

97. Über die Hydroxidchloride $\text{Me}(\text{OH})\text{Cl}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sn}$)

von **H. R. Oswald** und **W. Feitknecht**

(7. III. 61)

1. Einführung

Wie aus den bisherigen Arbeiten von FEITKNECHT (zusammengefasst in ¹⁾) bekannt ist, bilden eine Reihe zweiwertiger Metalle einfache Hydroxidchloride der Formel $1\text{Me}(\text{OH})_2, 1\text{MeCl}_2$ oder MeOHCl . Sie kristallisieren durchwegs in Schichtengittern, die sich auf die Magnesiumhydroxidstruktur (hexagonal, C6-Typ) zurückführen lassen, indem die Hälfte der Hydroxid-Ionen durch Chlorid-Ionen ersetzt ist. Aus den RÖNTGEN-Diagrammen der zum Teil nur in sehr unvollkommen kristallisierter Form erhaltenen Präparate schloss FEITKNECHT¹⁾, dass bei Metallen mit einem Ionenradius bis und mit 0,80 Å gemischte Anionenschichten vorliegen dürften. Bei der Strukturbestimmung des leicht in grösseren Kristallen erhältlichen CdOHCl fanden HOARD & GRENKO²⁾ dagegen, dass dort bei einem Me^{2+} -Radius von ca. 1 Å die OH- und die Chlorid-Ionen in getrennten Schichten beidseitig der hexagonalen Metall-Ionenschichten liegen (EO_3 -Typ).

Wir haben es unternommen, die ganze Reihe der MeOHCl -Verbindungen nach verschiedenen Methoden in möglichst vollständig kristallisiertem Zustand herzustellen. Es bestanden sichere Anzeichen dafür, dass es sich bei den früher mit stark fehlgeordneten Substanzen in der DEBYE-SCHERRER-Kamera erhaltenen hexagonalen Elementarzellen oftmals nur um Pseudozellen handelte. Mit Hilfe der viel leistungsfähigeren Fokussierungskamera nach de WOLFF³⁾, des Elektronenmikroskops und der Elektronenbeugung sollte die wahre Kristallsymmetrie ermittelt werden.

2. Methodisches

2.1. *Darstellungsmethoden.* Die Bearbeitung der MeOHCl -Salze ist aus mehreren Gründen erschwert:

1) Sie werden meist nur aus viskosen, sehr konzentrierten Lösungen der betreffenden Chloride oder aus Salzschnmelzen erhalten, in denen nur geringe Kristallisationstendenz herrscht.

2) Vielfach tritt Polymorphie auf, die meist durch verschiedenartige Übereinanderlagerung der Schichten zustande kommt.

3) Scheinbar gut kristalline Präparate ergeben sehr oft unvollkommene RÖNTGEN-Diagramme, da die Schichten unregelmässig übereinandergelagert sein können. Derartige Fehlordnungen werden bei vielen Verbindungen mit Schichtengittern beobachtet und sind besonders bei den wasserfreien Cadmiumhalogeniden und bei Hydroxidsilicaten eingehender untersucht worden (siehe z. B. ⁴⁾).

4) Die MeOHCl -Salze sind, mit Ausnahme von NiOHCl und CdOHCl , hygroskopisch.

5) Bei der Herstellung von FeOHCl , MnOHCl und in geringerem Masse auch bei CoOHCl musste unter O_2 -Ausschluss gearbeitet werden. Das gleiche gilt auch für Sn^{2+} -Hydroxidsalze.

¹⁾ W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670–757 (1953).

²⁾ J. L. HOARD & J. D. GRENKO, Z. Kristallogr. 87, 110 (1934).

³⁾ P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 1, 207 (1948).

Es wurden folgende Herstellungsmethoden gewählt, bei denen ausschliesslich analysenreine Substanzen verwendet wurden:

a) Unvollständige Fällung der MeCl_2 -Lösungen mit Lauge bei Temperaturen von ca. 20° bis zum Siedepunkt. Diese Methode führt selten zum Ziel, da primär unvollständig geordnete Verbindungen entstehen, die sich auch bei langem Kochen nicht mehr vollständig ordnen.

b) Langsame Hydrolyse von MeCl_2 -Lösungen oder -Hydratschmelzen durch längeres Kochen mit den betreffenden Metallpulvern am Rückflusskühler. Diese bereits von HAYEK⁵⁾ verwendete Methode liefert infolge der langsamen Bildung meist recht gut kristalline Produkte. Dazu kommt, dass infolge der H_2 -Entwicklung bei Fe, Mn und Co die Oxydation weitgehend unterbleibt.

c) Erhitzen der nach a) oder b) erhaltenen Produkte in konz. MeCl_2 -Lösungen oder -Hydratschmelzen im Einschussrohr bei $100\text{--}400^\circ$. Nebst dem wurden auch Oxide und Carbonate umgesetzt, was ebenfalls meist gut kristalline Produkte liefert.

d) Auflösen von Oxiden in heissen MeCl_2 -Lösungen. Beim Erkalten kristallisiert das Hydroxidsalz langsam aus. Diese Methode liefert nur bei Zn und Sn genügende Ausbeuten.

2.2 *Analysenmethoden.* Die einzelnen Verbindungen wurden auf Me^{2+} und Chlorid analysiert, während der OH^- - und Wassergehalt (adsorbiertes Wasser) aus der Differenz zu 100% ermittelt wurden. Die Me^{2+} -Analysen erfolgten nach komplexometrischen Methoden⁶⁾, der Chloridgehalt wurde argentometrisch mit Endpunktsbestimmung durch den Adsorptionsindikator Diphenylaminblau⁷⁾ ausgeführt. Es wurden nur Präparate weiter untersucht, deren Zusammensetzung der Formel MeOHCl entsprach.

