

66. Zur Kenntnis der Metallhydroxyd-Einschlussverbindungen

von W. Feitknecht.

I. Über Zinkhydroxydflavianate

bearbeitet von H. Bürki.

(23. I. 56.)

1. Einleitung.

Schon vor einiger Zeit haben wir in zwei vorläufigen Mitteilungen gezeigt, dass Zinksalze verschiedenster organischer Säuren zwischen die Schichten von Zinkhydroxyd eingelagert werden können und dass dabei Schichtenstrukturen mit u. U. sehr grossem Schichtenabstand entstehen¹⁾. *McEwan & Talib-Uddin* haben, von uns darauf aufmerksam gemacht, Versuche insbesondere über Verbindungen von Naphtolgelb in Zinkhydroxyd ausgeführt²⁾.

Eine erste Untersuchung über diesen Gegenstand wurde im Herbst 1949 abgeschlossen. Aus äusseren Gründen konnten die Ergebnisse noch nicht im einzelnen publiziert werden. Einige der Daten sind in einer zusammenfassenden Arbeit über die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle aufgenommen worden³⁾.

Die Verbindungen sind in mancher Beziehung den Hydroxysalzen anorganischer Säuren sehr ähnlich; sie können aber auch als Einschlussverbindungen organischer Säuren bzw. von Salzen solcher Säuren in Metallhydroxyden aufgefasst werden⁴⁾.

In einer ersten Untersuchung wurde zunächst die Möglichkeit der Bildung von solchen Einschlussverbindungen einer Reihe von sauren Farbstoffen mit Zinkhydroxyd geprüft. Von den uns von der Firma *J. R. Geigy*, Basel, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Verbindungen erwies sich Naphtolgelb S, das Dinatriumsalz der Flaviansäure, am geeignetsten.

2. Versuchsmethodik.

a) Ausgangsmaterialien. Aus reinsten Zinksalzen (Nitrat, Chlorid und Sulfat) wurden mit kohlenstoffreiem Wasser Standardlösungen von meist 0,2-m. hergestellt. Vor der Fällung wurden sie mit dem gleichen Volumen Naphtolgelb-S-Lösung versetzt, so dass die Lösung 0,1-m. an Zinksalz war.

Die zur Fällung verwendete kohlenstofffreie Natronlauge (0,2-m.) wurde über Öllauge hergestellt und in mit Paraffin überzogenen Flaschen aufbewahrt.

Das Naphtolgelb S (Dinatriumsalz der 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphtalin-7-sulfosäure $C_{10}H_4O_8N_2SNa_2$,aq) wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und

¹⁾ *W. Feitknecht & H. Bürki*, *Chimia* **3**, 146 (1949); *Experientia* **5**, 154 (1949).

²⁾ *D. M. C. McEwan & Dr. O. Talib-Uddin*, *Nature* **163**, 177 (1949); *Bull. Soc. chim. France* **1949**, D 37.

³⁾ *W. Feitknecht*, *Fortschr. chem. Forschg.* **2**, 670—757 (1953).

⁴⁾ *W. Schlenk jun.*, *Fortschr. chem. Forschg.* **2**, 92 (1951).

praktisch mineralsalzfrei erhalten. Eine für uns in freundlicher Weise durch die Fa. *J. R. Geigy AG.* von der gereinigten und über festem NaOH getrockneten Substanz durchgeführte Elementaranalyse ergab folgende Atomverhältnisse: N:S:Na = 2:1,96:1,015 (theoret. 2:2:1). Der Gehalt des Präparates an Natrium-flavianat ergab sich zu 92,9%, die fehlenden 7,1% entsprächen 1,5 Mol. Wasser pro 1 Flavianat.

b) Herstellung der Hydroxydflavianate. Am einfachsten lassen sich die Hydroxydflavianate durch unvollständige Fällung einer Natriumflavianat-haltigen Zinksalzlösung mit Lauge herstellen. Zinknitrat ist besser geeignet als Chlorid oder Sulfat, weil bei letzteren die Bildung von Hydroxychlorid oder -sulfat störend wirken kann. Die Zinkionenkonzentration der Lösung war im allgemeinen 0,1-m., die Flavianatkonzentration wurde zwischen ca. 0,003–0,5-m. variiert. Man kann auch so vorgehen, dass die Zinksalzlösung mit der flavianathaltigen Lauge gefällt wird. Hydroxydflavianat bildet sich nur, wenn die Lösung noch Zinkionen enthält, d. h. wenn unvollständig gefällt wird. Im allgemeinen wurde 40% der den Zinkionen äquivalenten Laugenmenge zugesetzt.

Hydroxydflavianate bilden sich auch bei der Umsetzung von Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat. Näher verfolgt wurde die Reaktion nur für amorphes Zinkhydroxyd; sie wurde aber auch für β -Zn(OH)₂ festgestellt.

Die bei der Fällung entstehenden Produkte verändern sich beim Altern. Da sie leicht Kohlensäure aufnehmen, ist die Alterung in dicht schliessenden Gefässen vorzunehmen. Bei Zimmertemperatur eignen sich Reagensgläser, die zugeschmolzen werden, am besten. Bei erhöhter Temperatur wird das Glas von der Hydroxyverbindung unter Bildung von Zn₂SiO₄ (Willemit) angegriffen.

c) Morphologische Charakterisierung der Verbindungen. Die frisch gefällten oder nur kurze Zeit gealterten Verbindungen sind hochdispers und lassen sich nur mit Hilfe des Elektronenmikroskops charakterisieren. Zur Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate wurden die Niederschläge mit Wasser ausgewaschen und entsprechend verdünnt. Die frischen Fällungen werden hierbei ausgelaugt (s. später); da dieser Vorgang aber topochemisch erfolgt, dürfte sich die Teilchenform gleichwohl nicht verändern. Da die Kriställchen zu grössern Flocken aggregiert sind, mussten die Präparate vor dem Aufbringen auf die Trägerfolien durch Behandeln mit Ultraschall zerteilt werden. Dabei musste in Kauf genommen werden, dass u. U. auch weitere Zerteilung der Primärteilchen stattfand. Versuche, das Wasser durch Alkohol zu verdrängen und die Suspension auf Acetylcellulose zu präparieren, ergaben noch stärkere Aggregation. Die Fällungen waren stets sehr fein lamellar. Zur Erhöhung des Kontrastes wurden die Präparate in bekannter Weise schwach mit Gold bedampft (Schattenwirkung).

d) Röntgenographische Untersuchung. Zur Identifizierung der verschiedenen Verbindungen und zur Konstitutionsaufklärung wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen in der üblichen Weise mit Cu-K_α-Strahlung in einer Kamera mit einem Durchmesser von 114,6 mm hergestellt.

