

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.

droxydbenzolsulfonat und bei dem von Anfang an wenig fehlgeordneten Hydroxydpikrat (Pyramidenreflexe). In wenigen Tagen bildeten die einkernigen Benzolderivate über die Lösung vollkristalline Hydroxydsalze, wenn nicht an deren Stelle anorganische Hydroxyverbindungen entstanden. Die basischen Zinksalze der komplizierteren Farbstoffe jedoch blieben auf der α -Stufe stehen.

Wie besonders klar aus den einfachen Pulverdiagrammen der α -Formen hervorgeht, ist auch in diesen Hydroxydsalzen der organische Bestandteil zwischen die hexagonalen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Monoschichten eingelagert. Im Kristall wechseln also regelmässig die von Fall zu Fall verschiedenen dicken Schichten des organischen Salzes – die beobachteten Extreme sind 6,8 Å bei p-Nitrophenol und 22,4 Å bei Erioglaucin – mit etwa 4,6 Å dicken $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten ab. Die Verbindungen enthalten grössenordnungsmässig 50% organisches Salz, einem einkernigen organischen Anion pro 2 bis 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entsprechend. Die niedermolekularen organischen Anionen dürften wohl senkrecht zu den Hydroxyebenen stehen. Dies wurde für die Zinkhydroxyddinitrophenolate von *Blatter*²⁾ aus dem Dichroismus der Kristalle durch *Hoppe*³⁾ und später aus eigenen Einkristallaufnahmen⁴⁾ erschlossen.

a) Hydroxydnitrophenolate. Natrium-o-nitrophenolat erzeugt in 0,1-m. Zinknitratlösung zunächst eine orangegelbe Fällung, deren Röntgendiagramm neben den Kreuzgitterinterferenzen nur einen verbreiterten Basisreflex zeigt (α_1 -Form), der auf einen Schichtenabstand von ca. 20 Å schliessen lässt (Fig. 1 a). Der Niederschlag geht aber innert weniger Std. quantitativ in Hydroxynitrat über. Ohne Nitrophenolatzusatz würde sich das primär ausfallende amorphe Hydroxyd erst innert Wochen in Hydroxynitrat umwandeln. o-Nitrophenolat beschleunigt demnach diese Umwandlung stark.

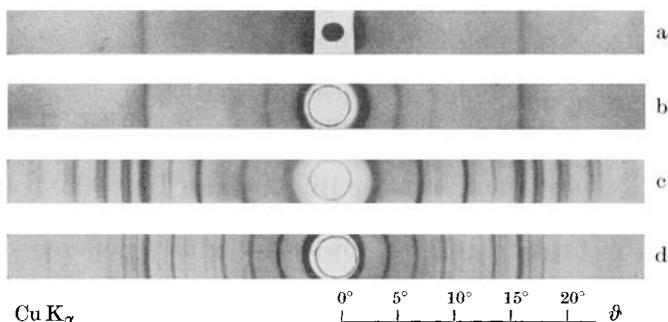


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Diagramme von Einschlussverbindungen von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mit Nitrophenolen

- | | |
|--|---|
| a) α_1 -o-Nitrophenolat ca. 20 Å, | c) vollkristallines p-Nitrophenolat 11,4 Å, |
| b) α_2 -p-Nitrophenolat 14,9 Å, | d) vollkristallines Pikrat 18,1 Å. |

²⁾ F. Blatter, Diss. Bern 1955; W. Feitknecht & F. Blatter, *Chimia* **8**, 261 (1954).

³⁾ W. Hoppe, W. Feitknecht & F. Blatter, *Chimia* **8**, 261 (1954); W. Hoppe, *Z. Naturforsch.* (erscheint demnächst).

⁴⁾ H. Bürki, unveröffentlichte Versuche.

Die gelbe Fällung aus an p-Nitrophenol gesättigter 0,1-m. Zinknitratlösung mit 0,2-n. NaOH (40 Äquivalentprozente) gibt, sofort isoliert und ausgewaschen, ein Röntgendiagramm mit mehreren Basisreflexen (α_2 -Form), die einen Schichtenabstand von 14,9 Å ergeben (Fig. 1 b). Die Verbindung wandelt sich in wenigen Std. in eine etwas heller gelbe vollkristalline mit einem Schichtenabstand von nur 11,4 Å um (Fig. 1 c). Die gealterte Hydroxydverbindung enthielt neben viel feinkristallinem Material auch unregelmässige sechseckige Blättchen von ca. 1/200 mm Durchmesser.

