

245. Zur Kenntnis der Hydroxychromate. II. Über den Bau der Zinkhydroxychromate

von W. Feitknecht und L. Hugi-Carmes.

(11. X. 54.)

1. Einleitung.

Die Struktur sehr vieler Hydroxysalze zweiwertiger Metalle lässt sich in einfacher Weise auf den Magnesiumhydroxyd-Typ (C6-Typ) zurückführen¹). Es lassen sich vor allem zwei Gruppen von Hydroxysalzen unterscheiden, von denen jede einer besonderen Abwandlungsart des C6-Typs entspricht.

Auf diese Bauprinzipien wurde durch Auswertung von *Debye-Scherrer*-Diagrammen und allgemein chemische Überlegungen geschlossen. Für einige Hydroxysalze liegen heute vollkommene Strukturbestimmungen vor, durch die frühere Strukturvorschläge verifiziert und präzisiert worden sind.

Die früher entwickelte Methode gestattet, bei den in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Zinkhydroxychromaten²) auch ohne strenge Strukturanalyse den Aufbau in den Grundzügen festzulegen. Das Vorgehen ist das folgende: Die Pulveraufnahmen werden indiziert und daraus die Dimensionen der Elementarzelle ermittelt. Aus der chemischen Analyse und der Dichte lässt sich die Zahl der Atome in der Elementarzelle bestimmen. Auf Grund geometrischer Überlegungen und durch Vergleich mit bekannten Strukturen lassen sich weitere Schlüsse über die Anordnung der Chromationen ziehen. Eine Bestätigung und Präzisierung der so erhaltenen Strukturvorschläge durch Intensitätsberechnungen konnte noch nicht durchgeführt werden.

Zu eindeutigen Strukturvorschlägen sind wir bei Hydroxychromat I β , II α , II β , III α und III β gekommen; bei I α lag zu wenig Material für eine Konstitutionsermittlung vor.

2. Hydroxychromat I β .

Hydroxychromat I β lässt sich hexagonal indizieren, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Sämtliche beobachteten Reflexe gehorchen der Rhomboederbedingung. Das a der hexagonalen Zelle ist mit 3,11 Å um 0,08 Å kleiner als das a des hypothetischen Zinkhydroxyds vom C6-Typ.

¹) Vgl. die Mitt. von W. Feitknecht und Mitarbeiter in Helv. **16**, 427 (1933); **19**, 467 (1936) und ff.; Fortschr. chem. Forsch. **2**, 670–757 (1953).

²) W. Feitknecht & L. Hugi-Carmes, Helv. **37**, 2093 (1954) (im folgenden als I bezeichnet).

Tabelle 1.

Indizierung von Hydroxychromat I β mit $a = 3,11$ und $c = 27,60$.

| Ind. | $\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\vartheta_{\text{gef.}}$ | Int. | d |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|------|-------|
| 003 | 0,00700 | 0,00705 | 9 | 9,161 |
| 006 | 0,02798 | 0,02794 | 8 | 4,603 |
| 009 | 0,06296 | 0,06270 | 7 | 3,070 |
| 102 | 0,08472 | 0,08497 | 10 | 2,636 |
| 104 | 0,09405 | 0,09394 | 2 | 2,507 |
| 105 | 0,1010 | 0,1010 | 7 | 2,419 |
| 107 | 0,1197 | 0,1194 | 6 | 2,223 |
| 108 | 0,1313 | 0,1311 | 9 | 2,122 |
| 10 (10) | 0,1593 | 0,1590 | 4 | 1,927 |
| 10 (11) | 0,1757 | 0,1752 | 4 | 1,836 |
| 10 (14) | 0,2340 | 0,2321 | 4 | 1,593 |
| 110 | 0,2448 | 0,2444 | 9 | 1,555 |
| 113 | 0,2518 | 0,2515 | 4 | 1,532 |
| 116 | 0,2728 | 0,2722 | 5 | 1,473 |
| 10 (16) | 0,2806 | 0,2789 | 5 | 1,455 |
| 119 | 0,3078 | 0,3070 | 5 | 1,386 |
| 202 | 0,3296 | 0,3290 | 6 | 1,340 |
| 204 | 0,3389 | 0,3380 | 3 | 1,321 |
| 205 | 0,3459 | 0,3446 | 2 | 1,309 |
| 11 (12) | 0,3567 | 0,3555 | 2 | 1,289 |
| 207 | 0,3646 | 0,3639 | 2 | 1,273 |
| 208 | 0,3762 | 0,3740 | 4 | 1,256 |

Wir schliessen, dass hexagonale Schichten so übereinandergelagert sind wie beim C19-Typ (CdCl_2 -Typ). Der Abstand der einzelnen Schichten $c' = c/3$ beträgt $9,2 \text{ \AA}$; er ist demnach um ca. $4,6 \text{ \AA}$ grösser, d. h. rund doppelt so gross wie beim Hydroxyd.