Die Isolierung der Präparate für die röntgenographische Untersuchung bereitete z. T. Schwierigkeiten, da insbesondere bei frischen Fällungen das Zinkflavianat beim Wegwaschen der Mutterlauge teilweise aus den Einschlussverbindungen ausgelaugt wird. Daher wurde z. T. mit Aceton statt Wasser ausgewaschen. Am zweckmässigsten erwies es sich, die Niederschläge in einem Glasfiltertiegel auf einen Papierfilter abzusaugen, durch Abpressen auf einen zweiten Filter möglichst viel Mutterlauge zu entfernen und das Präparat in einem Exsikkator zu trocknen. Die blätterige bzw. nadelige Ausbildung der Einschlussverbindungen hatte zur Folge, dass sich die Teilchen bei diesem Vorgehen öfters parallel zur Unterlage orientierten und zu einem dichten Film zusammenlagerten. Aus diesem Verhalten ergab sich die Möglichkeit, Ausschnitte aus solchen Filmen bei der Herstellung der Röntgenaufnahmen in bestimmten Richtungen zum Röntgenstrahl zu orientieren.

e) Die Ermittlung der Zusammensetzung der Einschlussverbindungen geschah nach zwei Methoden.

Bei der direkten Analyse wurde im isolierten Bodenkörper der Flavianatgehalt durch Elementaranalyse ermittelt⁵⁾. Es ist jedoch schwierig, die hochdispersen frischen Fällungen unzersetzt frei von Mutterlauge zu erhalten. Ihre Zusammensetzung passt sich rasch dem während des Auswaschens sich verändernden Lösungsmilieu an. Die Methode ist daher nur bei gealterten und besser kristallinen Verbindungen geeignet.

Bei der „Restanalyse“ wurde die Zusammensetzung der Mutterlauge nach erfolgter Fällung und evtl. Alterung ermittelt. Aus der bekannten Zusammensetzung der Ausgangslösungen und dem Mischungsverhältnis lässt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen. Bei dieser Methode fällt der Auslaugefehler weg. Sie erfasst auch die durch den Bodenkörper adsorbierten Ionen, lässt demnach in unserem Falle die Plättchen oben und unten wahrscheinlich in flavianatbedeckten $Zn(OH)_2$ -Schichten enden. Beim Präparieren zur direkten Analyse dagegen bilden mehr oder weniger blanke Hydroxyschichten die Kristallgrenzen. In beiden Fällen ist die gesuchte Zusammensetzung im Kristallinnern von der mitanalysierten Randzusammensetzung verschieden. Der so begangene Randfehler wird umso grösser, je dünner die Plättchen sind. Die „Restmethode“ hat jedenfalls den Vorteil grösserer Definiertheit. — Wenn mehr als die Hälfte des zu analysierenden Stoffes aus der Lösung verschwindet, so geht aus rein rechnerischen Gründen der Restanalysenfehler prozentual verkleinert ins Resultat ein, andernfalls vergrössert.

Die einzelnen Bestandteile wurden nach folgenden Methoden ermittelt:

Nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Verglühen der organischen Reste wurde das Zink elektrolytisch aus alkalischer Lösung abgeschieden.

Die Bestimmung des Flavianates erfolgte kolorimetrisch (*Pulfrich*-Photometer). Zur Aufnahme der Eichkurven diente das gereinigte Natriumflavianat, dessen Zusammensetzung auf Grund der Elementaranalyse genau bekannt war. Es wurde im Spektralbereich maximaler Extinktion gemessen, d. h. unter Verwendung von Filter Nr. 1. Die Lösungen wurden auf eine Konzentration um 10^{-5} -n. in 1-m. NaOH verdünnt, was einer Extinktion $> 1,5$ entspricht. In diesem Gebiet wurden die Ablesefehler am kleinsten. Stets wurde aus je 6 Ablesungen das Mittel genommen. Die durch Einstellfehler bedingte Ungenauigkeit der Mittelwerte ist $\pm 1/4\%$.

3. Die frischgebildeten Produkte.

a) Allgemeine Charakterisierung der Fällungen aus flavianathaltiger Zinksalzlösung. Das Ergebnis der unvollständigen Fällung von flavianathaltiger Zinksalzlösung hängt stark von der Natur des Anions des Zinksalzes ab. Bildet dieses zu stabile Hydroxysalze, so können sich diese an Stelle von Hydroxyflavianat bilden. Von den verwendeten Zinksalzen, Sulfat, Chlorid, Nitrat bildet das erste die stabilsten, das letzte die unbeständigsten Hydroxysalze.

Aus einer Zinksulfatlösung mit einem Flavianatgehalt bis mindestens 0,04-m. bildet sich bei der üblichen Fällung mit 40-proz. NaOH Zinkhydroxysulfat. Bei höheren Flavianatgehalten (0,05- und 0,065-m.) entstehen Gemische von Hydroxysulfat und Hydroxyflavianat und bei 0,13-m. wurde schliesslich reines Hydroxyflavianat festgestellt. Dessen Schichtabstand (s. später) und in vermehrtem Masse noch dessen Flavianatgehalt sind jedoch niedriger als bei unter gleichen Bedingungen aus $Zn(NO_3)_2$ gefällten Präparaten.