Die Dichtebestimmungen erfolgten nach der Verdrängungsmethode mit Decalin als Einbettungsmittel⁸⁾ bei genau 20° . Zwischen den gemessenen und den röntgenographisch ermittelten Dichtewerten wurde bei allen untersuchten Verbindungen eine gute Übereinstimmung festgestellt (Tab. 1).

Tabelle 1. *Berechnete und gemessene Dichtewerte für MeOHCl-Verbindungen*

Verbindung	Berechnete Dichte ($D_{\text{röntg. g cm}^{-3}}$)	Gemessene Dichte bei 20° ($D_{\text{exp. g cm}^{-3}}$)
CuOHCl	3,77	{ 3,78 NOWACKI & MAGET ⁹⁾ 3,76 Eigene Bestimmung
MgOHCl	2,31	2,26
NiOHCl	3,55	{ 3,56 Eigene Bestimmung 3,58 FEITKNECHT & COLLET ¹⁰⁾
α -CoOHCl	3,43	3,40
α -ZnOHCl	3,58	3,47
β -ZnOHCl	3,59	3,62
α -FeOHCl	3,21	3,14
β -FeOHCl	3,22	3,17
α -MnOHCl	2,93	2,90
β -MnOHCl	2,97	2,93
CdOHCl	4,56	4,56
CaOHCl	2,40	2,36

2.3. *Röntgenmethoden.* Ausser DEBYE-SCHERRER-Grosskameraaufnahmen (Kameradurchmesser 114,8 mm) gelangte die Fokussierungskamera nach DE WOLFF mit streng monochromatischer CuK_α -Strahlung bzw. FeK_α -Strahlung zur Anwendung⁹⁾. Die Indizierung der Diagramme

⁴⁾ G. W. BRINDLEY, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, The Mineralogical Soc., London 1951.

⁵⁾ E. HAYEK, Z. anorg. allg. Chem. 270, 241 (1933).

⁶⁾ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Verlag Enke (1955).

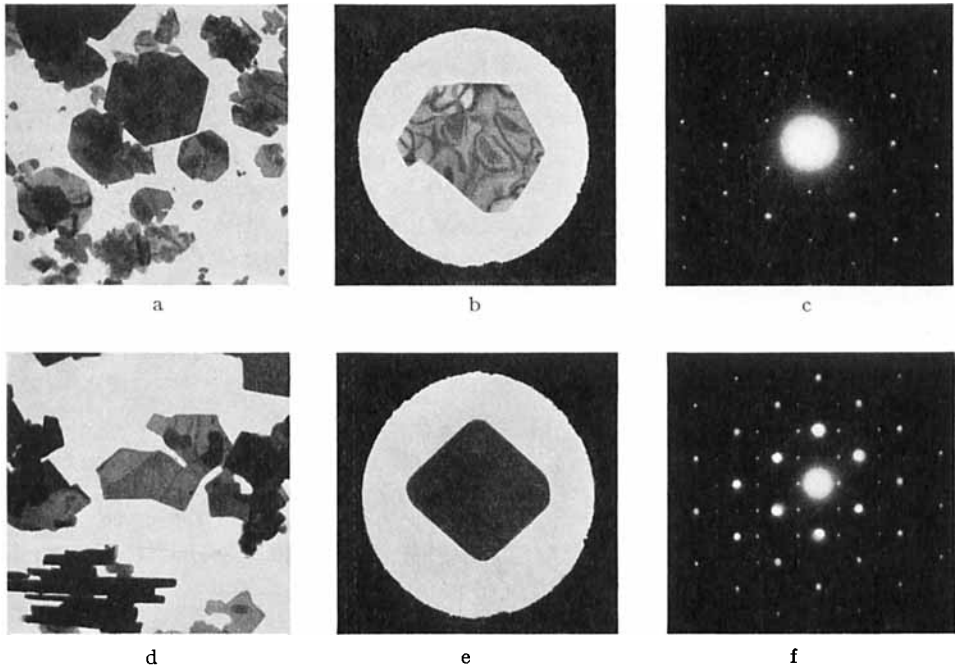
⁷⁾ R. LANG & J. MESSINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1429 (1930).

⁸⁾ M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

⁹⁾ W. NOWACKI & K. MAGET, Experientia 8, 55 (1952).

¹⁰⁾ W. FEITKNECHT & A. COLLET, Helv. 19, 831 (1936).

erfolgte nach der rechnerischen Methode von DE WOLFF¹¹⁾, welche auch bei niedriger Symmetrie erfolgreich ist. In einzelnen Fällen wurden Einkristallaufnahmen auf der Präzessions-Kamera nach BUEYER gemacht. Die erhaltenen Verbindungen wurden elektronenmikroskopisch untersucht (SIEMENS-Elmiskop I). Die plättchenförmige Ausbildung gestattete, bei ca. 25000facher Vergrößerung Feinbereichsbeugungen einzelner Kriställchen aufzunehmen. Die Auswertung dieser Aufnahmen bildet ein wertvolles Mittel, um die Indizierungen der Pulverdiagramme zu bestätigen und zu sichern. Fig. 1 beschreibt ein Beispiel für diese Arbeitsweise.



- a) *NiOHCl*, 10000 \times . Hexagonale Kristalle.
 b) Einzelner Kristall ausgeblendet zur Feinbereichsbeugung, ca. 25000 \times .
 c) Feinbereichsbeugung. Undeformiert-hexagonale Zone (hko), liefert a_{hex} .

- d) α -*CoOHCl*, 20000 \times . Pseudohexagonale Kristalle, teilweise von der Seite her gesehen.
 e) Einzelner Kristall ausgeblendet zur Feinbereichsbeugung, ca. 25000 \times .
 f) Feinbereichsbeugung. Dem deformiert-hexagonalen Netz (hko) sind schwächere Reflexe mit rhombischer Symmetrie eingefügt, ergibt $a_{\text{rhomb.}}$, $b_{\text{rhomb.}}$.