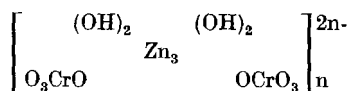
Aus der Dichte von $3,84$ ergibt sich, dass in der Elementarzelle $3,9$ d. h. rund 4 Zinkatome enthalten sind, oder ein Formelgewicht $\text{Zn}_4(\text{OH})_4(\text{CrO}_4)_2$. Da sich die Zelle über 3 Schichten erstreckt und jede Schicht pro Zelle 1 Zn enthält, muss das $4.$ Zinkatom zwischen den Schichten untergebracht werden. Für die 3 Zn-Atome der Schichten gibt es nur 4 OH-Ionen; es müssen demnach die fehlenden zwei durch je ein O-Atom von Chromationen ersetzt sein. Es liegt demnach eine Einfachschichtenstruktur vor, bei der OH-Ionen der Hydroxydschicht durch CrO_4 -Ionen ersetzt sind.

Ein ähnlicher Bau wurde seinerzeit für Cadmiumhydroxysulfat III vorgeschlagen¹⁾. Die Ersetzbarkeit von OH-Ionen in Hydroxydschichten durch Ionen von Sauerstoffsäuren ist von *Nowacki & Scheidegger*²⁾ bestätigt worden.

¹⁾ *W. Feitknecht & W. Gerber*, *Helv.* **28**, 1454 (1945).

²⁾ *W. Nowacki & R. Scheidegger*, *Acta cryst.* **3**, 471 (1950); *Helv.* **35**, 375 (1952).

Ein Ersatz einwertiger OH-Ionen durch zweiwertige CrO₄-Ionen bedingt, dass die Schichten negative Ladungen erhalten, die durch dazwischen gelagerte positive Zinkionen ausgeglichen werden. Da jedes 3. OH-Ion durch ein Chromation ersetzt ist, ergibt sich das folgende Formelbild für den Bau der Schichten:



Diese Schichten sind wie beim C19-Typ übereinander angeordnet, d. h. so, dass immer die 4. wieder senkrecht über der ersten liegt. Die überschüssigen Zn-Ionen sind zwischen diesen Schichten eingebaut. Die Verbindung lässt sich in einfachster Weise formulieren: [Zn₃(OH)₄(CrO₄)₂Zn].

Nach dieser Anordnung sind zwischen die, die beiden Seiten der Zn-Ionen bedeckenden OH–O-Schichten zwei Lagen von O-Atomen eingeschoben; jede Lage enthält gleich viel O-Atome (vgl. Fig. 1a). Der gefundene Schichtenabstand ist in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung. Die Struktur kann auch aufgefasst werden als eine annähernd dichteste Kugelpackung von O-Atomen und OH-Gruppen, bei der 3/4 der Zinkatome in oktaedrischen, die Chromatome in tetraedrischen Lücken eingebaut sind. Die Koordination des restlichen Viertels der Zinkatome ist noch unbekannt.

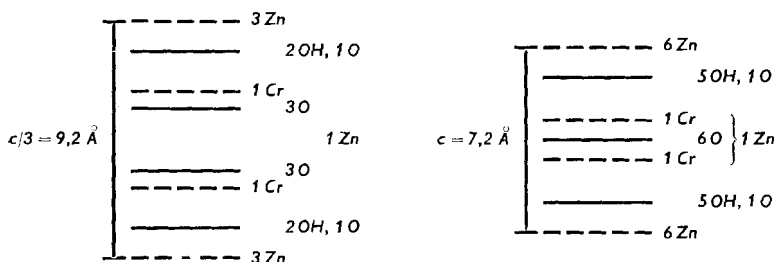


Fig. 1.

a) Hydroxychromat Iβ.

b) Hydroxychromat IIβ.

Die gefundene kleine Elementarzelle schliesst aus, dass die Chromationen und die zwischen den Schichten eingelagerten Zn-Ionen streng geordnet sind. In der Fig. 1a ist der Bau der Schichten dieser Verbindung schematisch wiedergegeben.

3. Hydroxychromat IIβ.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychromat IIβ lässt sich hexagonal indizieren (vgl. Tab. 2).

Aus dem allgemeinen Gang der Intensität der Linien und den Dimensionen der Elementarzelle, $a = 3,12 \text{ \AA}$, $c = 7,2 \text{ \AA}$, ergibt sich, dass die Verbindung im C6-Typ kristallisiert, d. h. ein Einfach-

schichtengitter, ähnlich wie Kobalhydroxynitrat $\text{II}\alpha^1$) und Nickelhydroxynitrat II^2) besitzt. Wie bei diesen ist ein Teil der OH-Ionen der Hydroxydschicht durch Chromationen ersetzt, und ein Teil der Zinkionen ist zum Ladungsausgleich zwischen den Schichten angeordnet.

Tabelle 2.

