

67. Zur Kenntnis der Metallhydroxyd-Einschlussverbindungen

von W. Feitknecht.

II. Über den Bau der Zinkhydroxydflavianate

bearbeitet von H. Bürki.

(23. I. 56.)

Die aufgefundenen Verbindungen – eine kontinuierliche Serie α - sowie zwei vollkristalline Zinkhydroxydflavianate – gehören zu demselben Typ von Schichtstrukturen, wie er von *Feitknecht* und Mitarbeitern bereits bei sehr vielen anorganischen basischen Salzen angetroffen wurde.

Ihr Bauprinzip geht besonders klar aus den einfachen Pulverdiagrammen der α -Verbindungen hervor, die nur etwa 6–10 Linien zeigen, und zwar zwei unabhängige Systeme: die Serie 001 der Basisreflexe und die zweidimensionale Reihe hk0 der hexagonalen Kreuzgitterreflexe. Diese lassen die einfache hexagonale Struktur der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten erkennen, jene das Zusammenlagern derselben zu Schichtpaketen. Während die Maschenperiode a' der Schichten mit 3,11 Å überall gleich ist, variiert die Basisperiode c' zwischen 12,8 und 24,2 Å, wobei die Stufen mit einem Schichtabstand von 16,1 Å, 19,5 Å und 24,2 Å eine Sonderstellung einzunehmen scheinen (Fig. 1).

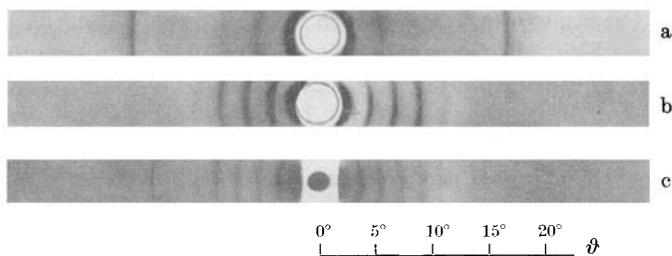


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Diagramme der drei Stufen der α_2 -Zink-Hydroxydflavianate mit Schichtabstand von a) 16,1 Å; b) 19,5 Å; c) 24,2 Å (b und c stammen von Nutschpräparaten).

Die hohen Schichtabstände lassen wohl darauf schliessen, dass zwischen den aufeinanderfolgenden $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten die grossen organischen Ionen eingelagert sind. Ein Bild der Form des Flavianations vermittelt Fig. 2.

Die Anordnung der Ionen in der Hydroxydschicht dürfte jedenfalls bei den α -Verbindungen nicht wesentlich von dem bei den meisten Hydroxyden und Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle üblichen – die

Zn^{++} in den Ecken eines ebenen Musters aus lauter gleichseitigen Dreiecken, die OH^- mit je demselben Muster ober- und unterhalb der Dreieckflächen – abweichen (siehe in Fig. 3 und 4).

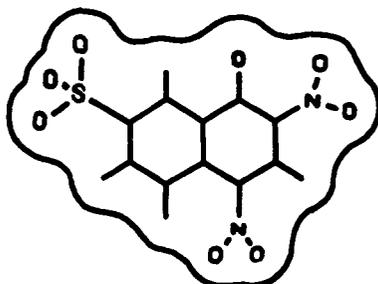


Fig. 2.

Umrissbild des Flavianations.