Die Gitterkonstanten wurden aus den Pulveraufnahmen unter Beimischung von reinstem, getrocknetem KCl als Eichsubstanz ermittelt (Präzisionswerte für KCl nach SWANSON & TATGE¹²⁾).

3. Die einzelnen Verbindungen

Die Gitterdaten der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefasst, die im Abschnitt 4 näher erläutert wird. Fig. 2 enthält eine Zusammenstellung der RÖNTGEN-Diagramme, welche die grosse Verwandtschaft der vorliegenden Gittertypen widerspiegelt.

¹¹⁾ P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* 10, 590 (1957).

¹²⁾ H. E. SWANSON & E. TATGE, *Standard X-Ray Powder Patterns*, NBS Circular [1] 539, 65 (1953).

Tabelle 2. Gitterdaten der MeOHCl-Verbindungen

Verbindung	$r_1\text{Me}^{2+}$ Å	Symmetrie	Raumgruppe	β	a Å	$b(=2a')$ Å	c Å	c' Å	a''/a'	\bar{a} Å	c'/\bar{a}	n	V_z Å ³
CuOHCl	—	monoklin	$C_{2h}^5-P2_1/a$	115° 6'	5,54 ₈	6,66 ₄	6,12 ₀	5,54 ₈	0,970	(3,28 ₄)	1,69	(2)	51,2
MgOHCl	0,65	hexagonal	C_6^2 oder D_6^2	(90°)	(5,77 ₈)	(6,67 ₂)	34,38	5,73 ₀	1,000	3,33 ₆	1,71 ₈	6	55,2
NiOHCl	0,69	hexagonal	C_6^2 oder D_6^2	(90°)	(5,64 ₃)	(6,51 ₆)	34,01	5,66 ₈	1,000	3,25 ₈	1,74 ₀	6	52,1
α -CoOHCl	0,72	orthorh.	—	90°	5,76 ₀	6,60 ₀	34,02	5,67 ₀	1,006	(3,30 ₆)	1,71 ₈	6	53,9
β -CoOHCl		hexagonal	C_6^2 oder D_6^2	(90°)	nur Übergänge zu diesem Typ erhalten								
α -ZnOHCl	0,74	monoklin	$C_{2h}^5-P2_1/a$	108° 57'	5,86 ₄	6,57 ₀	6,00 ₅	5,67 ₅	1,022	(3,32 ₂)	1,70 ₀	(3)	54,6
β -ZnOHCl		orthorh.	$D_{2h}^{15}-Pcab$	90°	5,86 ₄	6,57 ₂	11,32 ₆	5,66 ₃	1,022	(3,32 ₂)	1,69 ₅	2	54,4
α -FeOHCl	0,75	monoklin	$C_{2h}^5-P2_1/a$	109° 10'	5,92 ₀	6,66 ₂	6,00 ₆	5,67 ₃	1,021	(3,36 ₀)	1,68 ₀	(3)	56,0
β -FeOHCl		orthorh.	$D_{2h}^{15}-Pcab$	90°	5,92 ₃	6,66 ₁	11,33 ₀	5,66 ₅	1,021	(3,36 ₀)	1,67 ₅	2	55,9
α -MnOHCl	0,80	orthorh.	—	90°	6,08 ₈	6,93 ₀	34,55	5,75 ₈	1 011	(3,48 ₄)	1,66 ₀	6	60,7
β -MnOHCl		hexagonal	C_6^2 oder D_6^2	(90°)	(6,01 ₄)	(6,94 ₄)	34,50	5,75 ₀	1,000	3,47 ₂	1,65 ₆	6	60,0
CdOHCl	0,97	hexagonal	$C_{6v}^4-P6_3mc$	(90°)	(6,36 ₂)	(7,34 ₈)	10,26 ₇	5 13 ₄	1,000	3,67 ₃	1,39 ₈	2	60,0
CaOHCl	0,99	hexagonal	$C_{6v}^4-P6_3mc$	(90°)	(6,69 ₄)	(7,73 ₀)	9,89 ₅	4,94 ₇	1,000	3,86 ₅	1,28 ₀	2	64,0

3.1. ZnOHCl. FEITKNECHT¹³) und WEIDMANN¹⁴) unterschieden drei polymorphe Modifikationen von ZnOHCl (α -, β -, γ -Form), die sie bei Konzentrationen von 13,8 bis 25 N (Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur) erhielten. Da selbst MERCK p. A. ZnCl₂ nach Angaben der Hersteller stets 1–2% ZnO enthält¹⁵), fällt aus frisch hergestellten konzentrierten ZnCl₂-Lösungen bereits beim Stehen ZnOHCl aus. Ferner wurden hauptsächlich Methoden d) und b) verwendet. Ausgedehnte Versuche ergaben folgendes Bild:

α -ZnOHCl ist eine unbeständige Form und geht langsamer oder rascher in die beständige β -Modifikation über. Annähernd rein entsteht α in hochkonzentrierten (25 N) ZnCl₂-Lösungen bei relativ rascher Ausscheidung (innerhalb ca. 3 Stunden). Der Übergang in β erfolgt dann langsam innert ca. 3 Wochen. In verdünnteren ZnCl₂-Lösungen (20 N) wird die Umwandlung beschleunigt, und im unteren Teil des Beständigkeitsgebietes von ZnOHCl (14–16 N) scheidet sich, wenn nicht ausserordentlich rasch gekühlt wird, überhaupt nur noch die β -Form aus. Längere Zeit (bis 1 Jahr) unter der Mutterlauge gealterte Produkte bestehen bei allen Konzentrationen aus β -ZnOHCl.