Indizierung von Hydroxychromat $\text{II}\beta$ mit $a = 3,12$ und $c = 7,20$.

| Ind. | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | Int. | d |
|-------|------------------------------|------------------------------|------|-------|
| 001 | 0,01142 | 0,01137 | 8 | 7,215 |
| 002 | 0,04569 | 0,04575 | 3 | 3,592 |
| 100 | 0,08109 | 0,08111 | 10 | 2,698 |
| 101 | 0,09251 | 0,09242 | 9 | 2,528 |
| 102 | 0,1268 | 0,1273 | 5 | 2,154 |
| { 103 | 0,1839 | 0,1860 | 2 | 1,782 |
| { 004 | 0,1827 | | | |
| 110 | 0,2433 | 0,2425 | 9 | 1,561 |
| 111 | 0,2547 | 0,2537 | 5 | 1,526 |
| 104 | 0,2638 | 0,2675 | 4 | 1,486 |
| 112 | 0,2890 | 0,2879 | 3 | 1,432 |

Die Dichte beträgt 3,69; daraus ergibt sich, dass die Elementarzelle 1,16 Zn-Atome, oder $\frac{1}{3}$ eines Formelgewichtes ZnCrO_4 , 2,5 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, d. h. $\text{Zn}_{1,17}(\text{OH})_{1,67}(\text{CrO}_4)_{0,33}$, enthält. Davon sind 1 Zn in der Schicht, 0,17 dazwischen angeordnet. Für den Bau der Schichten ergibt sich schematisiert das Formelbild $[(\text{OH})_3\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{OCrO}_3]_n^{\text{p}}$. Die Schichten enthalten also gerade halb soviel Chromationen wie bei Hydroxychromat $\text{I}\beta$. Die Schichten sind so zusammengebaut, dass die Zinkatome senkrecht übereinanderstehen. Die Elementarzelle enthält nur $\frac{1}{3}$ CrO_4^- - und $\frac{1}{6}$ Zn-Ionen in den Zwischenschichten; diese Ionen sind demnach nicht streng geordnet eingebaut. Die Verbindung lässt sich formulieren: $[\text{Zn}_6(\text{OH})_{10}(\text{CrO}_4)\text{Zn}]$. Es ist anzunehmen, dass ähnlich wie beim Kupferhydroxynitrat der Ersatz der OH-Ionen durch CrO_4^{2-} -Ionen gleichmässig bei beiden Seiten der die Zn-Ionen bedeckenden Schichten erfolgt, dass also die O-Atome der Mittelschicht von zwei verschiedenen Zinkhydroxychromatschichten stammen. Die Anordnung der Atome parallel zur c-Achse lässt sich deshalb durch das in Fig. 1 b gezeichnete Schema darstellen.

4. Hydroxychromat $\text{III}\beta$.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychromat $\text{III}\beta$ ist demjenigen von $\text{II}\beta$ sehr ähnlich, enthält aber noch eine grössere Zahl zusätzlicher Linien („Überstrukturlinien“). Die vollständige Indizierung gelingt, wenn 100 von $\text{II}\beta$ mit 120 beziffert wird, d. h. wenn

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. 19, 831 (1936).

²⁾ W. Feitknecht & A. Collet, Helv. 23, 180 (1940).

$a = 8,25 \text{ \AA}$, d. h. $\sqrt{7}$ so gross angenommen wird wie bei $\text{II}\beta$ (vgl. Tab. 3). Der Schichtenabstand ist bei beiden Verbindungen fast gleich. In Fig. 2 ist die Grundfläche der Elementarzelle in das hexagonale Netz der Zinkschichten eingetragen.

Tabelle 3.

Indizierung von Hydroxychromat $\text{III}\beta$ mit $a = 8,25$ und $c = 7,24$.

| hkl | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | Int. | d |
|-------|------------------------------|------------------------------|------|-------|
| 001 | 0,01130 | 0,01129 | 8 | 7,246 |
| 101 | 0,02290 | 0,02289 | 2 | 3,086 |
| 110 | 0,03480 | 0,03478 | 6 | 4,121 |
| 002 | 0,04518 | 0,04520 | 3 | 3,615 |
| 200 | 0,04640 | 0,04648 | 8 | 3,563 |
| 102 | 0,05678 | 0,05645 | 6 | 3,234 |
| 120 | 0,08120 | 0,08111 | 9 | 2,698 |
| 121 | 0,09250 | 0,09266 | 10 | 2,524 |
| 300 | 0,1044 | 0,1044 | 4 | 2,378 |
| 301 | 0,1157 | 0,1153 | 2 | 2,263 |
| 122 | 0,1264 | 0,1258 | 6 | 2,166 |
| 220 | 0,1392 | 0,1391 | 2 | 2,060 |
| { 130 | 0,1508 | | | |
| { 221 | 0,1505 | 0,1502 | 2 | 1,983 |
| { 004 | 0,1807 | | | |
| { 123 | 0,1828 | 0,1813 | 5 | 1,808 |
| 132 | 0,1960 | 0,1956 | 5 | 1,738 |
| { 402 | 0,2308 | | | |
| { 231 | 0,2317 | 0,2306 | 2 | 1,600 |
| 140 | 0,2436 | 0,2432 | 9 | 1,558 |
| 141 | 0,2549 | 0,2545 | 6 | 1,524 |
| 124 | 0,2619 | 0,2591 | 3 | 1,510 |
| 232 | 0,2656 | 0,2653 | 3 | 1,492 |
| 142 | 0,2888 | 0,2871 | 2 | 1,434 |
| 240 | 0,3248 | 0,3245 | 4 | 1,349 |
| 241 | 0,3361 | 0,3356 | 6 | 1,326 |

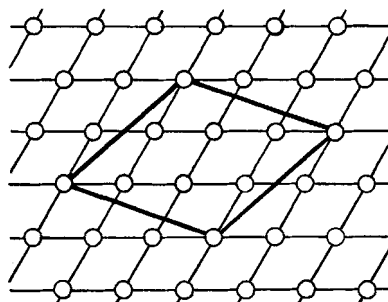


Fig. 2.

