhältnis der Reflexe und im Gang des Intensitätsabfalles mit zunehmendem Ablenkungswinkel.

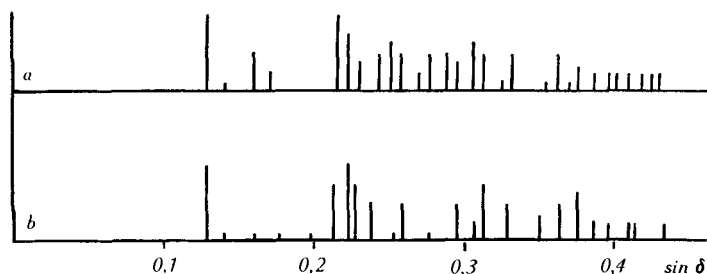


Fig. 1.  
Röntgendiagramme von a)  $\beta_1$ - b)  $\beta_2$ -Zinkhydroxyd.

<sup>1)</sup> Vgl. nachfolgende Mitteilung.

Die früher festgestellten grössern Unterschiede sind wohl vor allem auch darauf zurückzuführen, dass die Präparate z. T. nicht rein waren und unter Umständen noch Oxyd enthielten.

**Tabelle 1<sup>1)</sup>.**

	Herstellungsart	überstehende Lösung	Ergebnis
1	Aus amorphem $Zn(OH)_2$ hergestellt durch pseudomorphe Umsetzung von Oxalat mit Lauge	Wasser	$\beta 1$ (bestausgebildetes Diagramm)
2	Fällung von $Zn(NO_3)_2$ mit Laugenunterschuss, Schütteln	$p_H$ 6,4—7,4 $Zn(NO_3)_2$ $7 \cdot 10^{-2}$ — $7 \cdot 10^{-1}$ m.	$\beta 1$ (kleinere Intensitätsunterschiede, rascheres Abfallen der Intensität best. Linien mit zunehmendem Winkel)
3	Versetzen von NaOH mit überschüssiger $Zn(NO_3)_2$ -Lösung, Schütteln	wie 2	$\beta 1$ (ungefähr wie 2)
4	Ausgangsmaterial wie 1	0,1-m. NaOH	$\beta 2$ (bestausgebildetes Diagramm)
5	Fällen von $Zn(NO_3)_2$ mit Laugenüberschuss, Schütteln	0,01—0,03-m. NaOH und $NaNO_3$	$\beta 2$ (kleine Intensitätsunterschiede, rascheres Abfallen der Intensität best. Linien mit zunehmendem Winkel)

Die Unterschiede zwischen den beiden Diagrammen sind so gross, dass es gerechtfertigt erscheint,  $\beta 1$  und  $\beta 2$  als zwei verschiedene Modifikationen zu betrachten.

Um die Ansicht zu erhärten, dass es sich bei diesen beiden Formen tatsächlich um zwei verschiedene Modifikationen handelt, haben wir sie morphologisch noch etwas näher untersucht. Unter geeigneten Bedingungen erhält man in neutralem Milieu Krystallaggregationen mit so grossen Einzelindividuen, dass unter dem Mikroskop die Winkel der rhombischen Plättchen vermessen werden können. Die Idealform der Krystallplättchen von  $\beta 1$  ist in Figur 2a abgebildet; gelegentlich sind die spitzen Winkel abgeschnitten, was durch die gestrichelten Linien angedeutet ist.

Wir haben auch versucht, die normalerweise sich bildenden strahligen Aggregate von  $\beta 1$  elektronenmikroskopisch aufzunehmen, stiessen aber wegen der Grösse der Aggregationen auf Schwierigkeiten. Beim Versuch, die Aggregationen durch Ultraschall in die

<sup>1)</sup> Die hier zusammengestellten Versuche sind von Herrn A. Stäubli, stud. phil. II, ausgeführt worden.

Einzelindividuen zu zerlegen, ergab sich, dass dabei auch die Einzelkristalle in sehr feinlaminare Bruchstücke zerlegt werden. Es gelang schliesslich, von nicht beschallten Präparaten einzelne Randstellen der Strahlen der Aggregationen im Bild festzuhalten, und es zeigte sich, dass diese durch Zusammenlagerung von ausserordentlich dünnen, rhombischen Plättchen mit den in Figur 2a angegebenen Winkeln gebildet sind.

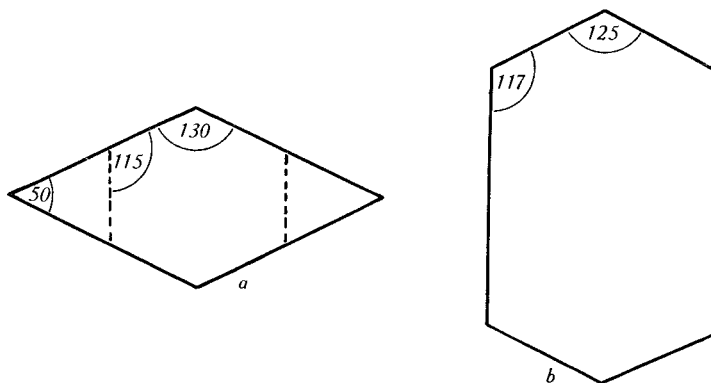


Fig. 2.