Die γ -Modifikation von WEIDMANN konnte in sehr zahlreichen Versuchen nicht bestätigt werden; das betreffende RÖNTGEN-Diagramm kann als Gemisch von α -ZnOHCl und Zinkhydroxidchlorid II (4Zn(OH)₂·ZnCl₂·H₂O) interpretiert werden.

Die erhaltenen Hydroxidsalze sind, wenn die Ausscheidung nicht äusserst rasch erfolgt, vollkristallin, aber feinteilig. Die EM-Untersuchung ergab, dass α -ZnOHCl in

¹³) W. FEITKNECHT, Helv. 13, 22 (1930).

¹⁴) H. WEIDMANN, Diss. Univ. Bern 1941.

¹⁵) ZnCl₂ p. a. MERCK enthält nicht eigentlich ZnO, sondern bereits ZnOHCl (Gemisch von α und β), wie durch Auswaschen mit abs. Alkohol oder Aceton gezeigt werden konnte.

mehrere μ grossen, hexagonalen Aggregationsformen entsteht, die bei der Umwandlung in β zu teils unregelmässig gezackten, teils regelmässig geformten, rhombischen oder sechsfach gezackten sternförmigen Plättchen zerfallen.

Zur Herstellung von grösseren Einkristallen sind die beschriebenen Herstellungsarten wie auch Methode c) (Einschlussrohr) wegen Übersättigungserscheinungen nicht geeignet. Bei Erhöhung der Temperatur verkleinert sich das Beständigkeitsgebiet von ZnOHCl zudem beträchtlich, so dass bei 200° in 20N ZnCl_2 Kristalle von

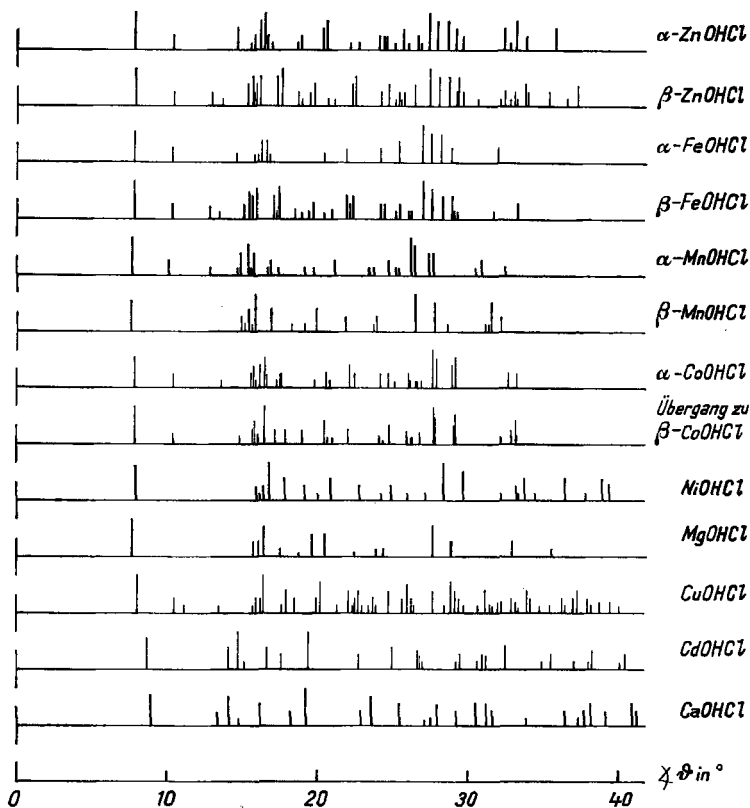


Fig. 2. Strichdiagramme der MeOHCl -Salze

DE WOLFF-Kamera, CuK_α -Strahlung. (Die mit FeK_α -Strahlung aufgenommenen Diagramme wurden auf CuK_α umgezeichnet.)

Zinkhydroxidchlorid II erhalten werden. Durch Umsetzen von ZnO in einem grösseren Volumen 20N ZnCl_2 -Lösung (2 l) bei 80° und einem Temperaturgefälle von etwa 5° konnten innert 2 Monaten mehrere mm grosse Plättchen von $\beta\text{-ZnOHCl}$ erhalten werden. Diese ermöglichten die vollständige röntgenographische Strukturbestimmung¹⁶⁾, wobei die aus dem Pulverdiagramm erhaltene Elementarzelle bestätigt wurde (Tab. 2). Die Zink-Ionen sind in rhombisch-deformierten, pseudohexagonalen Schich-

¹⁶⁾ H. E. FORSBERG & W. NOWACKI, Acta chem. scand. 13, 1049 (1959); H. E. FORSBERG, Acta crystallogr. 13, 1024 (1960).

ten angeordnet, und die Chlorid-Ionen ersetzen zu beiden Seiten der Metall-Ionenschichten je die Hälfte der Hydroxid-Ionen. Sie bilden parallellaufende Zickzack-Ketten, wie schon AEBI¹⁷⁾ aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet hat. Dabei liegen die Chlorid-Ionen in einer Ebene, die weiter von der Zink-Ionenschicht entfernt ist als die Hydroxid-Ionen. Jedes Zink-Ion ist von 3 OH- und 3 Cl-Ionen in einem ziemlich stark deformierten Oktaeder umgeben (s. Fig. 3).