Grundfläche der Elementarzelle von Hydroxychromat III.

Für die Strukturdiskussion haben wir die beiden Grenzformen der Kristallart III β einzeln zu betrachten.

Die Dichte für ein Präparat der Zusammensetzung ZnCrO_4 , $3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ bestimmten wir zu 3,65. Daraus ergibt sich eine Elementarzelle, die 8 Zinkatome enthält. Wie aus der Fig. 2 ohne weiteres hervorgeht, können von diesen 8 Zn-Atomen nur 7 in den Zinkhydroxydschichten untergebracht werden, das 8. ist demnach zwischen den Schichten eingebaut. Für die Schichten ergibt sich schematisch das Formelbild: $[(\text{OH})_7\text{Zn}_7(\text{OH})_5(\text{O}(\text{CrO}_3)_2)]^{-2}$. Die zwischen den Hydroxydschichten liegende, von den Chromationen stammende Sauerstoffschicht ist nicht mehr dichtest gepackt, sie enthält auf 7 OH-Gruppen (bzw. 6 OH und 1 O) nur 6 O-Atome. Im Unterschied zum I β und II β sind aber die Chromationen streng geordnet. Der Bau der Schichten ergibt sich aus dem Schema der Fig. 3a. Die Verbindung lässt sich formulieren: $[\text{Zn}_7(\text{OH})_{12}(\text{CrO}_4)_2\text{Zn}]$.

Für die Dichte eines Präparates der Zusammensetzung ZnCrO_4 , $4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ erhielten wir einen Wert von 3,79¹⁾. Das Tetrahydroxychromat ist demnach wesentlich dichter als das Trihydroxychromat. Die Elementarzelle enthält 8,75 Zn-Atome. Der Atombestand einer Elementarzelle ist durch die Formel $[\text{Zn}_{8,75}(\text{OH})_{14}(\text{CrO}_4)_{1,75}]$ gegeben.

Von den Zinkatomen sind in den Schichten 7, zwischen den Schichten 1,75 unterzubringen.

Die Zinkatome in den Schichten sind beidseitig bedeckt pro Elementarzelle mit total 12,25 OH-Ionen und 1,75 O-Atomen von Chromationen. In einer Schicht dazwischen sind die $1,75 \cdot 3$ O-Atome der Chromationen sowie die restlichen OH-Ionen untergebracht, d. h. pro Elementarzelle beträgt die Summe der O-Atome und OH-Ionen dieser Schicht wiederum 7. Der Bau der Schichten ist schematisch in Fig. 3b wiedergegeben. Die Formel der Verbindung kann geschrieben werden: $[\text{Zn}_7(\text{OH})_{12,25}(\text{CrO}_4)_{1,75}(\text{ZnOH})_{1,75}]$. Damit erhält diese Struktur wiederum eine annähernd dichteste Packung von OH-Gruppen und O-Atomen.

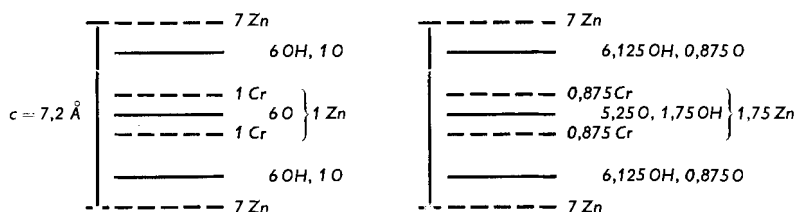


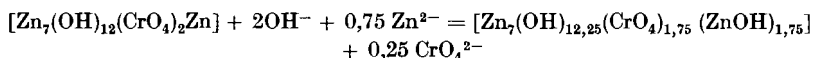
Fig. 3.

a) III β (Trihydroxychromat).b) III β (Tetrahydroxychromat).

Das Trihydroxychromat kann kontinuierlich in das Tetrahydroxychromat übergeführt werden. Auf Grund der oben beschrie-

¹⁾ Den gleichen Wert gibt auch *J. G. Weinmann*, *By Gum* **22** (5), 3 (1951), an.

benen Konstitution der beiden Hydroxychromate ist dieser Übergang so zu verstehen, dass eine Teil der Chromationen des Gitters durch Hydroxylionen ersetzt wird. Da der Raumbedarf der Hydroxylionen wesentlich kleiner ist, so wird zugleich Zinkhydroxyd eingelagert. Wir können den Übergang des Tri- in das Tetrahydroxychromat formulieren:



Es liegt demnach hier ein neuartiger gekoppelter Ersatz eines grossen zweiwertigen Ions durch ein kleines einwertiges vor, bei dem zur Raumauffüllung zugleich noch äquivalente Mengen negativer und positiver Ionen eingelagert werden. Von diesen Ionen werden soviel eingelagert, dass die Lücken im Gitter aufgefüllt werden.