Eine frische Fällung aus $ZnCl_2$ gab bei dreimaligem Waschen mit Aceton den grössten Teil der p-Nitrophenolat-Ionen ab, dafür gingen Chlorionen aus der Mutterlauge in den Niederschlag über. Wurde der Niederschlag aber vorher durch Wasser ausgewaschen, so löste das Aceton kein Nitrophenol mehr heraus. Die Extraktion wird demnach erst durch einen Ersatz der Nitrophenolat- durch Cl^- -Ionen möglich; es scheint sich um einen Ionenaustausch zu handeln.

Wird 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ oder $ZnCl_2$ in Gegenwart von 0,06-m. Pikrinsäure mit NaOH unvollständig gefällt, so entsteht eine mehr oder weniger vollkristalline Verbindung mit einem Schichtabstand von 18,2 Å (Fig. 1 d). Das Zinkhydroxypikrat hat demnach eine sehr grosse Ordnungsgeschwindigkeit. Die abgenutzten Präparate sind stark parallel zur Basis orientiert, die submikroskopischen Kristalle sind demnach laminar.

Die Bestimmung⁵⁾ von C und von Zn im gealterten Hydroxydsalz ergab die Zusammensetzung $0,206 Zn(Pikr.)_2, 1 Zn(OH)_2$, d. h. ca. 1 $Zn(Pikr.)_2, 5 Zn(OH)_2$.

Die frischen Fällungen tauschen ähnlich wie die p-Nitrophenolate das org. Anion gegen Chlorionen aus, wenn auch nicht so leicht. Bei 3 Wochen alten Präparaten ist der Austausch beträchtlich geringer als bei frischen, d. h. auch beim Pikrat treten beim Altern Veränderungen auf, es dürfte sich vor allem um eine Teilchenvergrößerung handeln, die aber röntgenographisch kaum erkennbar ist.

Versuche, Einschlussverbindungen von Phenolat zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

b) Zinkhydroxydsalze von Benzolcarbonsäuren. Ein basisches Zinkbenzoat wurde erhalten durch 30-proz. Fällern von 0,07-m. $Zn(NO_3)_2$ in Gegenwart von 0,09-m. Na-Benzolat. Die frische Fällung gibt ein α_2 -Diagramm mit einem Schichtabstand von 19,2 Å (Fig. 2 a). Veränderungen dieser Fällung beim Altern wurden nicht weiter verfolgt.

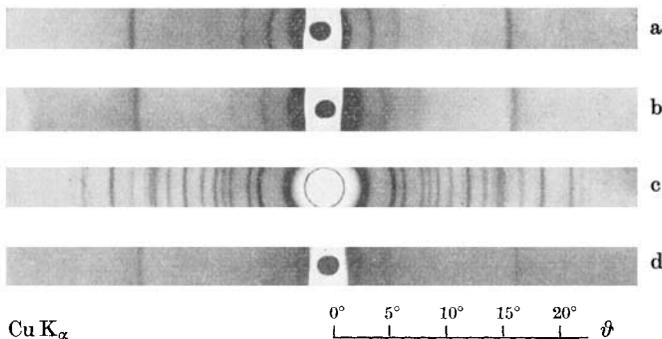


Fig. 2.

Debye-Scherrer-Diagramme von

- a) α -Zn-Hydroxydbenzoat 19,2 Å, c) vollkristallines Zn-Hydroxydsalicylat 12,8 Å,
 b) α -Zn-Hydroxydsalicylat 16,5 Å, d) α -Zn-Hydroxydbenzolsulfonat 15,8 Å.

⁵⁾ Für die Durchführung der Analyse haben wir der Firma *J. R. Geigy AG.*, Basel, zu danken.