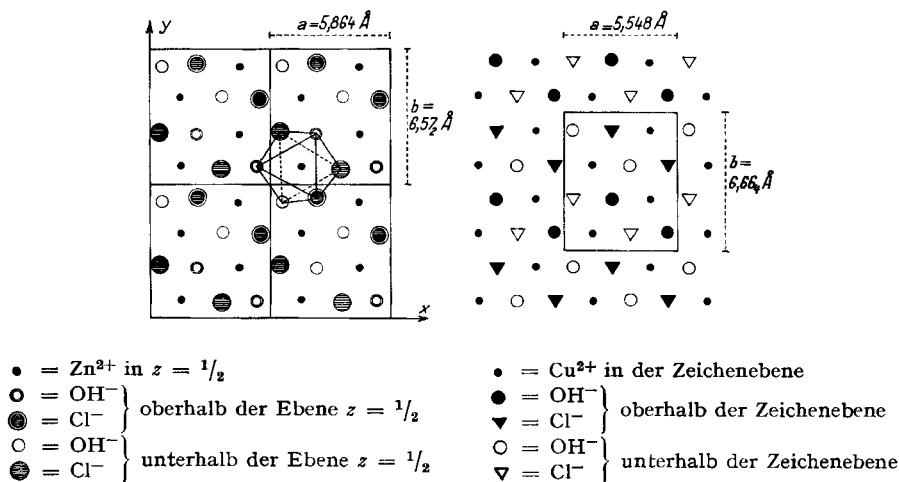


Fig. 3

Struktur von β -ZnOHCl, Projektion längs c , nach FORSBERG & NOWACKI¹⁶⁾

Theoretisch abgeleiteter Schichttyp von CuOHCl, nach AEBI¹⁷⁾

Es ist nicht zu erwarten, dass Einkristalle des unbeständigen α -ZnOHCl gewonnen werden können. Dagegen sind sich die Pulverdiagramme und die Elementarzellen so ähnlich (vgl. Fig. 2 und Tab. 2), dass daraus Schlüsse auf die α -Struktur gezogen werden können. Die Zelldimensionen innerhalb der Zink-Ionenschicht von α -ZnOHCl sind praktisch gleich wie bei β -ZnOHCl, und die mit der Anordnung innerhalb der Schichten im Zusammenhang stehenden Reflexe entsprechen sich in beiden Diagrammen völlig. Auch die Feinbereichsbeugungen senkrecht zur Plattchenebene sind nahezu gleich. Zeichnet man die Projektion der Elementarzelle von α -ZnOHCl entlang [010], so sieht man, dass mit dem gefundenen Winkel β von $108^\circ 57'$ gerade jede vierte Zink-Ionenschicht wieder über der ersten liegt, d. h. die Struktur kann auch «3-schichtig» aufgefasst werden wie beim C19-Typ, während β -ZnOHCl «2-schichtig» ist, wie beim C27-Typ. Die einzelnen Schichten von α -ZnOHCl dürften demnach sehr ähnlich denjenigen von β -ZnOHCl sein, wobei lediglich die Schichtenfolge eine andere ist. Diese Annahme wird gestützt durch die Leichtigkeit, mit der α in β übergeht.

Mischkristallbildung: β -ZnOHCl bildet eine vollständige Mischkristallreihe mit β -FeOHCl. Ferner können auch die Ionen Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ und Mn²⁺ das Zn²⁺ im Gitter von α - und β -ZnOHCl weitgehend ersetzen. Am wenigsten weit geht diese Er-

¹⁷⁾ F. AEBI, Acta crystallogr. 7, 26 (1954).

setzbarkeit bei Cu^{2+} , da dieses Ion eine etwas andere Deformation des Koordinationsoktaeders bevorzugt, ohne dass jedoch bei CuOHCl ein grundsätzlich anderer Strukturtyp vorzuliegen braucht (siehe Zf. 3.7.).

Zersetzung von ZnOHCl : An der Luft gehen α - und β - ZnOHCl rasch über in zerfliessendes ZnCl_2 und fehlgeordnetes, feinteiliges Zinkhydroxidchlorid IIb¹⁴). Grobkristalline Präparate von β - ZnOHCl gehen bei sehr beschränktem Zutritt von Wasserdampf jedoch topochemisch in sehr gut kristallines Zinkhydroxidchlorid II über.

3.2. *FeOHCl .* Die Verbindung wurde von FEITKNECHT & GEIGER¹⁸) hergestellt und mit einer hexagonalen Zelle von $a = 3,40 \text{ \AA}$ und $c = 16,92 \text{ \AA}$ indiziert.

Wegen der grossen Luftempfindlichkeit von FeOHCl ist die Methode nach HAYEK⁵) (Fe -Pulver in gesättigter FeCl_2 -Lösung gekocht) allen andern vorzuziehen. Es entstanden weisse, zackige, teilweise sechseckige, stark verzwilligte Plättchen, die sich als optisch zweiachsig erwiesen, d. h. es kann nicht hexagonale Symmetrie vorliegen. Das Diagramm ist sehr ähnlich demjenigen von α - ZnOHCl , und die Elementarzelle der als α - FeOHCl bezeichneten Verbindungen entspricht völlig derjenigen von α - ZnOHCl . Durch 30-tägige Alterung des Salzes in der Mutterlauge bei 110° wird einerseits das α - FeOHCl besser kristallin, dazu treten aber Reflexe von β - FeOHCl auf. Bei 250° verläuft die Umwandlung wesentlich rascher. Die Indizierung von β - FeOHCl entspricht vollständig derjenigen von β - ZnOHCl . β - FeOHCl kann im Einschlussrohr auch direkt erhalten werden aus Magnesit und gesättigter FeCl_2 -Lösung bei 250° .

Zersetzung von FeOHCl : Sowohl α - wie β - FeOHCl färben sich an der Luft im Laufe von Stunden (feinteilige Präparate) bis Tagen (grobkristalline Präparate) zusehend stärker braun. Dabei entstehen die Verbindungen β - FeOOH und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Im Wasser entsteht unter Sauerstoffausschluss $\text{Fe}(\text{OH})_2$, bei Sauerstoffzutritt ein Gemisch von γ - und α - FeOOH (γ wiegt vor). Hierbei erfolgt der Angriff bevorzugt an den Rändern der Plättchen, so dass die Zersetzungsprodukte zuletzt in Form eines «Rahmens» um den ehemals vorhandenen Kristall vorliegen. In $2N \text{ FeCl}_2$ entsteht unter O_2 -Ausschluss β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, bei Anwesenheit von Luft β - FeOOH .