Die frische Fällung aus einer Chloridlösung mit kleinem Flavianatgehalt enthält praktisch alles Flavianat, ist aber noch chloridhaltig. Erst wenn nicht mehr alle Flavianationen vom Niederschlag gebunden werden können, ist dieser frei von Chlorid.

Da die basischen Zinknitrate die organischen Hydroxysalze am wenigsten konkurrieren, haben wir uns am eingehendsten mit den Fällungen aus Nitratlösung befasst.

⁵⁾ Die Elementaranalysen wurden für uns in verdankenswerter Weise von der Fa. J. R. Geigy in Basel durchgeführt.

Fällt man, wie unter 2b) beschrieben, eine naphtholgelbhaltige Zinknitratlösung unvollständig mit Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, der bei kleinem Flavianatgehalt gelb, bei höherem orange bis rotorange gefärbt und sehr voluminös ist. Die sich bei freier Sedimentation einstellenden Fällungsvolumina nehmen mit steigendem Flavianatgehalt bis zu einem Höchstwert zu. Dieser wird bei etwa derselben Konzentration erreicht wie der Sättigungswert (s. später) des Bodenkörpers an Flavianat. Die bei höherer Flavianatkonzentration erhaltenen Fällungen lassen sich im Gegensatz zu den übrigen zu sehr dünnen, zusammenhängenden Schichten abnutschen. Dies ist wohl, wie das hohe Sedimentationsvolumen, eine Folge stärkerer Laminarität. Die ausgewaschenen und zentrifugierten Niederschläge sind nach dem Trocknen orange bis braune Klumpen mit meist glasigem Bruch.

Die elektronenmikroskopischen Bilder lassen erkennen, dass diese Fällungen aus sehr dünnen und unregelmässig umrandeten Filmstücken bestehen, die zu faltigen Gebilden eintrocknen (vgl. Fig. 1 a).

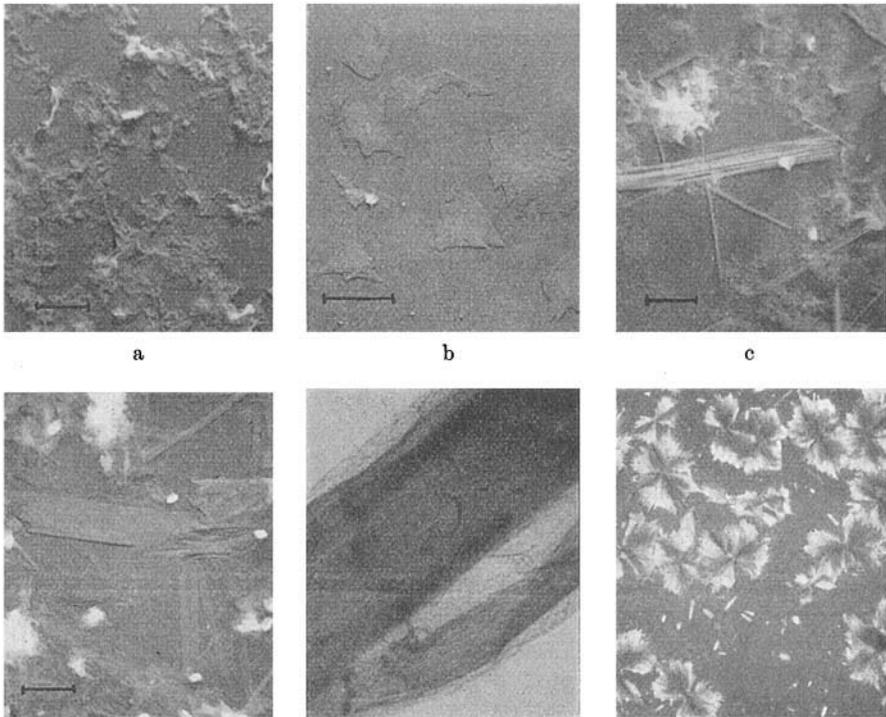


Fig. 1.

- a) Frischgefälltes Hydroxydflavianat (α_1 -Form; 7000 \times).
- b) Kurz gealtertes (1 Woche bei 50°) Hydroxydflavianat (α_2 -Form der 19,5-Å-Verbindung; 9000 \times).
- c) 3 Monate gealtertes Hydroxydflavianat (α -Formen neben vollkristalliner 19,5-Å-Verbindung; 7000 \times).
- d) 8 Tage bei 70° gealtertes Hydroxydflavianat (α -Formen neben vollkristalliner 19,5-Å-Verbindung und wenig Zinksilikat; 7000 \times).
- e) Fasern der vollkristallinen 19,5-Å-Verbindung, 22 Monate gealtert (140 \times).
- f) Vollkristalline 16,4-Å-Verbindung (ca. 100 \times). (Die Figuren a, c und e stammen von derselben Versuchsreihe.)

Die sehr linienarmen Röntgendiagramme zeigen nur einen verbreiterten Reflex mit sehr kleinem, und 3 weitere etwas schärfere Reflexe mit grösserem Ablenkungswinkel. Diese Diagramme lassen auf eine stark fehlgeordnete Doppelschichtenstruktur (α_1 -Form⁶⁾) schliessen. Der innerste Reflex wird als 001 betrachtet, die übrigen können als hexagonale $hk0$ indiziert werden. Aus der Lage von 001 kann der Schichtenabstand berechnet werden, aus den $hk0$ der Abstand der Zinkionen in den Zinkhydroxydschichten, die Maschenweite der Schichten. Der Schichtenabstand (c') variiert zwischen ca. 14,2 und 19,5 Å, der Zinkionenabstand in den Schichten beträgt $a' = 3,11$ Å (vgl. Fig. 2).

