

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).

kleinem Beugungswinkel (grosser Schichtenabstand) und von Hydroxydringen, die ein etwas kleineres a' ergeben als die Hydroxyde, leicht erkennen. Einschlussverbindungen konnten in dieser Weise bei Cu, Cd, Mn, Co und Ni festgestellt werden.

2. Kupferhydroxydflavianate.

a) Die α -Form.

Beim unvollständigen Fällen einer flavianathaltigen 0,1-m. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 50% der äquivalenten Laugenmenge entsteht ein voluminöser Niederschlag. Seine Farbe ist grün, wenn er nur kurz mit Aceton ausgewaschen wird. Beim Waschen mit Wasser wird ein Teil des Flavianates ausgelaugt, und der Niederschlag wird olivgrün.



Fig. 1.
Kupferhydroxydflavianat
frisch gefällt (7000 \times).

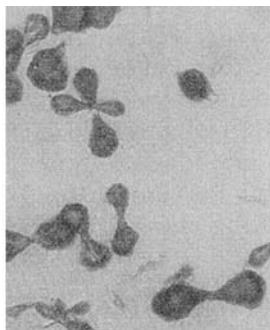


Fig. 2.
Vollkristallines Kupfer-
hydroxydflavianat (380 \times).



Fig. 3.
Vollkristallines Cadmium-
hydroxydflavianat (125 \times).

Die elektronenmikroskopische Untersuchung ergibt, dass die Fällung aus langen Plättchen bzw. flachen Nadeln von bis zu ca. 1μ Länge besteht (vgl. Fig. 1). Die äussere Ausbildung der Kriställchen ist also wesentlich vollkommener als bei den frischen Fällungen der Zinkflavianat-Einschlussverbindung.

Das Röntgendiagramm weist drei verbreiterte Basisreflexe auf und nebstdem noch Prismenreflexe (α_2 -Form vgl. Fig. 4a). Der Schichtenabstand beträgt ca. $16,4 \text{ \AA}$, wenn nur mit Aceton ausgewaschen wird, dagegen nur ca. $13,5 \text{ \AA}$ nach Auswaschen mit Wasser. Beim Altern unter der Mutterlauge bleibt die α_2 -Form zunächst erhalten, der Schichtenabstand nimmt aber langsam ab. So zeigte ein 45 Std. altes Präparat nach dem Auswaschen mit Aceton ein $c = 14,9 \text{ \AA}$, nach Auswaschen mit Wasser $13,1 \text{ \AA}$. Es scheint demnach, dass sich ähnlich wie bei der α -Form des Zinkflavianates der Schichtenabstand kontinuierlich ändern kann.

Das Röntgendiagramm der vorliegenden Kupferverbindung unterscheidet sich von demjenigen der analogen Zinkverbindung dadurch, dass die Prismenreflexe aufgespalten sind. Es ist dies auf die Deformation der Kupferhydroxydschicht zurückzuführen. Aus der Struktur des Kupferhydroxybromids²⁾ und Kupferhydroxynitrats³⁾ folgt, dass in den Hydroxyverbindungen des Kupfers mit Schichtenstruktur die Schichten deformiert sind. Auch im vorliegenden Fall

²⁾ F. Aebi, Helv. **31**, 369 (1948).

³⁾ W. Nowacki & R. Scheidegger, Helv. **35**, 375 (1952).

kann die Aufspaltung der Prismenreflexe auf eine Deformation der Kupferhydroxydschichten zurückgeführt werden. Aus dem Linienabstand der Dubletts und den Intensitätsverhältnissen lässt sich die Stärke und Art der Deformation feststellen. Es ergibt sich, dass die Schicht geometrisch betrachtet in Bänder aufgelöst ist, derart, dass jedes Kupferatom zwei Nachbarn im selben Band mit einem Abstand $a' = 2,99 \text{ \AA}$ und vier in den Nachbarbändern mit einem Abstand $a'' = 3,17 \text{ \AA}$ hat. (In den Zinkhydroxydschichten der α -Formen der Hydroxydflavianate hat jedes Zinkatom sechs Nachbarn mit einem Abstand $a = 3,11 \text{ \AA}$.)