Die den Flavianationen äquivalenten Zn^{++} -Ionen können entweder dem Hydroxyd-Zink gleichberechtigt in die $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht (Einfachschichtengitter) oder aber in die Flavianatschicht (Doppelschichtengitter) eingebaut sein. Der erste Fall brächte Lücken in der OH' -Schicht mit sich, die aber wohl durch O des Flavianats oder durch Kristallwasser ausgefüllt würden. Es ist auch möglich, dass nur ein Teil der Zn^{++} -Ionen in der Zwischenschicht eingebaut ist, eventuell aber zudem auch ein Teil der OH^- -Ionen. Die drei Fälle geben bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Schichtenabstand Unterschiede in der Dichte der Kristalle, und zwar nimmt diese mit steigender Besetzung der Zwischenschicht zu. Bei einer Zusammensetzung $1 \text{ Zn}(\text{OH})_2, n \text{ ZnFla}$ gibt das Doppelschichtengitter eine $(1 + n)$ -mal grössere Dichte als das Einfachschichtengitter, entsprechend dem um diesen Faktor kleineren Kristallquerschnitt. Beim gelben Hydroxydflavianat würden sich so die beiden Dichten um 30% unterscheiden. Schon vor längerer Zeit¹⁾ wurde gezeigt, wie aus *Debye-Scherrer*-Aufnahmen und Dichtebestimmungen zwischen den 3 Fällen unterschieden werden kann. Beispiele für alle 3 sind bei den Hydroxysalzen anorganischer Säuren gefunden worden. Leider konnten für die vorliegenden Verbindungen keine Dichten bestimmt werden. Die Doppelschichtenstruktur scheint aber aus räumlichen Überlegungen die wahrscheinlichere.

Für die Flavianationen scheinen uns extreme Lagen am wahrscheinlichsten, nämlich parallel oder senkrecht zu den Hydroxydschichten. Früher nahmen wir ähnlich wie *McEwan & Talib Uddin*²⁾ an, dass die Flavianationen parallel zur Hydroxydschicht liegen³⁾.

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. **20**, 177 (1937).

²⁾ D. M. C. McEwan & O. Talib-Uddin, Bull. Soc. chim. France **1949**, D 37. Diese Autoren schlugen für die 19,5-Å-Verbindung 4 Lagen von Flavianationen vor.

³⁾ H. Bürki, Diss. Bern 1950.

Das scharfe Abbrechen der Basisreflexserie der 19,5-Å-Verbindung nach der 4. Ordnung schien uns für 3 Lagen von Flavianatschichten zu sprechen.

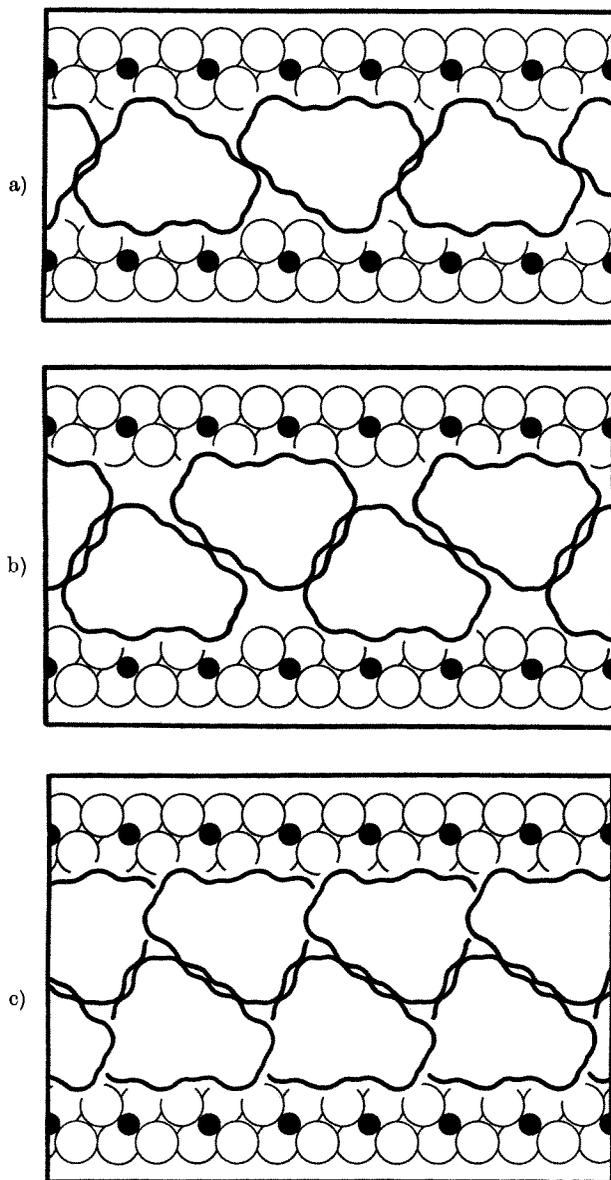


Fig. 3.

Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen für Schichtabstand a) 12,8 Å; b) 16,1 Å;
c) 19,5 Å.

Neuere Beobachtungen an Zinkhydroxydnitrophenolaten von *Blatter*⁴⁾ und *Hoppe*⁵⁾ (starker optischer Dichroismus beim senkrechten Durchstrahlen der Plättchen) und später auch von uns⁶⁾ (hohe Intensität des vom $\text{Zn}(\text{OH})_2$ her ausgelöschten orthohexagonalen (100)-Reflexes bei einer der 3 möglichen Aufstellungen der orthohexagonalen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Zelle) sprechen bei 4 von 5 geprüften vollkristallinen Hydroxydnitrophenolaten für senkrechte Anordnung der Benzolringebenen zur Hydroxydschicht, wobei sich die Orientierung der Benzolringebene im Kristall nach beiden Methoden gleich ergab.

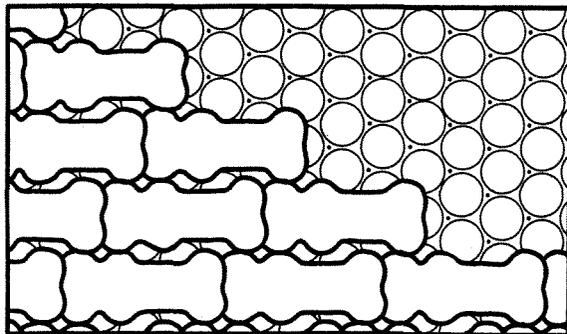


Fig. 4.

Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen in der 19,5-Å-Verbindung, senkrecht zu den Schichten betrachtet (vgl. Fig. 3c).

Der intensive orthohexagonale (100)-Reflex scheint ferner auszusagen, dass die Ringebenen senkrecht zu einer der Dreieckseiten des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Rasters stehen und unter sich Normalabstände gleich deren Länge a' von 3,11 Å haben. Dabei werden im Kristall die hydrophileren Bereiche nach der Hydroxydschicht, die hydrophoben nach dem Schichtinnern gerichtet sein.

Die von der Hydroxydschicht angezogenen bzw. abgestossenen Gruppen sind recht ungleichmässig über den Umfang des Flavianat-scheibchens verteilt, und auch dieses würde sich, auf die OH-Ebene gelegt, gewissermassen von selbst wieder aufrichten. Auch die ausgesprochene Spaltbarkeit der Plättchen der 19,5-Å-Verbindung zu Fasern (Teil I, Fig. 1c) spricht für eine geldrollenartige Zusammenlagerung der Flavianationen.

Mit der in Fig. 2 wiedergegebenen Umrissfigur des Flavianations, konstruierbar aus Literaturwerten für Bindungsabstände und Wirkungsradien, lassen sich leicht Packungsmuster finden, die mit den beobachteten Werten von Schichtabstand und Zusammensetzung ver-

⁴⁾ *F. Blatter*, Diss. Bern 1954; *W. Feitknecht & F. Blatter*, *Chimia* **8**, 261 (1954).

⁵⁾ *W. Hoppe*, *W. Feitknecht & F. Blatter*, *Chimia* **8**, 261 (1954); eine ausführliche Mitteilung von *W. Hoppe* erscheint demnächst in *Z. Naturforschung*.