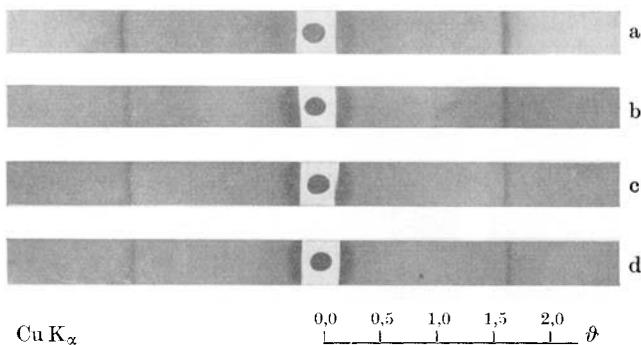


Fig. 2.

Debye-Scherrer-Diagramme aus der kontinuierlichen Reihe der α_1 -Zinkhydroxydflavanate. Schichtenabstände: a) 14,2 Å; b) 16,2 Å; c) 17,9 Å; d) 19,5 Å. Von den $hk0$ -Reflexen ist nur der innerste (100) abgebildet.

Daraus schliessen wir, dass in diesen frischen Fällungen zwischen Schichten von Zinkhydroxyd solche von Flavianat eingelagert sind. Der Zinkionenabstand ist, wie nach früheren Feststellungen zu erwarten⁷⁾, etwas kleiner als beim hypothetischen Zinkhydroxyd mit C6-Typ mit einem a von 3,18 Å. Der Schichtenabstand ist auch beim kleinsten Flavianatgehalt mit ca. 14,2 Å wesentlich grösser als bei allen bis dahin gefundenen Doppelschichtenstrukturen. Die Röntgen-Diagramme der flavianatärmsten Fällungen enthalten auch noch einen Reflex ($d = 9,5$ Å) eines hochbasischen Nitrates vom α -Typ.

b) Die Umsetzungsprodukte von amorphem und von β 1-Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat. In orientierenden Versuchen wurden amorphes und β 1-Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat umgesetzt bei einer Flavianatkonzentration, die zu der 19,5-Å-Verbindung führte. Eine Umsetzung findet nur statt, wenn die Lösung in genügender Konzentration Zinkionen enthält; Natriumflavianat allein reagiert nicht.

Versetzt man verdünnte Zinknitratlösung mit Natronlauge, so fällt amorphes Zinkhydroxyd aus. Gibt man zu einem unvollständig gefällten Gemisch eine genügende Menge Natriumflavianat, so besteht der Bodenkörper, auch wenn er rasch isoliert wird, aus Hydroxydflavianat. Das Röntgendiagramm zeigt mehrere Basisreflexe, was auf einen etwas höhern Ordnungsgrad schliessen lässt.

Die Reaktion $Zn(OH)_2_{am} + n Zn^{++} + n Fla^{--} \rightarrow Zn(OH)_2, n ZnFla$ (untersucht für $n = 0,315$) erfolgt demnach sehr rasch. Die grosse Geschwindigkeit dieser Reaktion lässt darauf schliessen, dass im amorphen Zinkhydroxyd die Schichten bereits vorgebildet

⁶⁾ W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 257 (1940); **136**, 52 (1954).

⁷⁾ W. Lotmar & W. Feitknecht, Z. Krist. A **93**, 368 (1936).

sind⁸⁾. Flavianat- und Zinkionen werden beidseitig an den Schichten adsorbiert, diese ordnen sich und lagern sich parallel zusammen⁹⁾.

β 1-Zinkhydroxyd entsteht, wenn eine Suspension des amorphen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in stark verdünnter Zinknitratlösung unter Schütteln altert¹⁰⁾. Es bildet mikroskopisch sichtbare, dünne rhombische Plättchen (und dürfte aus rhombisch deformierten Zinkhydroxydschichten aufgebaut sein).

Versetzt man eine zinknitratthaltige Suspension von β 1- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mit Natriumflavianat, so dass $c_{\text{Fla}^{2-}} = 0,027\text{-m.}$ ist, so wandelt sich das Hydroxyd innert wenigen Tagen unter vollständiger Erhaltung der äusseren Form topochemisch in Hydroxydflavianat um und zwar bildet sich eine α_2 -Form der 19,5 Å-Verbindung mit noch mehr und intensiveren Basisreflexen als bei der Bildung aus amorphem Hydroxyd. Dieses Präparat wird, wohl als Folge der Grösse der Teilchen, durch Wasser nur sehr langsam ausgelaugt.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Hydrolyseprodukte von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -basisches Nitrat reagiert unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht – wurde zur quantitativen Bestimmung derselben in Gemischen ausgenützt, ähnlich auch bei ZnCl_2 ¹⁰⁾. Bei geeigneter Wahl von Art und Menge des sauren Farbstoffs dürften sich auch in anderen basischen Fällungen leicht – auf kolorimetrischem Wege – Alterungsvorgänge verfolgen lassen.

c) Zusammensetzung und Schichtenabstand der α_1 -Zinkhydroxydflavianate. Zur Berechnung der Anzahl n der Molekeln Zinkflavianat, die von 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ im Bodenkörper gebunden werden, wurde der Flavianatgehalt der α_1 -Zinkhydroxydflavianate bei einer Fällungsreihe aus Zinknitratlösung nach der Restmethode bestimmt.

Ist in der Zinksalzlösung die Anfangskonzentration des Flavianates klein, so verschwindet dieses bei unvollständiger Fällung mit NaOH vollständig aus der Lösung. Bei grösseren Flavianatmengen wird nicht alles Flavianat vom Bodenkörper aufgenommen.

In Tab. 1 sind einige Daten zusammengestellt; in Fig. 3 sind die vollständigen Versuchsergebnisse einer Fällungsreihe mit 0,1-m. Zinknitratlösung und Zugabe von 40% der äquivalenten Laugenmenge graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Beziehung zwischen Flavianatgehalt der Lösung, Zusammensetzung des Bodenkörpers und Schichtenabstand.