Es ist bemerkenswert, dass das Tri- und das Tetrahydroxychromat ein fast identisches Röntgendiagramm geben. Die „Überstrukturlinien“ des Trihydroxychromates werden wohl im wesentlichen durch die Anordnung der Chromationen bestimmt, während die zwischen den Schichten eingebauten Zinkionen über eine grössere Zahl möglicher Plätze statistisch verteilt sind. Beim Tetrahydroxychromat ist die Anordnung der Chromationen offenbar dieselbe, nur dass $\frac{1}{8}$ davon ausfallen.

Wie bei Hydroxychromat II β dürften die überschüssigen Zn-Ionen in Ebenen zu beiden Seiten der mittleren O-, bzw. O, OH-Schicht liegen.

5. Die Hydroxychromate II α und III α .

Die Röntgendiagramme von Hydroxychromat II α und III α (vgl. Strichzeichnungen von I) lassen ohne weiteres erkennen, dass das c der Elementarzelle mehr als doppelt so gross ist wie bei den wasserfreien Hydroxychromaten II β und III β . Die Diagramme können wiederum hexagonal indiziert werden (vgl. Tab. 4 und 5).

Tabelle 4.

Indizierung von Hydroxychromat II α mit $a = 3,13$ und $c = 17,2$.

| Ind. | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | Int. | d |
|------|------------------------------|------------------------------|------|-------|
| 001 | 0,002002 | 0,001989 | 8 | 17,25 |
| 002 | 0,008005 | 0,007983 | 10 | 8,613 |
| 003 | 0,01801 | 0,01818 | 2 | 5,708 |
| 100 | 0,08056 | 0,08066 | 10 | 2,706 |
| 102 | 0,08856 | 0,08940 | 3 | 2,570 |
| 104 | 0,1126 | 0,1255 | 2 | 2,169 |
| 110 | 0,2417 | 0,2418 | 9 | 1,563 |
| 112 | 0,2497 | 0,2500 | 2 | 1,537 |

Tabelle 5.

Indizierung von Hydroxychromat III α mit $a = 8,28$ und $c = 18,0$.
Es sind nur die Indizes der intensiveren Reflexe bis 224 angegeben.

| Ind. | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | Int. | d |
|---------|------------------------------|------------------------------|------|-------|
| 001 | 0,001824 | 0,001823 | 9 | 18,02 |
| 002 | 0,007294 | 0,007310 | 10 | 9,00 |
| 100 | 0,01152 | 0,01147 | 2 | 7,19 |
| 101 | 0,01334 | 0,01330 | 2 | 6,68 |
| 003 | 0,01641 | 0,01636 | 6 | 6,02 |
| 102 | 0,01881 | 0,01891 | 5 | 5,60 |
| 110 | 0,03456 | 0,03448 | 8 | 4,14 |
| 112 | 0,04185 | 0,04178 | 5 | 3,76 |
| 200 | 0,04808 | 0,04648 | 5 | 3,56 |
| 113 | 0,05097 | 0,05099 | 8 | 3,40 |
| 105 | 0,05711 | 0,05813 | 7 | 3,19 |
| 120 | 0,08064 | 0,08066 | 10 | 2,71 |
| 122 | 0,08793 | 0,08797 | 10 | 2,59 |
| 205 | 0,09167 | 0,09290 | 2 | 2,52 |
| 123 | 0,09705 | 0,09753 | 8 | 2,46 |
| 300 | 0,1037 | 0,1033 | 6 | 2,39 |
| 302 | 0,1110 | 0,1109 | 3 | 2,31 |
| 303 | 0,1201 | 0,1198 | 3 | 2,22 |
| 125 | 0,1262 | 0,1273 | 7 | 2,15 |
| 220 | 0,1382 | 0,1379 | 3 | 2,07 |
| 130 | 0,1496 | 0,1495 | 3 | 1,99 |
| { 223 | 0,1546 | | | |
| { (132) | 0,1569 | 0,1545 | 3 | 1,95 |

Wir haben die Dichte eines Hydroxychromates III α der Zusammensetzung $\text{ZnCrO}_4, 3\text{Zn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt und erhielten einen Wert von 3,37. Daraus ergibt sich, dass die Elementarzelle 16,4, d. h. abgerundet 16 Zinkatome enthält, also doppelt soviel wie das Trihydroxychromat III β . Der Atombestand einer Elementarzelle wird demnach durch die Formel $[\text{Zn}_{16}(\text{OH})_{24}(\text{CrO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ wiedergegeben.