⁶⁾ Unveröffentlichte Versuche von *H. Bürki*.

einbar sind. Die Geometrie der Hydroxydschicht ergibt sich dabei aus dem Zinkionenabstand a' unter der Annahme, dass die $\text{Zn}^{++}/\text{OH}^-$ -Distanz der Summe der beiden Ionenradien gleich sei.

Wie die Fig. 3a, b und c zeigen, liessen sich der kleinste beobachtete Schichtenabstand von 12,8 Å sowie die Stufen 16,1 und 19,5 alle mit derselben Orientierung der Flavianationen auf der Hydroxydschicht erklären. Innerhalb jeder der 3 Strukturen sind alle Flavianationen in gleichwertigen Lagen, unterscheiden sich nicht voneinander. Bei dieser Aufstellung des organischen Ions wäre gleichzeitig die grösstmögliche Anzahl seiner polaren Gruppen mit der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht in Kontakt. Die Ionen folgen sich wie ersichtlich in Abständen von 4 (12,8 Å), 3 (16,1 Å) bzw. 2 Zn^{++} (19,5 Å). Die $\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^{++}$ -Distanz entspricht dabei dem orthohexagonalen b , d. h. der Translation senkrecht zum kürzesten Zn^{++} -Abstand. Werden je zwei solche flavianatbedeckte Hydroxydschichten ineinander verzahnt, so ergeben sich zwanglos die beobachteten Schichtabstände, wie die 3 Figuren zeigen. Die leichten Überlappungen mit den OH^- der Hydroxydschicht sind von der Grössenordnung der Vertiefungen zwischen 3 benachbarten OH^- .

Die gegenseitige Überlappung der organischen Ionen bei der 19,5-Å-Verbindung kann durch geeignete Lage der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe, verbunden mit senkrecht zum Ring gestellter ortho-Nitrogruppe, behoben werden. Bei der Stufe 16,1 Å dagegen kann diese $-\text{NO}_2$ -Gruppe durchaus mit dem aromatischen Ring coplanar sein, wie dies für ihre Teilnahme an dessen Resonanzsystem erforderlich wäre. Die Farbvertiefung von gelb nach rot beim Übergang von 19,5 Å zu 16,1 Å entspräche dieser Erweiterung des Resonanzsystems.

Lässt man die Flavianationen senkrecht zur Zeichnungsebene der Fig. 3a, b und c sich über 1,5 a' -Einheiten oder 4,66 Å ausbreiten, so ergeben sich die folgenden Zusammensetzungen: 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,167 ZnFla für die 12,8-Å-Verbindung, 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,222 ZnFla für die 16,1-Å-Verbindung und 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 0,333 ZnFla für die 19,5-Å-Verbindung; die für die beiden letzten experimentell gefundenen Werte stimmen befriedigend damit überein. Eine Darstellung dieser Packung ist für die 19,5-Å-Stufe in Fig. 4 gegeben. Sie hat den Nachteil, dass die Flavianationen nicht von Spiegelebenen durchsetzt werden, wie dies der Eigensymmetrie des gezeichneten Modells entspräche. Eine Spiegelebene könnte nur unter Preisgabe der strukturellen Gleichwertigkeit der organischen Ionen eingeführt werden. Es ist jedoch denkbar, dass die Nitrogruppen nicht senkrecht, sondern schief zur Ringebene stehen, was Symmetrielosigkeit des Flavianations bedeuten würde.

Eine Deutung der unter extrem hoher Konzentration von Zinkflavianat gebildeten 24,2-Å-Verbindung ist nur mit zwei Schichten „hochgestellter“ Flavianationen möglich. Der Kontakt mit der Hydroxydschicht wird dann weniger günstig als mit „liegenden“ Ionen.

Will man einen höheren Flavianatgehalt als bei der 19,5-Å-Stufe erreichen, so werden zwei ungleichwertige Flavianationen nötig (Fig. 5). Eine Einzelschicht hochgestellter Ionen würde übrigens auch den Schichtabstand 16,1 Å erklären.