Konz. der Fla^{2-} in Ausgangslösung (m.)	Konz. der Fla^{2-} nach Fällung (m.)	n	Schichtenabstände in Å
0,0026	—	0,065	14,2
0,0052	—	0,130	15,3
0,01175	0,00113	0,254	16,2
0,0196	0,00583	0,286	18,3
0,0274	0,0106	0,316	19,5
0,0392	0,0190	0,315	19,5
ca. 0,26*)	0,202		19,5
ca. 0,5**)	0,322		24,2

*) Ca. 0,074-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ zu ca. 67% gefällt, 85°.
 **) Ca. 1-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ zu ca. 5% gefällt, 95°.

Aus Fig. 3 ersieht man, dass bis zu einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von ca. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,2 ZnFla das Flavianat praktisch vollständig aus der Lösung aufgenommen wird. Anschliessend nimmt n mit steigendem Flavianatgehalt der Lösung zu, um bei einer

⁸⁾ W. Feitknecht & H. Weidmann, Helv. **26**, 1917 (1943).

⁹⁾ Über die Umsetzung von Flavianat mit chloridhaltigem α -Zinkhydroxyd und Zinkhydroxychloriden vgl. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **136**, 52 (1954).

¹⁰⁾ W. Feitknecht, Helv. **32**, 2294 (1949).

Flavianatkonzentration von ca. 0,011-m. einen Sättigungswert zu erreichen, entsprechend einer Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,315 ZnFla.

Im übrigen ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers unterhalb des Sättigungswertes auch von der Fällungsart abhängig; so wird bei sehr raschem Fällen weniger Flavianat aufgenommen. Ferner wird hier bei sonst gleichen Fällungsbedingungen bei gleicher Endkonzentration von Flavianat aber kleinerer Zinkionenkonzentration weniger Flavianat gebunden.

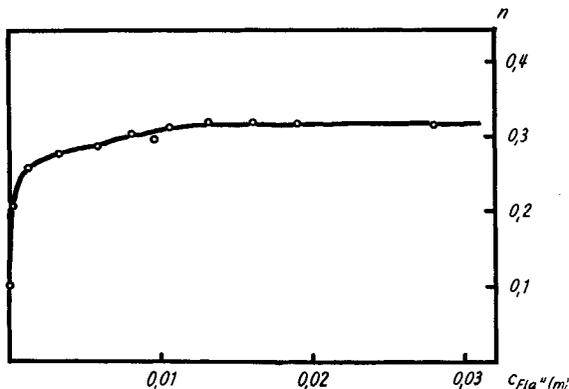


Fig. 3.

Abhängigkeit des Flavianatgehaltes des Bodenkörpers (n = Mole ZnFla pro 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$) von der Konzentration der überstehenden Lösung.

Der Schichtenabstand nimmt (vgl. Tab. 1 und Fig. 4) mit steigendem Flavianatgehalt des Bodenkörpers kontinuierlich von 14,2 auf 19,5 Å zu. Aus der Fig. ist ersichtlich, dass er für $n \leq 0,23$ c' mit sinkendem n nur wenig, von 16 auf 14,2 Å abnimmt. Wir möchten dies so deuten, dass für $n < 0,23$ der Bodenkörper neben der Einschlussverbindung noch amorphes Zinkhydroxyd und hochbasisches Hydroxynitrat enthält, die auf dem Röntgendiagramm nur teilweise feststellbar sind.

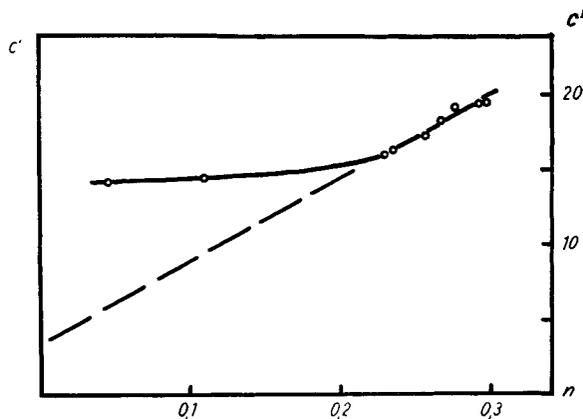


Fig. 4.

Abhängigkeit des Schichtenabstandes (c') vom Flavianatgehalt n des Bodenkörpers.

Von einem n von ungefähr 0,23 an steigt c' mit wachsendem n linear an, um bei $n \simeq 0,31$ einen Grenzwert von 19,5 Å zu erreichen. Diese Verbindung ist über ein grösseres Konzentrationsintervall beständig.

*McEvan & Talib-Uddin*²⁾ fanden bei hohem Flavianatgehalt der Lösung eine weitere Verbindung mit einem Schichtenabstand von 24,4 Å. Wir erhielten sie ebenfalls beim Fällen einer siedehissen 1,2-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 0,52-m. Na_2Fla mit wenig 0,2-n. NaOH (Tab. 1). Beim Abnutschen lagerten sich die Teilchen besonders ausgeprägt parallel zur Filterebene und das eingetrocknete Präparat bestand aus einem gelben Film. Das Röntgendiagramm des nicht ausgewaschenen Präparates zeigte die ersten fünf Ordnungen der Basisreflexe mit grosser Intensität, daneben noch weitere schwächere Basisreflexe höherer Ordnung¹⁾. Bei dieser hohen Flavianatkonzentration und höherer Temperatur entstand demnach schon als erstes Fällungsprodukt die besser kristalline α_2 -Form. Der Schichtenabstand ergab sich zu 24,2 Å in guter Übereinstimmung mit dem von *McEvan & Talib-Uddin* angegebenen Wert.