Durch Zusatz von 40% der äquivalenten Menge 0,2-n. NaOH zu 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ in 0,5-m. Na-Salicylat wurde ein basisches Zinksalicylat der α_1 -Form mit einem Schichtabstand von 16,5 Å erhalten (Fig. 2b). Schon nach 4 Std. war ein Übergang in die α_2 -Form festzustellen, und eine Woche nach dem Fällen bestand der ganze Bodenkörper aus elliptischen Faserbüscheln von ca. 0,1 mm Länge (Fig. 3). Diese erweisen sich als vollkristallines Hydroxydsalicylat mit einem Schichtabstand von 12,8 Å (Fig. 2c).

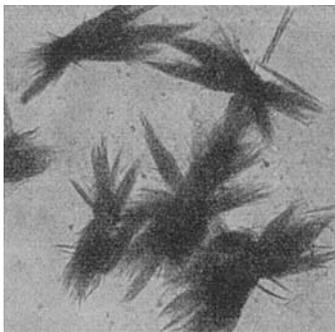


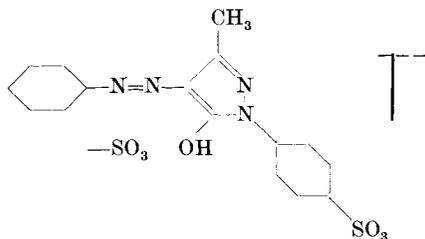
Fig. 3.

Vollkristallines Zn-Hydroxydsalicylat. Vergrößerung ca. 180×.

c) Zinkhydroxyd-Benzolsulfonat. Der Niederschlag aus 0,25-m. Na-Benzolsulfonat in 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ und 40% der äquivalenten Menge von 0,2-n. NaOH ist frisch beinahe röntgenamorph, gibt nur ein sehr schwaches Kreuzgitterspektrum mit andeutungsweisen Basislinien. Schon 1 Std. nach dem Fällen tritt jedoch ein intensiver Basisreflex bei 15,8 Å (Fig. 2d) auf, und 2 Tage später sind 4 starke Ordnungen dieser Periode vorhanden. Die Verfolgung der weiteren Veränderungen wurde durch Umwandlung des ganzen Niederschlages in ein basisches Zinksulfat von 7,2 Å Schichtabstand gestört; die als Verunreinigung in Benzolsulfonat vorhandenen Sulfationen bewirken die Bildung des stabileren Hydroxydsulfates.

d) Zinkhydroxydsalze von sauren Farbstoffen.

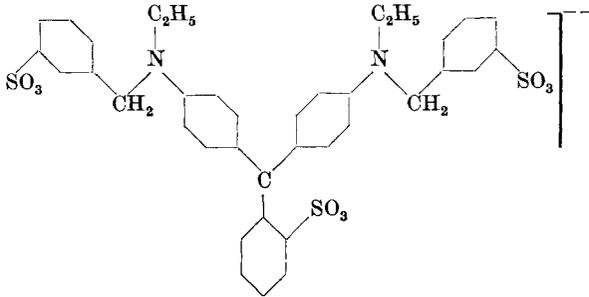
1. *Erioflavin 3 G*⁶⁾.



Dieser Azofarbstoff gab in einer Konzentration von 0,0087-m. einer 0,1-m. Zinknitratlösung zugesetzt, in der üblichen Weise gefällt und 8 Tage gealtert, eine Einschlussverbindung der α_1 -Form mit einem Schichtabstand von 20,6 Å.

⁶⁾ Die Elementaranalyse der umkristallisierten Ausgangssubstanz ergab: N 9,74, S 11,58, Na 8,17%, entsprechend dem Atomverhältnis 4 N:2,07 S:2,04 Na. Demnach scheint der verwendete Farbstoff das Salz einer Disulfonsäure zu sein. Die Stellung der zweiten Sulfogruppe ist nicht bekannt.

2. Erioglaucin A.



Dieser Triphenylcarbinol-Farbstoff (Malachitgrüntyp) wurde uns von der Firma Geigy zur Verfügung gestellt. Das mineralisalzhaltige Rohprodukt wurde durch Dialyse und Chromatographie auf einen Gehalt von 83% gebracht (berechnet aus Elementaranalyse Geigy). In unseren Versuchen wurden die überstehenden Lösungen für die Restbestimmungen auf ca. 10^{-5} -m. verdünnt (1-n. HCl) und durch Filter 1 im Pulfrich-Photometer gemessen.