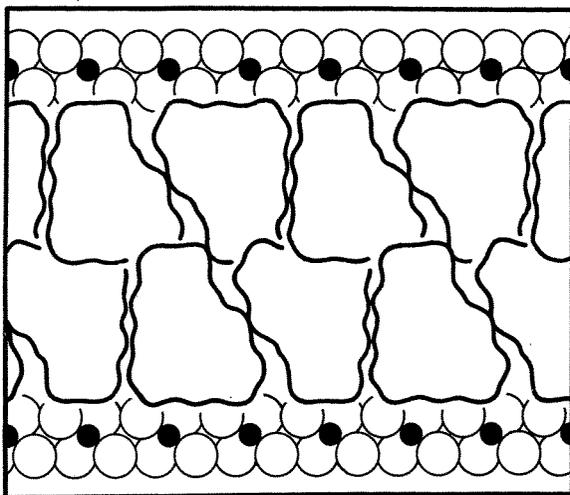


Fig. 5.

Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen für den Schichtabstand 24,2 Å.

Die für die Hydroxyd-Nitrophenolate vermuteten Ringebenenabstände von 3,11 Å würden bei den Hydroxydflavianaten bei gegebener Zusammensetzung zu unwahrscheinlich dünn besiedelten Flavianatbändern führen. Es wäre denkbar, dass die 4,5 bis 5 Å dicke Sulfonatgruppe für den auf 4,66 Å vergrößerten Ringebenenabstand verantwortlich wäre. Immerhin treten in der Pulverdiagramm der Verbindung 19,5 Å gleichwohl 2 intensivere Linien in der Gegend von 3,1 Å auf.

Die α -Verbindungen kristallisieren überstürzt und dazu in sehr inhomogenem Milieu. Die beim Fällen wohl zuerst entstehenden einfachen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten dürften adsorptiv sofort Zn^{++} - und alsdann Flavianationen binden. Diese Monoschichten könnten sich gelegentlich zu mehrschichtigen Kristallen zusammenlagern, besonders auch beim Eintrocknen der Röntgenpräparate.

Fehlordnungsmöglichkeiten der α -Verbindungen ergeben sich allein schon aus der unterschiedlichen Symmetrie und Elementarmaschengröße von Hydroxyd- und Flavianatschicht. Eine Zinkhydroxydfläche enthält 6 (bzw. 12) strukturell gleichwertige, aber nicht parallele Richtungen (z.B. von einem OH^- zu seinen 6 Nachbarn, siehe Fig. 4). Ein aufwachsendes Flavianatmotiv wird also mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine von 6 Orientierungen auf der Hydroxydschicht einnehmen können. Da ferner ein Flavianation mindestens 6 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bedeckt, hat es die Wahl zwischen mindestens 6 nach-

her nicht mehr gleichwertigen „Nullpunkten“. Von allen diesen vorerst gleichwertigen Möglichkeiten – vergleiche die Packung der Fig. 4 mit $6 \cdot 6 = 36$ Möglichkeiten – wird zweifellos Gebrauch gemacht, wenn auf einer unbedeckten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht gleichzeitig an mehreren Stellen die Anlagerung der Flavianationen einsetzt. Dies führt zu einem aperiodischen Mosaik. Solche Monoschichten werden in Schichtpaketen ziemlich unregelmässig gegeneinander verdreht und verschoben sein.

Die Mosaik-Fehlstrukturen können bei Monoschichten über die Lösung leicht ausheilen, so dass dann die Flavianathäute auf jeder Seite der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht sozusagen zweidimensionale Einkristalle bilden. Für die gegenseitige Orientierung der beiden organischen Schichten besteht nun aber immer noch dieselbe Vielfalt der Möglichkeiten wie vorher auf jeder Seite für die einzelnen Kristallite des Mosaiks, sofern keine starke Fernwirkung zwischen ihnen besteht. Im Schichtpaket werden entsprechend mehrere verschiedene Orientierungen der organischen Zwischenschicht aperiodisch aufeinanderfolgen.