Wie schon erwähnt, wird den flavianatreicheren Hydroxydflavianaten durch Wasser, nicht aber durch Aceton, Zinkflavianat entzogen. Beim Auslaugen eines Präparates der 19,5-Å-Verbindung mit wenig Wasser (einmaliges Auswaschen) entsteht ein Gemisch des unveränderten Ausgangsmaterials mit einer Verbindung von $c = 16,1$ Å. Schon nach viermaligem Auswaschen besteht das Präparat nur noch aus der 16,1-Å-Verbindung, die auch durch fortgesetztes Auswaschen nicht mehr verändert wird. Das Röntgendiagramm weist drei Basisreflexe auf, d. h. beim Auslaugen der α_1 -Form der 19,5-Å-Verbindung entsteht demnach eine α_2 -Form der 16,1-Å-Verbindung. Diese bildet in der Reihe der kontinuierlichen Übergänge eine ausgezeichnete Stufe. Aus der Fig. 3 ergibt sich, dass sie ungefähr die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,25 ZnFla haben dürfte.

4. Die Alterung der frischgefällten Hydroxydflavianate.

Über die Alterung der durch Fällen erhaltenen Hydroxydflavianate liegen nur wenige verwertbare Versuche vor. Die Erscheinungen sind verschieden bei den Fällungen, die nicht genügend Flavianat zur Bildung der 16,1-Å-Verbindung enthielten (überstehende Lösung nach Fällung praktisch flavianatfrei), den Fällungen, bei denen im frischen Zustand der Schichtenabstand zwischen 16,1 und 19,5 Å betrug (flacher Teil der Kurve in Fig. 3, Konzentration der Flavianationen (c_{Fla^*}) kleiner als ca. 0,01-m.) und den Fällungen mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å (waagrechter Teil der Kurve Fig. 3, Konzentration der Flavianationen (c_{Fla^*}) grösser als ca. 0,01-m.).

a) Fällungen mit Unterschuss an Flavianat. Die wichtigsten Resultate der Alterungsversuche von Fällungen aus Nitratlösung mit einem Unterschuss an Flavianat sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Die Konzentration der Ionen in der überstehenden Lösung wurde nicht bestimmt. Die angegebenen Werte $c_{\text{Zn}^{2+}}$ und c_{Fla^*} wurden für reines $\text{Zn}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper berechnet, $c'_{\text{Zn}^{2+}}$ und c'_{Fla^*} dagegen für reines Zink-Hydroxydflavianat. c'_{Fla^*} ergibt sich negativ, als Defizit.

In den Versuchen mit * wurde 0,1-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit 0,2-m. NaOH zu 40% gefällt, in den übrigen ausnahmsweise 0,074-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ zu 54%. Zudem war bei den *-Versuchen das Flavianat in der NaOH , bei den übrigen wie üblich im $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gelöst. Dies dürfte der Grund sein, dass trotz gleicher Flavianatmenge und grösserer Zinkionenkonzentration der Schichtenabstand bei diesen Versuchsreihen kleiner war.

Die farbstoffarmen frischen Fällungen sind wohl zweiphasig, enthalten neben Hydroxydflavianat noch amorphes Hydroxyd. Dieses ist auch ohne Flavianat das anfängliche Fällungsprodukt. Es geht hier innert weniger Tage über α -Hydroxynitrat

¹⁾ Vgl. Fig. 1c der folgenden Arbeit (II).

(α H.N.) in Hydroxynitrat II (H. N. II) über, wobei makrokristallines β -Zn(OH)₂ als instabile Zwischenstufe auftreten kann. Naphtholgelb verhindert diese Sukzession zugunsten von ZnO. Mit steigender Flavianatmenge verlangsamt sich die Bildung von ZnO (Versuche I, III, V).

Tabelle 2.
Alterungsprodukte bei Unterschuss von Flavianat.

Nr.	Dauer	$c_{\text{Fla}} \cdot 10^3$	$c_{\text{Zn}} \cdot 10^2$	$c'_{\text{Fla}} \cdot 10^3$	$c'_{\text{Zn}} \cdot 10^2$	$c'(\text{Å})$	Beimengungen
I	0	0,9	2,4	-5,4	2,0	15,7	ZnO
	5 h	0,9	2,4	-4,7	2,4	14,4	
II*	0	1,9	4,3	-3,7	3,8	14,2	α H.N.
	24 h	1,9	4,3	-3,1	3,8	13,2	α H.N.
	63 h	1,9	4,3	-2,9	3,7	12,8	H.N. II
	23 d	unverändert					
III	0	1,9	2,4	-4,2	1,9	15,2	ZnO
	5 h	1,9	2,4	-3,8	2,0	14,4	
	72 h	1,9	2,4	-3,6	2,2	14,1	
	27 d	1,9	2,4	-3,4	2,2	13,7	
IV*	0	3,7	4,3	-2,0	3,8	14,6	ZnO
	24 h	3,7	4,3	-2,0	3,8	14,6	
	23 d	3,7	4,3	-2,2	3,9	14,8	
V	0	3,7	2,4	-2,4	1,9	15,2	ZnO
	72 h	3,7	2,4	-2,3	1,9	15,0	
	27 d	3,7	2,4	-2,3	2,1	15,0	

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, dass bei grossem Flavianatmangel der Schichtabstand beim Altern kleiner wird, jedoch schon bei immer noch beträchtlichem Unterschuss, wie bei den Versuchen IV und V, beinahe unverändert bleibt. Zu erwarten gewesen wäre nach Fig. 3 und 4 eher eine Zunahme der Schichtabstände über 16,1 Å hinaus, denn durch teilweise Umwandlung des Bodenkörpers in ZnO oder basisches Nitrat nimmt die Menge des flavianatkonsumierenden Hydroxydes ab, und zudem wird die anfangs farblose Lösung gelb. Die Vorgeschichte – hier flavianatarmes Bildungsmilieu und Alterung – scheint eben von grossem Einfluss auf den Charakter der α -Verbindung zu sein.

b) Fällungen im Übergangsbereich 16,1 Å/19,5 Å. Genügt die Flavianatmenge, um den ganzen Bodenkörper in das 16,1-Å-Hydroxydflavianat überzuführen, so bilden sich beim Altern der Fällungen aus Nitratlösung keine rein anorganischen Verbindungen mehr.