Der c-Abstand 18,0 Å ist um 3,5 Å grösser als der doppelte Schichtenabstand von III β , was ungefähr der Dicke einer monomolekularen Wasserschicht entspricht. Dies führt zur Annahme, dass beim III α Schichten von gleichem Bau vorliegen wie bei III β , dass aber zwischen jede zweite Schicht eine Schicht von Wassermolekeln eingelagert ist.

Da die Schichten von III β durch die Chromationen verzahnt sind, kann es sich allerdings nicht um die Einlagerung einer glatten Wasserschicht handeln. Es dürfte vielmehr so sein, dass die Verzahnung aufgehoben wird und dadurch Atomlagen entstehen mit O-Atomen von Chromationen und H_2O -Molekeln (vgl. Schema

Fig. 4 b). Bei dichtester Packung der Sauerstoffatome können so in der Elementarzelle 8 H₂O enthalten sein, was dem gefundenen H₂O-Gehalt entspricht. Die Formel einer Elementarzelle kann deshalb geschrieben werden: [(Zn₇(OH)₁₂(CrO₄)₂Zn)₂(H₂O)₈].

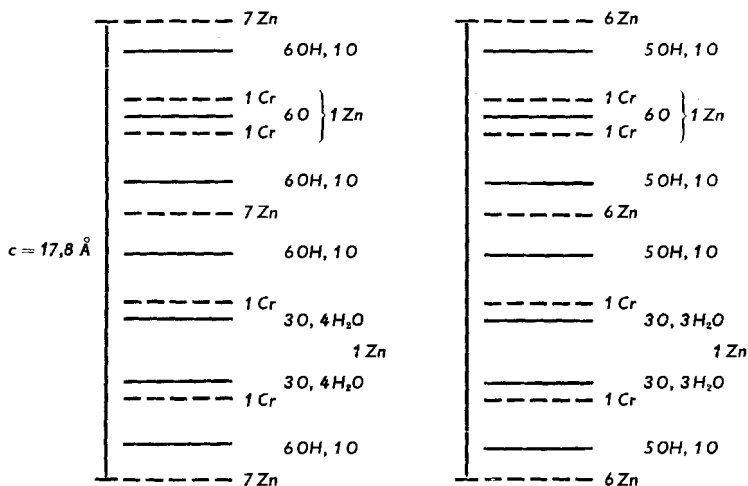


Fig. 4.

b) Hydroxychromat III α .

a) Hydroxychromat II α .

Mit diesem Strukturvorschlag von III α stehen die Veränderungen, die das Röntgendiagramm zeigt, wenn Präparate von III α entwässert werden, in Übereinstimmung.

Wir haben ein Präparat der Zusammensetzung ZnCrO₄, 3Zn(OH)₂, 2H₂O im Trockenschrank auf 110° erwärmt und die Wasserabgabe durch Bestimmen des Gewichtsverlustes zeitlich verfolgt. Von einer parallel dazu entwässerten Probe wurden Röntgenaufnahmen hergestellt. Einige der Daten dieses Entwässerungsversuches sind in der Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.
Entwässerung von Hydroxychromat III β .

| Dauer der Entw. | H ₂ O-Gehalt | c | c/2 bez. c |
|-----------------|-------------------------|--------|-------------|
| 0 | 2 | 17,8 | 8,9 |
| 10' | 1,38 | 17,2 | 8,6 |
| 20' | 0,92 | 17,0 | 8,5 |
| 40' | 0,33 | 16,9 | 8,45 |
| 3 h | 0,15 | (16,8) | (8,4) ~ 7,9 |
| 25 h | 0 | (16,8) | (8,4) ~ 7,5 |

Wie man sieht, ist der grösste Anteil des Wassers schon nach 1/2 bis 1 Std. abgegeben, die Abgabe des letzten Restes erfolgt dann sehr langsam.

In der Fig. 5 sind die Röntgendiagramme von parallel zu den gewogenen Präparaten entwässerten Proben wiedergegeben. Wie man sieht, sind schon nach Abgabe von wenig mehr als $\frac{1}{4}$ des Wassergehaltes die Pyramidenreflexe zum grossen Teil verschwunden, die Prismenreflexe aber unverändert geblieben. Die Basisreflexe sind etwas nach grössern Ablenkungswinkeln verschoben, d. h. der Schichtenabstand ist etwas kleiner geworden (vgl. Tab. 5). Bis zur Abgabe von ca. $\frac{3}{4}$ des Wassergehaltes ändert sich das Röntgendiagramm nicht mehr stark, es findet nur eine relativ kleine weitere Abnahme des Schichtenabstandes statt, verbunden mit einer Abnahme der relativen Intensität von 001.

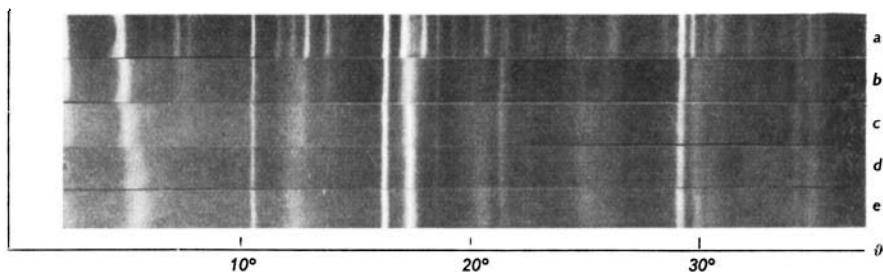


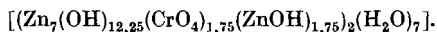
Fig. 5. Entwässerung von Hydroxychromat III α bei 110°.