Es wurden 1 Woche alte Fällungen aus erioglaucinhaltigem (0,0002–0,023-m.) 0,1-m. Zn-Nitrat und -Chlorid und 40% der äquivalenten Menge an 0,2-n. NaOH untersucht. Sie sind blau, wie die überstehenden Lösungen. Das durch freie Sedimentation erreichte Volumen ist bei hohen Farbstoffkonzentrationen am kleinsten, im Gegensatz zu Helvetiablau und Naphтолgebl. Das Elektronenmikroskop zeigt unregelmässiges blättriges Material.

Der Erioglaucingehalt des Bodenkörpers nimmt mit zunehmender Konzentration der überstehenden Lösung zu (Fig. 4). Bei 0,007-m. erreicht er mit $n = 0,147$ ZnErioglaucin/ $Zn(OH)_2A$ einen Sättigungswert, d. h. bei einer Zusammensetzung von 6,8 $Zn(OH)_2$, 1 ZnEgl. Die Sättigung wird bei ähnlicher Konzentration erreicht wie bei den Hydroxydflavianaten. Der Umwandlung in anorganische Hydroxysalze nach zu schliessen, sind auch die Beständigkeiten der beiden ähnlich; die der Hydroxyderioglaucinate scheint eher geringer zu sein. Die Sättigungskonzentration liegt bei Fällungen aus $ZnCl_2$ etwas höher als bei solchen aus $Zn(NO_3)_2$.

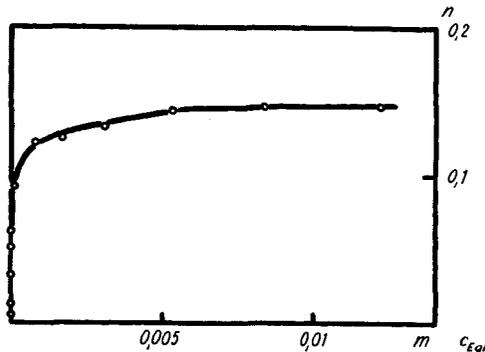
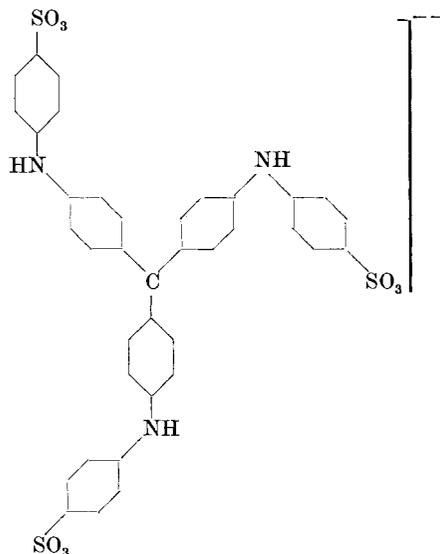


Fig. 4.

Erioglaucingehalt des Bodenkörpers in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung.

Ein ausgewaschenes Präparat aus dem Sättigungsgebiet ergab das Röntgendiagramm einer α -Form mit ca. 27 Å Schichtabstand (Fig. 5a); der Durchmesser des Erioglaucinatons ist von der Grössenordnung 20 Å.

3. *Helvetiablau*⁷⁾.

Reinigung und Bestimmung dieses Fuchsin-Farbstoffes erfolgten ähnlich wie bei Erioglaucin. Die erreichte Anreicherung war jedoch wesentlich schlechter als dort. Zur kolorimetrischen Bestimmung wurde Filter 5 gebraucht. Die angesäuerten Proben müssen sofort gemessen werden, da ihre Extinktion langsam abfällt, wohl zufolge von Koagulation der Farbsäure.