Bei sehr kleiner Konzentration der Lösung an Flavianat (in der Nähe des 1. Knickpunktes der Kurve Fig. 4, $c_{\text{Fla}} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ - m.) wandelte sich die Fällung sehr langsam – im Laufe von ca. 1 Jahr – in eine rotorange Verbindung um, die in fächerartig aggregierten, bis ca. 0,1 mm langen Nadelchen kristallisierte (Fig. 1f).

Das Röntgendiagramm dieser vollkristallinen Verbindung ist sehr linienreich und lässt auf einen Schichtenabstand von 16,4 Å schliessen.

Bei kürzeren Alterungszeiten und etwas höherer Flavianatkonzentration wurde eine allmähliche Zunahme des Schichtenabstandes beobachtet (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3.

Zunahme des Schichtabstandes beim Altern im mittleren Kurventeil. Fällungen aus $Zn(NO_3)_2$.

Versuch Nr.	VI	VII	VIII
Flavianatkonz. $\times 10^3$	1—2	4	7—9
Zinkkonz. $\times 10^2$	3,6	3,6	3,5
ungealtert	16,2 Å	17,3 Å	18,4 Å
ca. 2 Tage alt	16,8 Å	17,7 Å	19,0 Å
96 Tage alt	18,0 Å	—	21,8 Å

Bemerkenswert ist der mit 21,8 Å über den Sättigungswert von 19,5 Å hinausgewachsene Schichtenabstand in Versuch VIII. Die frische Fällung besitzt auch bei der 20fachen Flavianatkonzentration noch einen Schichtabstand von 19,5 Å (Tab. 1), und das Endprodukt der Alterung bei 50° ist auch bei der 4fachen Flavianatkonzentration noch die vollkristalline 19,5-Å-Stufe. Ein solcher „seltener“ Schichtabstand — 20,7 Å — wurde einzig noch bei einem über amorphes Zinkhydroxyd hergestellten 4 Tage alten Hydroxydflavianat aus dem Sättigungsbereich beobachtet.

c) Fällungen im Sättigungsgebiet der 19,5-Å-Verbindung. Im Gebiet des oberen Knickpunktes der Kurve Fig. 3 ($c_{Fla} = 0,01$ -m.) wurde ein Ansatz aus $ZnCl_2$ über längere Zeit beobachtet.

Die voluminöse Fällung wurde im Verlaufe von Wochen immer visköser und war nach etwa 3 Monaten in eine gelbe Gallerte übergegangen.

Elektronenmikroskopisch ergibt sich, dass die dünnen Häute zunächst in dickere unregelmäßig umrandete, z. T. ausgesprochen dreieckige Plättchen überzugehen beginnen (Fig. 1 b). Nach längerer Zeit erscheinen auf den elektronenmikroskopischen Bildern nebstdem z. T. parallel verknüpfte Nadeln. Eine Aufnahme nach drei Monaten Alterung gibt ein Bild wie Fig. 1 c, auf dem die drei morphologisch unterscheidbaren Formen deutlich zu erkennen sind.

Die zunächst nur elektronenmikroskopisch erkennbaren Faserbänder wurden im Laufe von einigen Monaten z. T. mehr als 1 cm lang (Fig. 1 e), aber auch bei sehr langer Alterung (bis ca. 8 Jahre) fand keine vollständige Umwandlung des Bodenkörpers in die faserige Form statt. Die Veränderungen der Röntgendiagramme beim Übergang der α_1 -Form der 19,5-Å-Verbindung in die vollkristalline Form sind aus der Fig. 5 ersichtlich.

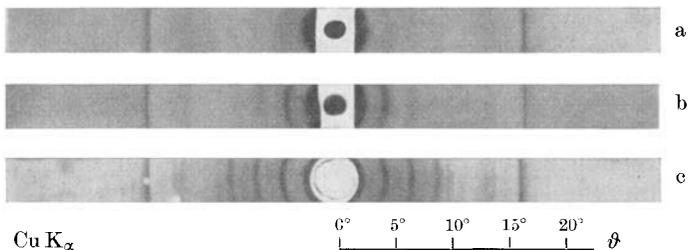


Fig. 5.

Debye-Scherrer-Diagramme von 3 Stadien der Alterung des Zinkhydroxydflavianates mit $c' = 19,5$ Å. a) α_1 ; b) α_2 ; c) vollkristallin.

Das Röntgendiagramm der blättrigen (α_2)-Form weist neben einer Reihe von Basis- nur Prismenreflexe auf. Der Schichtenabstand ergibt sich zu 19,5 Å. Die faserige Form gibt ein linienreiches Röntgendiagramm, allerdings mit ziemlich flauen Pyramidenreflexen. Für den Abstand der Schichten, die parallel zur Faserebene verlaufen, ergibt sich ebenfalls ein Wert von 19,5 Å. Bei den blättrigen Anteilen der Gemische dürfte es sich um eine fehlgeordnete, bei den faserigen um die geordnete Form ein und derselben Verbindung handeln. Auch bei andern Hydroxysalzen sind Verbindungen festgestellt worden, die in einer ungeordneten und einer geordneten Form auftreten, so z. B. bei den Kobalthydroxynitrat¹²).

Ähnlich wie bei diesen scheint ferner die Alterung der aus Einzelschichten oder Paketen von solchen bestehenden α_1 -Form nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen zu können. Zunächst können sich durch Zusammenlagerung die grösseren dickeren Schichtenpakete der α_2 -Form bilden. Nebstdem können in der Lösung Keime der vollkristallinen geordneten Form entstehen, die auf Kosten der sich wieder auflösenden α -Formen weiterwachsen. Dabei ist die Auflösung der geordneteren Teilchen langsamer und kann so langsam werden, dass es während der Beobachtungszeit zu keiner vollständigen Umwandlung kommt.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Umwandlung der 19,5-Å-Verbindung ähnlich, jedoch bedeutend rascher.