3.3. *MnOHCl .* MnOHCl wurde von RIBI¹⁹) bei der teilweisen Fällung hochkonzentrierter MnCl_2 -Lösungen mit NaOH erhalten. Die RÖNTGEN-Filme zeigten stets nur wenige, stark verbreiterte Reflexe. Wir erhielten etwas besser kristalline Produkte durch Kochen von Mangan-Metall in gesättigter (d. h. $4,9M$) MnCl_2 -Lösung. Durch Alterung bei Temperaturen von 110 – 150° konnte die Kristallinität nur wenig erhöht werden. Die Verbindung ist rein weiss und besteht aus zackigen, pseudohexagonalen Plättchen (optisch zweiachsig); sie wird als α - MnOHCl bezeichnet.

Bei 24 bis 48 Stunden Behandlung im Einschlussrohr bei 300 – 320° konnten hellrosafarbene, mehrere mm grosse, z. T. sechseckige Plättchen erhalten werden, die ein neues RÖNTGEN-Diagramm liefern: β - MnOHCl . Sie sind optisch einachsig.

Die Indizierung des Diagrammes von α - MnOHCl ergibt eine orthorhombisch-pseudohexagonale Zelle mit einem aussergewöhnlich hohen c -Wert: $34,53 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle von β - MnOHCl ist hexagonal. Der c -Achsenabschnitt beträgt $34,50 \text{ \AA}$; die Struktur ist «sechs-schichtig». Einkristallaufnahmen mit der Präcessions-Kamera be-

¹⁸) W. FEITKNECHT & T. GEIGER, unveröffentlichte Versuche.

¹⁹) E. RIBI, Diss. Univ. Bern 1948.

stätigen diesen Befund. Die weitere Aufklärung dieser Struktur steht noch aus, doch ist anzunehmen, dass die Sechsschichtigkeit durch eine Kombination von kubisch- und hexagonal-dichtest gepackten Anionenschichten verursacht wird, ähnlich wie dies für verschiedene Cd-Halogenide bekannt ist²⁰⁾.

Zersetzung von MnOHCl: α -MnOHCl oder feinteiliges β -MnOHCl wird an Luft rasch feucht und wandelt sich in vollkristallines β -Mn₂(OH)₃Cl um, während das grobkristalline β -MnOHCl wesentlich beständiger ist. In 1 M MnCl₂-Lösung entsteht dagegen rasch β -Mn₂(OH)₃Cl mit stark fehlgeordnetem Kristallgitter.

3.4. NiOHCl. NiOHCl soll nach FEITKNECHT & COLLET¹⁰⁾ eine hexagonal-rhomboedrische Elementarzelle besitzen. Unsere nach verschiedenen Methoden hergestellten Präparate lieferten nur diffuse Reflexe. Erst nach Behandlung im Einschlussrohr bei 320–350° entstanden goldgelbe Präparate mit scharfen RÖNTGEN-Linien. Im EM bestehen die Präparate aus hexagonalen Plättchen (Fig. 1).

Die Indizierung ergibt eine hexagonale Zelle, die vollständig derjenigen von β -MnOHCl entspricht. Die Zelle ist jedoch nicht rhomboedrisch und nicht dreischichtig, wie von COLLET angenommen wurde. Die Herstellung einer α -Form oder von Einkristallen der β -Form gelang nicht.

Zersetzung von NiOHCl: Im Gegensatz zu den anderen MeOHCl-Salzen ist NiOHCl an Luft oder in Wasser sehr beständig; die Verbindung widersteht sogar verdünnter Salzsäure für längere Zeit. Beim Kochen am Rückflusskühler in 1 M NiCl₂-Lösung trat erst nach mehreren Tagen langsame Umwandlung in Nickelhydroxidchlorid II α und Spuren von Nickelhydroxidchlorid IV auf.

3.5. MgOHCl. Diese Verbindung wurde von FEITKNECHT & HELD²¹⁾ erhalten, indem Mischungen von MgO und wasserhaltigem MgCl₂ (sog. SOREL-Zemente) auf 300° erhitzt wurden. Bereits früher hatte MOLDENHAUER²²⁾ diese Verbindung beim Entwässern von MgCl₂·6H₂O erhalten.

Unsere Versuche ergaben, dass die Verbindung aus wässrigen Lösungen bei ihrem Siedepunkt nicht erhalten werden kann, indem durchwegs Mg₂(OH)₃Cl entsteht. Die röntgenographische Untersuchung von Präparaten, die nach FEITKNECHT & HELD oder nach MOLDENHAUER hergestellt wurden, ergab, dass MgOHCl die gleiche Struktur wie β -MnOHCl und NiOHCl besitzt und nicht eine rhomboedrische, dreischichtige Zelle vorliegt.

3.6. CoOHCl. CoOHCl kann nicht aus wässrigen Lösungen von CoCl₂ hergestellt werden. Dagegen schmilzt CoCl₂·6H₂O bei 86° im eigenen Kristallwasser. Durch Kochen von Co-Pulver oder von Co(OH)₂ in dieser Schmelze wird CoOHCl als hell-lila-farbenes Pulver erhalten. Das RÖNTGEN-Diagramm und die Indizierung desselben stimmen mit den Ergebnissen bei α -MnOHCl überein, weshalb die Verbindung als α -CoOHCl bezeichnet wird. Sie besteht aus Aggregaten dünner, zackiger Plättchen, die vielfach pseudohexagonal verzwillingt sind (Fig. 1). Durch Behandeln im Einschlussrohr bei Temperaturen bis zu 400° konnten zwar Präparate hergestellt werden, deren RÖNTGEN-Diagramm sehr ähnlich demjenigen von β -MnOHCl ist, ohne dass jedoch diese Kristallart völlig rein hergestellt werden konnte.