Die morphologischen Veränderungen beim Altern spiegeln deutlich die zunehmende innere Ordnung der Kristalle wieder. Dabei nimmt die Symmetrie mit steigender Ordnung ab, von radiärer über die trigonale bis zu höchstens rhombischer, dank der immer weniger statistischen Orientierung der niedrigsymmetrischen Flavianationen. In den unregelmässig berandeten Plättchen mit rundlichen Formen⁷⁾ könnte man die oben beschriebene Mosaikstruktur der Flavianatschicht sehen, indem dieselbe zu unregelmässig gegeneinander verdrehten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten führt. In den dreieckigen Formen⁸⁾, wie sie bei leichtem Altern auftreten, müssen die $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Netze parallel liegen, doch sind wahrscheinlich die aufeinanderfolgenden Flavianatschichten noch statistisch über 6 Orientierungen verteilt. In den Lamellen der vollkristallinen Formen schliesslich sind die Flavianatschichten parallel gerichtet und prägen dem Kristall ihre niedrigere Symmetrie auf.

Bei den frischen Fällungen, in denen die Hydroxydschichten zunächst adsorptiv bedeckt werden, sind die grossen organischen Anionen den kleinen anorganischen (Cl' , NO_3') überlegen, auch wenn sie es nachher im 3-dimensionalen Kristall nicht mehr sind: Noch nie wurde eine spontane Umwandlung primär angefallener anorganischer Hydrolyseprodukte in organische beobachtet, wohl aber sehr häufig das umgekehrte.

Von besonderem Interesse ist es, dass die Schichtabstände der α -Verbindungen kontinuierlich von 12,8 bis 19,5 Å ansteigen können, eventuell sogar bis 24,2 Å (festgestellt wurden in diesem letzten Bereich die beiden Werte 20,7 und 21,8 Å).

⁷⁾ Teil I, S. 567, Fig. 1a.

⁸⁾ Teil I, S. 567, Fig. 1b.

Ein solches Verhalten der Schichtabstände erscheint beim Betrachten der Fig. 3a bis c durchaus verständlich, indem Störungen im Aufbau der beiden sich verzahnenden Adsorptionsschichten deren gegenseitiges Eindringen erschweren und zu intermediären Abständen der Hydroxydschichten führen. Diese Interpretation lässt auch Schichtabstände über $19,5 \text{ \AA}$ zu, bis zu einem Wert für „Spitze auf Spitze“, d. h. para- NO_2 auf para- NO_2 stehende Flavianatschichten. Bemerkenswerterweise entspricht dieser Grenzabstand dem oben beobachteten Wert von $21,8 \text{ \AA}$.

Es ist jedoch auch die Möglichkeit zu erwähnen, dass in den einzelnen Schichtpaketen im Übergangsbereich zwischen zwei Grenzstufen nur diese zwei Abstände vorkommen, aber in wechselndem Mengenverhältnis. Ähnliches wurde für Schichtsilikate beschrieben⁹⁾. In diesem Zusammenhang ist wieder an das Aufeinanderkleben der Plättchen beim Eintrocknen der Röntgenpräparate zu denken; solange die Kriställchen nur wenige $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten dick sind, dürfte der Schichtabstand am Kontakt benachbarter Plättchen röntgenographisch nicht unwirksam sein. An eigentliche Gemische der Grenzstufen ist höchstens bei sehr wenigschichtigen Kriställchen zu denken, denn eine Mischung aus $16,1$ und $19,5 \text{ \AA}$ α -Stufe, durch teilweises Auswaschen der letzteren entstanden, konnte röntgenographisch als solche erkannt werden.