- a) ursprüngliches Produkt; b) nach 10 Min.; c) nach 30 Min.; d) nach 3 Std.; e) nach 25 Std.

Die Abgabe des restlichen Wassers bewirkt, dass 001 fast vollständig verschwindet und 002 aufgespalten wird. Die noch vorhandenen Pyramidenreflexe sind stark verbreitert, die Prismenreflexe dagegen aber sind scharf. Dies bedeutet, dass in den a-Richtungen die Gitterabstände konstant, in der c-Richtung aber beträchtliche Gitterstörungen vorhanden sind. Das vollständig entwässerte Produkt kann als ein stark fehlgeordnetes III β mit $c \sim 7,5 \text{ \AA}$ aufgefasst werden, dem noch kleine Überreste von Kristallbruchstücken mit etwas mehr als doppelt so grossem Abstand beigemischt sind ($c = 16,8 \text{ \AA}$).

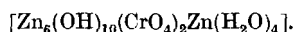
Diese Beobachtungen lassen sich in einfacher Weise mit dem oben geschilderten Aufbau von III α in Zusammenhang bringen. Der Austritt des Wassers bewirkt zunächst nur ein geringes Näherücken der O-Atome der benachbarten Chromationen. Dagegen findet vorerst keine Verzahnung der Chromationen statt, da im allgemeinen die beim Austritt von Wassermolekeln entstehenden Lücken nicht mit O₃-Gruppen von darüberliegenden Chromatlagen übereinstimmen werden. Erst wenn das Wasser fast ganz abgegeben ist, erfolgt die Verzahnung der Chromationen in einem langsamen Prozess, und in geringem Masse bleiben Bezirke zurück, bei denen die Verzahnung auch nach vollständiger Entwässerung nicht stattfinden kann. Die Art der Gitterstörungen, die bei der Wasserabgabe auftreten, sind mit dem geschilderten Mechanismus in Übereinstimmung.

Die hydroxyreiche Form von III α , das hydratisierte Tetrahydroxychromat, ist nicht näher untersucht worden. Auf Grund der Analyse¹⁾ ergibt sich für die Zusammensetzung die Bruttoformel $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Es ist anzunehmen, dass zwischen jede zweite Schicht vom Bau, wie er in Fig. 3b wiedergegeben ist, Wassermolekeln eingelagert sind. Die Formel einer Elementarzelle kann deshalb geschrieben werden:



Die Zahl der Wassermolekeln pro Elementarzelle ist demnach 7, gleich wie die Zahl der O und OH einer Teilschicht.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychromat II α lässt ohne weiteres erkennen, dass zwischen dieser Verbindung und II β eine ähnliche Beziehung besteht wie zwischen III α und III β . Eine Dichtebestimmung, die bei der Instabilität der Verbindung nicht sehr zuverlässig ausfiel, ergab einen Wert von 3,38, woraus sich die Zahl der Zn-Atome in der Elementarzelle zu 2,26 statt wie zu erwarten zu 2,33 ergibt. Die Formel für II α wird dann



Die Zahl der Wassermolekeln in der dreifachen Elementarzelle wird 4, also kleiner als die Zahl der OH und O einer Teilschicht. Da die ersten Anteile Wasser sehr leicht abgegeben werden, ist es wahrscheinlich, dass der von uns gefundene Wert etwas zu niedrig ist und dass bei Sättigung pro Elementarzelle 6 Wassermolekeln vorhanden sein können. Wahrscheinlich ist auch der Schichtenabstand etwas grösser als der für ein schon teilweise entwässertes Präparat erhaltene. Für den Bau dieser Verbindung ergibt sich das in Fig. 4a gezeichnete Schema.

Das Röntgendiagramm von I α lässt sich hexagonal indizieren, wenn $a = 11,0$ und $c = 29,2$ angenommen wird. a ist demnach etwas mehr als $2 \cdot \sqrt{3}$ so gross wie a von I β , c etwas grösser als c von I β . Es scheint demnach eine im Prinzip ähnliche Struktur vorzuliegen wie bei I β , aber mit einem etwas grösseren Abstand der Zn-Atome (3,16 statt 3,11 Å) und einem grösseren Schichtenabstand ($c' = 9,7$ statt 9,2). Die Ordnung des Gitters ist vollkommener als bei I β .

Zusammenfassung.

1. Die Hydroxychromate I β , II α , II β , III α und III β kristallisieren alle hexagonal in Einfachschichtengittern. Die Dimensionen der Elementarzelle lassen sich aus den Pulverdiagrammen berechnen. Aus röntgenographischen Daten, der Zusammensetzung und der Dichte lässt sich die Struktur dieser Verbindungen ableiten.