Aus diesen Tatsachen kann geschlossen werden, dass die α -Formen des Kupferhydroxydflavianates eine Doppelschichtenstruktur aus deformierten Kupferhydroxydschichten mit dazwischen eingelagertem Kupferflavianat besitzen. Der Schichtenabstand bewegt sich wie bei den flavianatarmen Zinkhydroxydflavianaten zwischen ~ 13 und $16,4 \text{ \AA}$. Ob bei höherem Flavianatgehalt auch Verbindungen mit grösserem Schichtenabstand entstehen können, steht noch offen. Sicher aber ist, dass bei gleichem Flavianatgehalt der Lösung beim Kupfer eine Einlagerungsverbindung entsteht, die einen kleineren Schichtenabstand hat als beim Zink.

b) Das vollkristalline Kupferhydroxydflavianat.

Das voluminöse Kupferhydroxydflavianat wandelt sich beim Altern unter der Mutterlauge ziemlich rasch und vollständig in einen dunkelolivgrünen sandigen Bodenkörper um, so dass dieser schon nach vier Tagen zum grossen Teil aus mikroskopisch auflösbaren, keulenförmigen Somatoiden besteht (vgl. Fig. 2). Bei längerem Lagern unter der Mutterlauge wachsen die beiden verdickten Enden der Keulen zu pilzförmigen Gebilden aus und es entstehen schliesslich Formen, die man als Doppelsphärolithe bezeichnen kann. Erhitzt man die Suspension auf dem Wasserbad, so geht die Umwandlung innert wenigen Std. vor sich.

Das sehr linienreiche Röntgendiagramm dieses vollkristallinen, basischen Kupferflavianates (vgl. Fig. 4b) zeigt eine Serie von Reflexen, die als Basisreflexe betrachtet werden können und zu einem Schichtenabstand von $12,0 \text{ \AA}$ führen. An der Stelle der Prismen-

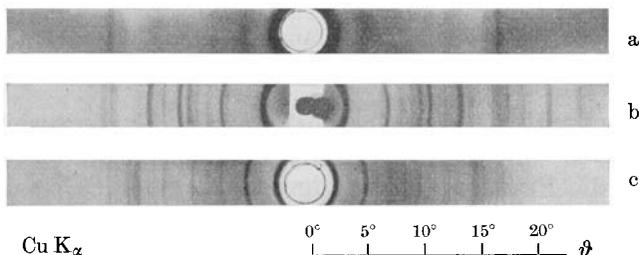


Fig. 4.

Debye-Scherrer-Diagramme von:

- α -Form des Kupferhydroxydflavianates ($16,4 \text{ \AA}$),
- vollkristallinem Kupferhydroxydflavianat ($12,0 \text{ \AA}$),
- vollkristallinem Cadmiumhydroxydflavianat ($18,1 \text{ \AA}$).

reflexe der α -Form finden sich eine Reihe relativ intensiver Linien, die darauf hindeuten, dass die Kristalle ebenfalls aus deformierten Hydroxydschichten aufgebaut sind. Die Abstände der Kupferatome lassen sich aber nicht ohne weiteres ermitteln.

Analytisch wurden 18,54% C und 39,51% Cu (letzterer Wert Mittel aus 4 nicht sehr gut übereinstimmenden Werten) gefunden, was angenähert die Formel $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuFla}$ ergibt.

3. Cadmiumhydroxydflavianate.

Die Herstellung der Cadmiumhydroxydflavianate erfolgte durch unvollständiges Fällen einer 0,05-m. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die 0,066-m. an Na-Flavianat war.

Die Fällung ist anfangs braunrot und ist bedeutend tiefer gefärbt und wesentlich voluminöser als analog hergestellte Zinkhydroxydflavianate. Der nach kurzem Auswaschen mit Wasser und Aceton isolierte Niederschlag ist fast röntgenamorph und zeigt nur zwei undeutliche Basis- und sehr wenig intensive und verbreiterte Prismenreflexe, die ein a von ca. 3,4 Å ergeben. Aus zwei indirekten Analysen ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 0,32–0,35 CdFla.

Die Fällungen verändern sich unter der Mutterlauge rasch und gehen über noch fehlgeordnete Zwischenstufen (es wurde z. B. eine solche mit einem Schichtenabstand von 15,4 Å isoliert) in das bei den gewählten Fällungsbedingungen stabile, vollkristalline Cadmiumhydroxydflavianat über. Schon nach vier Tagen besteht der bei Zimmertemperatur gealterte Niederschlag aus langen, aber ausserordentlich dünnen, zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln (Fig. 3).