Es wurden zwei Fällungen aus Zinkchloridlösung bei einer Flavianatkonzentration der überstehenden Lösung von 0,019-m. und 0,038-m. in Reagensgläsern eingeschmolzen und bei 50°, 70° und 90° in einem Thermostaten gealtert.

Die fortschreitende Umwandlung liess sich wiederum an der Aufhellung der Niederschläge und am allmählichen Erstarren zu einer Gallerte erkennen. Diese Entwicklung lief bei 90° grössenordnungsmässig zehnmal rascher ab als bei 50°, bei der niedrigeren Flavianatkonzentration rund doppelt so rasch wie bei der höheren. Bei 90° wandelte sich die Gallerte bei der kleineren Flavianatkonzentration schon nach 3 Tagen, bei der höheren ungefähr doppelt so langsam in einen weissen sandigen Bodenkörper um, der sich als Zn_2SiO_4 (Willemit) erwies.

Elektronenmikroskopisch war wiederum zunächst die Bildung grösserer unregelmässiger Plättchen zu erkennen, die z. T. besonders ausgeprägt dreieckige Formen zeigten. Etwas später traten schmale, längs aufspaltende Bänder auf. Diese Bänder bildeten sich bei gleicher Temperatur rascher bei der niedrigen Flavianatkonzentration. Sie blieben im Unterschied zu denjenigen bei Zimmertemperatur so schmal und dünn, dass sie nur elektronenmikroskopisch erkennbar waren (Fig. 1 d). Bevor die Umwandlung der α - in die vollkristalline Form vollständig war, begann auch bei 70° bereits die Ausscheidung von Zinksilikat (vgl. die rundlichen Teilchen auf Fig. 1 d).

Wir möchten aus diesen Alterungsversuchen folgern, dass bei kleineren Konzentrationen schliesslich eine vollkristalline Verbindung mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å, bei höheren eine vollkristalline Verbindung mit Schichtenabstand von 19,5 Å entsteht. Bei beiden Schichtabständen können neben der vollkristallinen auch fehlgeordnete Formen auftreten. Bei welcher Konzentration die beiden Verbindungen miteinander im Gleichgewicht sind, lässt sich aus unseren

¹²) W. Feitknecht & A. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 41 (1955).

Versuchen nur sehr ungenau abschätzen. In reiner Zinkflavianatlösung dürfte diese Konzentration von der Grössenordnung 10^{-2} -m. sein.

c) Zusammensetzung. Die Restanalyse der α_1 -Form der 16,1-Å-Verbindung führte auf ein n von 0,245 entsprechend einer Zusammensetzung von rund $\text{Zn}(\text{OH})_2, 0,25 \text{ZnFla}$ bzw. $4 \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{ZnFla}$.

Die Restanalyse der α -Formen der 19,5-Å-Verbindung ergab ein n von rund 0,31 entsprechend der Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2, 0,31 \text{ZnFla}$ bzw. $3,2 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ZnFla}$ d. h. ungefähr $3 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ZnFla}$.

Eine Elementaranalyse einer α_2 -Form der 19,5-Å-Verbindung (2 Tage bei Zimmertemperatur und 3 Stunden bei 60° gealtert) ergab 16,03% C, 4,31% S, 37,62% Zn. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2, 0,302 \text{ZnFla}$ oder $3,32 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ZnFla}$, in befriedigender Übereinstimmung mit der Restanalyse.

Die Bestimmung von S und Zn der vollkristallinen 16,4-Å-Verbindung ergab als Mittel aus zwei Bestimmungen 3,595% S und 38,615% Zn. Dies entspricht einem Verhältnis von S:Zn von 1:5,25, was zu der Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2, 0,235 \text{ZnFla}$ bzw. $4,27 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ZnFla}$ führt. Die Übereinstimmung mit dem für die α_2 -Form durch Restanalyse erhaltenen Wert ist befriedigend.

Zusammenfassung.

1. Einschlussverbindungen von Zinkflavianat in Zinkhydroxyd bilden sich, wenn flavianathaltige Zinksalzlösungen unvollständig mit Lauge gefällt werden oder wenn Zinkhydroxyd (amorph oder β -Form) mit Zinkflavianat umgesetzt wird.

2. Diese Verbindungen sind den Hydroxysalzen der Mineralsäuren an die Seite zu stellen; ihre Beständigkeit liegt zwischen derjenigen von Zinkhydroxynitrat und -hydroxychlorid. Zur Herstellung durch Fällung wird mit Vorteil ein Salz verwendet, dessen Hydroxysalze wenig stabil sind wie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3$.

3. Die frischen Fällungen geben *Röntgen*-Diagramme, die nur Basis- und Prismenreflexe aufweisen; sie besitzen demnach eine stark fehlgeordnete Schichtenstruktur. Der Schichtenabstand steigt mit zunehmendem Flavianatgehalt von 14,2 Å bis 19,5 Å kontinuierlich an, bei sehr hohem Flavianatgehalt der Lösung entsteht eine Verbindung mit einem Schichtenabstand von 24,2 Å.

4. Beim Altern unter der Mutterlauge nimmt der Schichtenabstand der Einschlussverbindung bei Fällungen mit ungenügendem Flavianatgehalt unter gleichzeitiger Bildung von anorganischem Hydroxysalz bzw. ZnO ab; der tiefste erreichte Wert ist 12,8 Å. Bei etwas grösserer Flavianatmenge steigt der Schichtenabstand beim Altern an. Zudem entstehen langsam durch Umkristallisation über die Lösung vollkristalline Verbindungen, und zwar eine rotorange mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å und eine gelbe mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å.

5. Die Zusammensetzung sowohl der stark fehlgeordneten wie der vollkristallinen Verbindung mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å ergab sich zu rund $1 \text{Zn}(\text{OH})_2, 0,25 \text{ZnFla}$, diejenigen der Verbindungen mit Schichtenabstand 19,5 Å zu $1 \text{Zn}(\text{OH})_2, 0,31 \text{ZnFla}$.

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