2. Die wichtigsten Strukturdaten dieser Verbindungen sind die folgenden: (vgl. Tab. 6)

¹⁾ Vgl. I.

Tabelle 6.

| Bez. | Bruttoformel | Gitterdimensionen | | | | | | s | Z _b | Z _{th} | Formel der Elementarzelle |
|------|---|-------------------|-------|------|------|------|------|-------|---|-----------------|---------------------------|
| | | a | c | a' | c' | | | | | | |
| Iβ | ZnCrO ₄ ·1Zn(OH) ₂ | 3,11 | 27,60 | 3,11 | 9,2 | 3,84 | 3,9 | 4 | [Zn ₂ (OH) ₄ (CrO ₄) ₂ Zn] | | |
| IIα | ZnCrO ₄ ·2,5Zn(OH) ₂ ·2H ₂ O (evtl. 3H ₂ O) | 3,13 | 17,2 | 3,13 | | 3,38 | 2,26 | 2,33 | [Zn ₂ (OH) _{3,33} (CrO ₄) _{0,67} Zn _{1,0,33} ·1,67 H ₂ O] | | |
| IIβ | ZnCrO ₄ ·2,5Zn(OH) ₂ | 3,12 | 7,20 | 3,12 | 7,2 | 3,69 | 1,16 | 1,167 | [Zn ₁ (OH) _{1,67} (CrO ₄) _{0,333} Zn _{0,17}] | | |
| IIIα | { ZnCrO ₄ ·3Zn(OH) ₂ ·2H ₂ O bis ZnCrO ₄ ·4Zn(OH) ₂ ·2H ₂ O | 8,28 | 18,0 | 3,12 | | 3,37 | 16,4 | 16 | [Zn ₇ (OH) ₁₃ (CrO ₄) ₂ Zn ₂ (H ₂ O) ₈] [[Zn ₇ (OH) _{12,28} (CrO ₄) _{1,75} (ZnOH) _{1,75} ·(H ₂ O) ₇] | | |
| IIIβ | { ZnCrO ₄ ·3Zn(OH) ₂ bis ZnCrO ₄ ·4Zn(OH) ₂ | 8,25 | 7,24 | 3,12 | 7,24 | 3,65 | 7,98 | 8 | [Zn ₇ (OH) ₁₂ (CrO ₄) ₂ Zn] [Zn ₇ (OH) _{12,38} (CrO ₄) _{1,75} (ZnOH) _{1,75}] | | |

3. Hydroxychromat $I\beta$ lässt sich auf den C19-Typ zurückführen, in der Weise, dass jedes 3. OH-Ion durch ein Chromation ersetzt ist und zwar innerhalb der durch die Konfiguration des CrO_4 -Ions gegebenen Möglichkeiten statistisch. $\frac{1}{4}$ der Zinkionen ist zwischen die Schichten eingelagert.

4. Hydroxychromat $II\beta$ lässt sich auf den C6-Typ zurückführen, wobei jedes 6. OH-Ion, wiederum statistisch verteilt, durch ein CrO_4 -Ion ersetzt ist; $\frac{1}{7}$ der Zinkionen ist zwischen die Schichten eingelagert. Bei dem hydratisierten $II\alpha$ ist zwischen jede zweite Schicht Wasser eingelagert.

5. Trihydroxychromat und Tetrahydroxychromat sind die Endglieder einer einzigen Kristallart ($III\beta$). Sie sind ähnlich gebaut wie $II\beta$, nur sind die Chromationen regelmässig angeordnet. Der Übergang von Trihydroxy- zum Tetrahydroxychromat erfolgt durch teilweisen Ersatz von Chromat- durch Hydroxylionen; die dabei entstehenden Gitterlücken werden durch gleichzeitigen Einbau von weiteren OH- und Zn-Ionen ausgefüllt.

6. In den hydratisierten Hydroxychromaten $III\alpha$ sind bei jeder zweiten Schicht Wassermolekeln eingebaut. Aus den Veränderungen der Röntgendiagramme bei der Entwässerung ergeben sich Anhaltspunkte über die Art des Einbaus der Wassermolekeln.

Universität Bern,
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie.

246. Untersuchungen in der Chinuclidin-Reihe.

4. Mitteilung.

2-Chinuclidin-carbonsäure

von E. Renk¹⁾ und C. A. Grob.

(11. X. 54.)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die isomeren Chinuclidin-carbonsäuren²⁾ haben wir eine neue Synthese der erstmals von V. Prelog & E. Cerkovnikov³⁾ beschriebenen 2-Chinuclidin-carbonsäure (VI) ausgearbeitet. Auf Grund dieser von γ -Picolin (I) ausgehenden Synthese ist die obige Säure wesentlich leichter zugänglich geworden. Kurz vor Abschluss dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis

¹⁾ Auszug aus der Dissertation E. Renk. Erscheint demnächst.

²⁾ C. A. Grob & E. Renk, Helv. **37**, 1672, 1681, 1689 (1954).

³⁾ A. **532**, 83 (1937); A. **545**, 259 (1940).