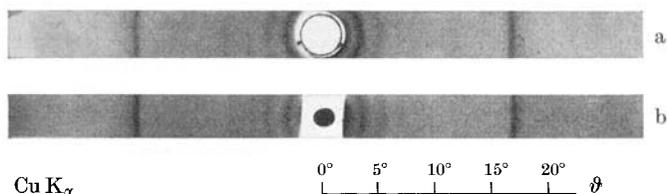


Fig. 5.

Debye-Scherrer-Diagramme der Einschlussverbindungen von
 a) Erioglaucin (7 Zn(OH)₂, 1 Zn-Egl.; $c' \sim 27 \text{ \AA}$), b) *Helvetiablau* ($c' \sim 26 \text{ \AA}$).

Die Hydroxysalze wurden wie bei Erioglaucin durch Fällen erhalten; *Helvetiablau* war in der Ausgangslösung 0,0014 bis 0,01-m. Die Bindung des organischen Ions ist hier von allen untersuchten Substanzen weitaus am stärksten; bis zu einer Ausgangskonzentration von etwa 0,004-m. sind die Lösungen über dem tiefblauen Bodenkörper völlig farblos. Der Farbstoff lässt sich auch nicht mit Wasser auswaschen, doch bildet das Hydroxysalz hierbei leicht kolloidale Lösungen. Diese flocken beim Stehen aus; die Fällung unterscheidet sich jedoch röntgenographisch nicht vom Rest. Die gefällte Menge *Helvetiablau* scheint mit steigender Anfangskonzentration desselben einem Sättigungswert zuzustreben, doch wurde dieser nicht erreicht. Aus Zn(NO₃)₂ ist auch hier die Farbstoffaufnahme grösser als aus ZnCl₂. Das Sedimentationsvolumen steigt mit der Farbstoffmenge an.

⁷⁾ Die Stellung der SO₃-Gruppen scheint noch unsicher.

Das Röntgendiagramm der 1 Woche gealterten Fällungen (ausgewaschen) ist demjenigen der Hydroxyd-Erioglaucinate zum Verwechseln ähnlich und gibt ebenfalls einen Schichtabstand von ca. 27 Å. Bis zur niedrigsten Helvetiablau-Konzentration sinkt er nur um etwa 1 Å ab (Fig. 5b).

Zusammenfassung.

1. Durch unvollständiges Fällen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit NaOH in Gegenwart von Salzen organischer Säuren (Nitrophenole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren) wurden basische Zinksalze dieser Säuren erhalten. Der Anteil des organischen Salzes an diesen Verbindungen beträgt etwa 50 Gewichtsprozent.

2. Die frischen Fällungen erwiesen sich röntgenographisch als α -Formen (nur 001 und hk0), ausgenommen das zuerst amorphe Benzolsulfonat und das von Anfang an besser kristalline Pikrat. Es handelt sich um fehlgeordnete Doppelschichtverbindungen, in denen zwischen hexagonalen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten als konstantes Bauelement das organische Material in variabler Schichtdicke eingelagert ist.

3. Beim Stehen der Niederschläge unter der Mutterlauge können sie kontinuierlich vollkommener kristallin werden, aber auch über die Lösung in vollkristalline organische Hydroxysalze übergehen, eventuell auch in rein anorganische. Einzig die α -Verbindungen der höhermolekularen Farbstoffe veränderten sich nicht merklich.

4. Über die beobachteten Zinkhydroxydverbindungen orientiert die folgende Tab.:

Verbindung	Formel (ca.)	Schichtabstand c' (Å)
α_1 -o-Nitrophenolat . . .		ca. 20
α_2 -p-Nitrophenolat . . .		14,9
vollkrist. p-Nitrophenolat	$\text{Zn}(\text{p-Nitr.})_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$	11,4
vollkrist. Pikrat	$\text{Zn}(\text{Pikr.})_2, 5 \text{Zn}(\text{OH})_2$	18,2
α_2 -Benzoat		19,4
α_{1-2} -Salicylat		16,5
vollkrist. Salicylat . . .		12,8
α_2 -Benzolsulfonat . . .		15,8
α_2 -Erioflavinat		20,6
α_2 -Erioglaucinat	$\text{Zn}(\text{Er. gl.})_2, 6,8 \text{Zn}(\text{OH})_2$	27
α_2 -Helvetiablau-Verb. . .		27—28

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