Wird die Fällung unter der Mutterlauge auf 70° erwärmt, so erstarrt sie im Laufe von 1 Std. zu einer gelben Gallerte, die im Laufe mehrerer Std. wieder zusammenbricht. Der Niederschlag besteht dann aus sehr langen und dünnen Nadeln. Die bei Alterung bei Zimmertemperatur und bei 70° erhaltenen Bodenkörper erweisen sich röntgenographisch als identisch. Das Röntgendiagramm ist sehr linienreich mit einer Reihe von Basisreflexen (Fig. 4c). Es ergibt sich daraus ein Schichtenabstand von 18,1 Å. Aus den sehr deutlich ausgeprägten „Hydroxydringen“ folgt eine Maschenweite von $a' = 3,48$ Å. Dies ist fast identisch mit dem Abstand der Cd-Atome im $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($a = 3,49$ Å). Diese Verbindung dürfte deshalb aus Cadmiumhydroxydschichten, zwischen die Cadmiumflavianat eingelagert ist, aufgebaut sein.

Es wurden zwei in etwas verschiedener Weise isolierte Präparate analysiert⁴⁾. Präparat a) wurde mit Wasser, Präparat b) mit Wasser und Aceton gewaschen; beide wurden über P_2O_5 getrocknet, bis annähernd Gewichtskonstanz erreicht war.

Präparat a)	C 14,28	S 3,84	Cd 48,18%
Präparat b)	„ 14,49	„ 3,78	„ 49,4 %

Aus C und Cd ergibt sich für beide Präparate die Formel: $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 2,64 CdFla, aq. Nimmt man an, dass die Differenz der aus den Analysendaten berechneten Gesamtprozente zu 100 dem Kristallwasser entspricht, so ergeben sich für Präparat a) 1,7, für Präparat b) 0,7 Mole pro 1 CdFla, 2,64 $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Ob diese relativ kleine Wassermenge in den Kristallen eingebaut ist oder nur oberflächlich adsorptiv gebunden, steht noch offen.

Das hier vorliegende Cadmiumhydroxydflavianat ist wohl am ehesten mit dem 19,5-Å-Zinkhydroxydflavianat zu vergleichen. Es enthält zwar pro Hydroxyd wesentlich mehr Flavianat als die erwähnte Zinkverbindung ($n = 0,38$ gegen 0,302). Dies dürfte aber auf die grössere Maschenweite der Hydroxydschicht zurückzuführen sein (3,48 bei der Cd-, 3,11 bei der Zn-Verbindung). Berechnet man das einem Flavianat zur Verfügung stehende Volumen, so erhält man

⁴⁾ Wir sind der Fa. *J. R. Geigy AG.* für die Durchführung dieser Mikroanalysen zu grossem Dank verpflichtet.

372 Å³ bei der Cadmium-, 391 Å³ bei der Zinkverbindung. Dieses Volumen ist also bei der ersteren nur wenig kleiner als bei der zweiten. Die Differenz zwischen dem Schichtenabstand der Hydroxyverbindung und dem Hydroxyd $c' - c_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ ist mit 13,5 um fast 1,5 Å kleiner als beim 19,6-Å-Zinkhydroxydflavianat. Die Flavianationen dürften im Prinzip wohl ähnlich angeordnet sein wie in der Zinkverbindung, d. h. mit der längeren Seite parallel zur Hydroxydschicht und zu dieser senkrecht stehend. Die extrem nadelige Ausbildung der Kristalle spricht dafür, dass die Flavianationen mit ihren flachen Seiten relativ fest zu Ketten verknüpft sind.

4. Hydroxydflavianate weitererer zweiwertiger Metalle.

Flavianat-Hydroxyd-Einschlussverbindungen von ähnlichem Bau wie bei Zink und Cadmium haben wir auch bei Mangan, Kobalt und Nickel festgestellt. Wird eine naphtholgelbhaltige Lösung der Nitrate oder Chloride dieser Metalle mit Lauge unvollständig gefällt, so entstehen Produkte, deren Röntgendiagramme das Vorliegen von sehr unvollkommen geordneten Einlagerungsverbindungen erkennen lassen. Beim Altern wurden keine vollkristallinen Verbindungen erhalten.

Beim Mangan wurde nach zwei Tagen eine a_2 -Form erhalten mit 4 Basisreflexen, aus denen sich ein Schichtenabstand von 13,2 Å berechnen liess, und Kreuzgitterinterferenzen, die einer Maschenweite von 3,19 Å entsprechen (a von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 3,34 Å).