Für die vollkristallinen Hydroxydflavianate – die rote Verbindung der Zusammensetzung ca. $4 \text{ Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ ZnFlav}$ ($16,4 \text{ \AA}$) und die gelbe mit ca. $3 \text{ Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{ ZnFlav}$ ($19,5 \text{ \AA}$) – dürfte dasselbe Bauprinzip gelten wie für die α -Verbindungen. Dies vor allem der auch hier ausgeprägten Basisreflexe wegen, doch sind auch in der Gegend der α -Kreuzgitterreflexe meist auffälligere Linien vorhanden, wohl die entsprechenden Prismenreflexe. Es ist hier auch mit der Möglichkeit deformiert hexagonaler Hydroxydschichten zu rechnen (zentriert rhombisch oder gar monoklin), wie wir dies für zwei der von *Blatter*⁴⁾ hergestellten Zinkhydroxyd-nitrophenolate an Hand von *Weissenberg*-Aufnahmen feststellen konnten⁶⁾.

Die vollkristallinen Verbindungen dürften sich von den entsprechenden α -Grenzstufen neben der Teilchengrösse vor allem durch den geordneteren Aufbau unterscheiden. Bei der sehr langsamen Bildung der vollkristallinen Verbindungen kann jedes Ion in die energetisch günstigste Lage gelangen, was zu einer einfachen und streng periodischen Anordnung führen muss.

Zusammenfassung.

1. Die Zinkhydroxydflavianate besitzen eine Doppelschichtenstruktur, bei der zwischen Schichten von Zinkhydroxyd Schichten von Zinkflavianat eingebaut sind.

⁹⁾ G. W. Brindley & J. Goodyear, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. **28**, 407 (1948).

2. Es wird angenommen, dass die scheibenförmigen Flavianationen in der Zwischenschicht senkrecht zu den Hydroxydschichten stehen. An Hand des Kalottenmodells des Flavianations wird gezeigt, dass die drei bevorzugten Schichtenabstände von 12,8, 16,1 und 19,5 Å durch ein und dieselbe Orientierung von jeweils strukturell gleichwertigen Flavianationen gegenüber der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht erklärt werden könnten. Die Unterschiede kämen einzig durch ungleich dichtes Aufliegen der organischen Ionen auf die Hydroxydschicht zustande. Fehlgeordnete Übergangsformen dieser Grenzmuster könnten dann zur Erklärung der kontinuierlichen Reihe an Schichtabständen zwischen 12,8 und 19,5 Å herangezogen werden. Eine Deutung des Schichtenabstandes von 24,2 Å bei der flavianatreichsten Verbindung wäre mit der Annahme von zwei Schichten hochgestellter Flavianationen möglich.

3. Das Entstehen von fehlgeordneten Strukturen bei rascher Bildung wird durch die Annahme gedeutet, dass die Flavianatscheibchen hier zwischen den nicht parallelen, jedoch vorerst gleichwertigen Richtungen der hexagonalen OH-Schichten noch nicht unterscheiden, während sie in den vollkristallinen Verbindungen streng periodisch orientiert sind.

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

68. Zur Kenntnis der Metallhydroxyd-Einschlussverbindungen

von W. Feitknecht.

III. Über einige Hydroxydflavianate zweiwertiger Metalle

bearbeitet von H. Bürki.

(23. I. 56.)

1. Einleitung.

Im Anschluss an unsere Untersuchung der Zinkhydroxydflavianate¹⁾ haben wir einige orientierende Versuche durchgeführt, um abzuklären, ob auch weitere Metallhydroxyde befähigt sind, mit Flavianat Einschlussverbindungen zu geben. Wie bei der Herstellung der Zinkhydroxydflavianate haben wir dazu Metallsalzlösungen mit Natriumflavianat versetzt und nachher unvollständig mit Lauge gefällt. Wir beschränkten uns dabei auf eine bestimmte Flavianatkonzentration (0,066-m.). Die Fällungen wurden frisch und gealtert röntgenographisch untersucht. Das Vorliegen von Einschlussverbindungen von der Art wie beim Zink liess sich am Auftreten von Basisreflexen bei

¹⁾ Vgl. I: Helv. **39**, 564 (1956); II: ibid. **39**, 576 (1956).