²⁰⁾ R. S. MITCHELL, Z. Kristallogr. 108, 296 (1956); 108, 341 (1957).

²¹⁾ W. FEITKNECHT & F. HELD, Helv. 27, 1480 (1944).

²²⁾ W. MOLDENHAUER, Z. anorg. allg. Chem. 57, 381 (1906).

Zersetzung von α -CoOHCl: CoOHCl ist an Luft recht beständig. Die Farbe verschiebt sich nach 1–2 Tagen leicht nach rosa und röntgenographisch sind schwache Reflexe von $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ nachweisbar, dann aber steht die Umwandlung still. Im Wasser wandelt sich das Salz bei Luftausschluss innerhalb weniger Stunden in Kobalhydroxid um, welches, ähnlich wie die Zersetzungsprodukte von FeOHCl, in Form von Umrissen der ursprünglichen Plättchen vorliegt. In sauerstoffhaltigem Wasser entsteht dagegen «grünes Kobalhydroxidchlorid»²³), welches sich nicht weiter umwandelt. In 0,2N CoCl_2 entsteht in beiden Fällen das grüne Kobalhydroxidchlorid, während in 2N CoCl_2 -Lösung rosafarbenes $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entsteht.

3.7. CuOHCl. Die Verbindung wurde bereits von FEITKNECHT & MAGET²⁴) aus CuO bzw. Marmor und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 270° im Einschlussrohr dargestellt. Es entsteht dabei ein olivgrünes, grobkristallines Salz. Die bereits von NOWACKI & MAGET⁹) ermittelte monokline Elementarzelle konnte durch Indizierung der Pulverdiagramme bestätigt werden. Vertauscht man hierbei die *a*- und *c*-Achsen, so erhält die Indizierung eine ausserordentliche Ähnlichkeit zu derjenigen von α -ZnOHCl. Beide Salze kristallisieren in der gleichen Raumgruppe. Nach Betrachtungen von AEBI¹⁷) ist für die vorliegende Raumgruppe einzig einer der sieben theoretisch in Frage kommenden Schicht-Typen möglich, nämlich der von ihm als $4.c_3c_6$ bezeichnete. Damit ist die Koordination von OH' und Cl' um Cu^{2+} eindeutig festgelegt. Fig. 3 zeigt den Vergleich dieses Schicht-Typs mit der in β -ZnOHCl von FORSBERG¹⁶) gefundenen Anionen-Verteilung, wobei man feststellt, dass prinzipiell genau dieselbe Schichtanordnung vorliegen muss. Dabei ist aber, wohl infolge der besonderen stereochemischen Eigenheiten des Cu^{2+} -Ions, die Deformation der pseudohexagonalen Zelle bei CuOHCl eine etwas andere und der Winkel β wesentlich grösser, so dass bei CuOHCl nicht jede vierte, sondern bereits jede dritte Cu^{2+} -Ionenschicht wieder über der ersten liegt. Die vier kristallographisch gleichwertigen Cu^{2+} -Ionen der Zelle sind so von je drei OH' und Cl' umgeben, dass keine quadratische Anordnung vier gleicher Ionen um das Cu^{2+} -Ion entstehen kann. Es ist dennoch gut denkbar, dass je nach Lage der noch nicht genau bestimmten Parameter auch hier die für das Cu^{2+} -Ion charakteristische (4 + 2)-Koordination entstehen kann.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass α -ZnOHCl, β -ZnOHCl und CuOHCl aus prinzipiell gleichen, pseudohexagonalen Schichten aufgebaut sind, wobei lediglich Unterschiede in der Stärke der Deformation und der Übereinanderlagerung der Schichten bestehen.

3.8. CdOHCl und CaOHCl. Die Struktur des besonders leicht erhältlichen CdOHCl wurde vor längerer Zeit von HOARD & GRENKO²) bestimmt (EO₃-Typ, Strukturbericht III, 65 (1937)). Die Verbindung kristallisiert hexagonal. Jedes der in hexagonalen Schichten angeordneten Cd^{2+} -Ionen ist von je drei OH- und Cl-Ionen oktaedrisch umgeben, wobei alle OH-Ionen auf der einen und alle Cl-Ionen auf der andern Seite der Cd^{2+} -Schicht liegen. Die Schichtenfolge entspricht derjenigen beim C27-Typ, d. h. jede dritte CdOHCl-Schicht liegt wieder über der ersten («2-schichtige Anordnung»).

²³) W. FEITKNECHT & G. FISCHER, Helv. 78, 555 (1935); W. FEITKNECHT & W. LOTMAR, Z. Kristallogr. 97, 136 (1935).

²⁴) W. FEITKNECHT & K. MAGET, Helv. 32, 1639 (1949).

CaOHCl wurde hergestellt aus 40-proz. CaCl_2 -Lösung und CaO bei 50° , wobei direkt das gewünschte Salz gebildet wird. (Bei tieferen Temperaturen entstehen Hydrate). Aus der grossen Ähnlichkeit der RÖNTGEN-Diagramme wie auch aus der ermittelten Elementarzelle folgt mit Sicherheit, dass CaOHCl dieselbe Struktur besitzt wie CdOHCl. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sprechen ebenfalls für diesen Befund.

3.9. *SnOHCl*. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, ein Zinn(II)-Hydroxidchlorid mit gleicher Struktur wie CdOHCl und CaOHCl herzustellen. Es wurde aus Schmelzen von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwar eine neue, hexagonale Verbindung der wahrscheinlichen Formel SnOHCl isoliert, doch besteht keine Ähnlichkeit des sehr linienreichen Pulverdiagramms mit den Diagrammen der andern MeOHCl-Salze. Die daraus ermittelte Elementarzelle ist ebenfalls hexagonal, aber wesentlich grösser ($a = 24,75 \text{ \AA}$, $c = 15,71 \text{ \AA}$).