Idealfornen von a)  $\beta 1$ - b)  $\beta 2$ -Zinkhydroxyd.

Von den sich in alkalischem Milieu bildenden, tafeligen Gebilden von  $\beta 2$  liessen sich leicht elektronenmikroskopische Aufnahmen machen. Sie erwiesen sich als Aggregation von parallel gelagerten, sehr dünnen, länglichen sechseckigen Plättchen.

In Figur 2b ist die Idealforn mit den aus den elektronenmikroskopischen Bildern erhaltenen Mittelwerten für die Winkel wiedergegeben.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, dass die beiden Formen morphologisch recht ähnlich sind. Einmal krystallisieren beide ausgesprochen plätterig und die sechseckigen Formen von  $\beta 1$  erscheinen denjenigen von  $\beta 2$  analog. Der stumpfe Winkel von  $\beta 1$  ist aber deutlich grösser, so dass wir doch auf Grund der Ausbildungsformen auf zwei, unter sich sehr ähnliche Modifikationen schliessen können.

Die plätterige Ausbildung spricht dafür, dass beide Modifikationen ein Schichtengitter besitzen. Aus dem innersten Reflex der Röntgendiagramme lässt sich für beide Formen ein Schichtenabstand von 5,67 Å berechnen. Für eine Schichtenstruktur spricht auch die Beobachtung von Bürki<sup>1)</sup>, dass sich  $\beta 1$ -Hydroxyd in einer verdünnten Lösung von Zinknitrat und Naphtolgelb streng topochemisch in die kürzlich beschriebene<sup>2)</sup> Zinkhydroxyd-Naphtolgelbverbindung um-

<sup>1)</sup> H. Bürki, Diss. Bern 1949.

<sup>2)</sup> W. Feitknecht und H. Bürki, Experientia 5, 154 (1949).

setzt. Länge und Breite der Plättchen bleiben vollständig erhalten, die Dicke muss aber beträchtlich zunehmen, da der Schichtenabstand um ca. 14 Å wächst. Es kann dies so gedeutet werden, dass die Schichten der  $\beta$ -Hydroxyde ähnlich gebaut sind wie diejenigen beim C6-Typ, allerdings deformiert (vgl. die Winkel der sechseckigen Formen). Bei der Umsetzung mit Naphtolgelb lagern sich Farbstoff- und Zinkionen zwischen die Schichten; in diesen erfolgt eine Verschiebung der Ionen zu der hexagonalen Symmetrie des C6-Typs.

### Zusammenfassung.

Aus röntgenographischen und morphologischen Untersuchungen ergibt sich, dass die verschiedenen Formen von  $\beta$ -Zinkhydroxyd zwei besonderen Modifikationen,  $\beta 1$  und  $\beta 2$ , zuzuordnen sind.  $\beta 1$  bildet sich in neutralem,  $\beta 2$  in schwach alkalischem Milieu. Beide Modifikationen besitzen ein Schichtengitter mit gleichem Schichtenabstand.

Der elektronenmikroskopische Teil der Untersuchungen wurde durch Zuwendungen aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes ermöglicht.

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

## 296. Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze<sup>1)</sup>

von W. Feitknecht und H. Buser.

(4. X. 49.)

### 1. Einleitung.

Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden<sup>2)</sup>, dass die Calcium-Aluminiumhydroxysalze nach Zusammensetzung und morphologischer Ausbildung in zwei verschiedene Gruppen unterteilt werden können. Als Gruppe II werden die plätterigen der Bruttozusammensetzung  $3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaX}_2, n \text{H}_2\text{O}$  bezeichnet, als Gruppe I die nadeligen der Zusammensetzung  $3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaX}_2, n \text{H}_2\text{O}$ , wobei  $\text{X}_2$  auch ein zweiwertiges Anion bedeuten kann. Von folgenden Anionen sind Verbindungen der Gruppe I beschrieben worden:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{SeO}_4''$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_2''$ ,  $\text{OH}'$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{HCO}_2'$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2'$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2'$ . Jones nimmt an, dass sie alle dem Sulfat, dem Ettringit strukturverwandt seien. Aus der Reihe fallend sind die beiden von

<sup>1)</sup> 9. Mitt. über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, 8. Mitt. vgl. Helv. **32**, 1667 (1949).

<sup>2)</sup> F. E. Jones, Proc. of the Symp. on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938.