Aus dem Röntgendiagramm einer 190 Tage alten Kobalthydroxydeinschlussverbindung ergab sich ein Schichtenabstand von 13,8 Å und eine Maschenweite von 3,11 Å (a von $\text{Co}(\text{OH})_2$ 3,173 Å). Ungefähr gleich waren die Dimensionen bei einer gleich alten Nickelverbindung. Auf dem Röntgendiagramm dieses Präparates traten allerdings noch Linien auf, die sich nicht dem Hydroxydflavianat zuordnen liessen, so dass dieses wahrscheinlich nicht einheitlich war.

Für alle drei erwähnten Metalle ist bezeichnend, dass der Schichtenabstand relativ klein ist, ungefähr von der Grösse des niedrigsten bei den Zinkhydroxydflavianaten festgestellten. Die Maschenweite ist wie bei den unvollkommen kristallinen Hydroxydflavianaten der übrigen Metalle um ca. 2% kleiner als beim reinen Hydroxyd.

Zusammenfassung.

1. Hydroxydflavianate von Kupfer, Cadmium, Mangan, Kobalt und Nickel werden durch unvollständige Fällung einer Lösung von Metallnitrat und Natriumflavianat mit Natronlauge erhalten.

2. Die frischen Fällungsprodukte besitzen fehlgeordnete Doppelschichtenstrukturen, bestehend aus Hydroxydschichten und zwischenlagertem Metallflavianat (α -Formen). Die Hydroxydschichten besitzen bei Cd, Mn, Co und Ni hexagonale Symmetrie wie bei den Hydroxyden; bei Cu sind sie rhombisch deformiert.

3. Die fehlgeordnete α -Form geht bei Cu und Cd relativ rasch in eine geordnete vollkristalline Form über, die ebenfalls eine Schichtenstruktur besitzt.

4. Die Zusammensetzung, die Schichtenabstände (c'), die Abstände der Metallatome in den Schichten (a') sind soweit bestimmt in der folgenden Tab. zusammengestellt.

Zusammensetzung und Gitterdimensionen der Hydroxydflavianate von Cu, Cd, Mn, Co.

Verbindung	Formel	a' (Å)	c' (Å)
α Cu-Flavianat	—	2,99 3,17	~ 13 —16,4
vollkrist. Cu-Flavianat .	CuFla, 3 Cu(OH) ₃	—	12,4
α Cd-Flavianat	CdFla, 3 Cd(OH) ₂	3,4	15,4
vollkrist. Cd-Flavianat .	CdFla, 2,63 Cd(OH) ₂	3,48	18,1
α Mn-Flavianat	—	3,19	13,1
α Co-Flavianat.	—	3,11	13,8

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

69. Zur Kenntnis der Metallhydroxyd-Einschlussverbindungen

von W. Feitknecht.

IV. Über weitere aromatische Hydroxydsalze des Zinks

bearbeitet von H. Bürki.

(23. I. 56.)

Im Anschluss an die oben beschriebenen Untersuchungen¹⁾ über die Hydroxydflavianate wurden auch einige orientierende Versuche mit Salzen von 9 weiteren aromatischen Säuren durchgeführt, um festzustellen, ob die Fähigkeit zur Bildung von Einschlussverbindungen zwischen Metallhydroxyd und Salzen organischer Säuren eine allgemeine Erscheinung sei. Die gewählten Säuren gehören zu folgenden Verbindungsklassen: Nitrophenole, Benzolcarbonsäuren, Benzolsulfonsäuren, ferner Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Hergestellt wurden die Hydroxydsalze hier ausschliesslich durch unvollständiges Fällen von Zinksalzlösungen (meist 0,1-m. Zn(NO₃)₂) zu 40% mit 0,2-n. NaOH, wobei im allgemeinen die schwächeren org. Säuren in der NaOH, die stärkeren als Na-Salze im Zn(NO₃)₂ gelöst waren. In den frischen Niederschlägen liegen wie beim Flavianat α -Formen vor (Röntgendiagramm enthält einzig Basis- und Kreuzgitter-Reflexe), ausgenommen beim beinahe amorph anfallenden Hy-

¹⁾ Vgl. I: Helv. 39, 564 (1956); II: ibid. S. 576; III: ibid. S. 584.