4. Vergleichende Betrachtung der MeOHCl-Salze

Die Gitterdaten für alle untersuchten Verbindungen einschliesslich der Raumgruppen, soweit diese bestimmbar waren, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zum besseren Vergleich ist auch für die unverzerrt-hexagonalen Gittertypen ein orthorhombisches a und b angegeben (in Klammern). Das eigentliche, hexagonale a erscheint in der

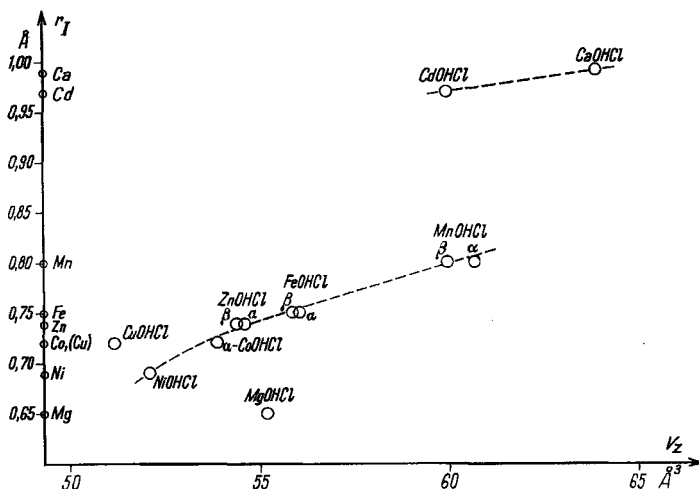


Fig. 4. Raumbeanspruchung pro Formeleinheit (V_z) der MeOHCl-Salze, aufgetragen gegen die PAULING'schen Ionenradien r_1 der betreffenden Metalle

Spalte \bar{a} . Die Aufzählung der Metalle erfolgt in der Reihenfolge der PAULING'schen Ionenradien r_1 . Für r_1 von Cu^{2+} werden verschiedene Werte angegeben; es wurde an den Anfang gestellt. In die Tabelle wurden ferner aufgenommen: Der Schichtenabstand c' ; a''/a' als Mass für die Deformation der hexagonalen Kationenschichten (siehe FEITKNECHT¹); das «mittlere a » erscheint in der Spalte \bar{a} in Klammern; das Achsenverhältnis c'/\bar{a} und das Volumen, welches eine Formeleinheit einnimmt (V_z). « n » ist die Anzahl der pro Elementarzelle übereinandergelagerten MeOHCl-Schichten.

Bei den monoklinen Zellen von CuOHCl , $\alpha\text{-ZnOHCl}$ und $\alpha\text{-FeOHCl}$ ist «n» eigentlich = 1. Da die Strukturen aber auch mehrschichtig aufgefasst werden können, wurden die betreffenden n-Werte in Klammern beigefügt.

Aus den Zahlen der Tabelle, vor allem aus den Achsenverhältnissen c'/\bar{a} wird klar, dass deutlich zwei Gruppen zu unterscheiden sind: Die MeOHCl -Salze der Metalle mit kleineren Ionenradien (Cu bis Mn) gegenüber CdOHCl und CaOHCl . In Fig. 4 und 5 sind die V_z -Werte bzw. die Achsenverhältnisse c'/\bar{a} gegen die Ionenradien aufgetragen. Hierbei wurde für das Cu^{2+} -Ion versuchsweise der von AHRENS²⁵⁾ berechnete Wert von 0,72 Å eingesetzt. Aus beiden Figuren erkennt man, wie bei einem $r_1 > 0,80$

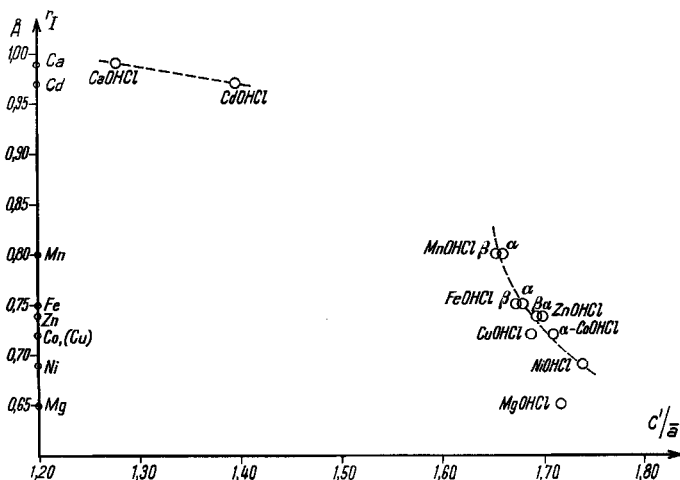


Fig. 5. Achsenverhältnisse c'/\bar{a} der MeOHCl -Salze, aufgetragen gegen die PAULING'schen Ionenradien r_1 der betreffenden Metalle

Å die Anordnung mit gemischten Anionenschichten instabil wird, und wie bei den Ionenradien um 1 Å der EO_3 -Typ mit getrennten OH' - und Cl' -Schichten eine viel bessere Raumausnutzung ergibt. Eine deutliche Abweichung erkennt man sowohl im Achsenverhältnis als im V_z von MgOHCl . Sollten die Punkte für MgOHCl auf den Kurven liegen, so müsste Mg^{2+} ein r_1 von ca. 0,72 Å haben. Dies ist aber mit Sicherheit nicht der Fall. Man könnte vielmehr an die ältere Vorstellung der Anion-Anion-Abstoßung («Double Repulsion») von PAULING²⁶⁾ infolge der Kleinheit des Mg^{2+} -Ions anknüpfen. Nach neueren Auffassungen dürfte jedoch bei NiOHCl eine besonders starke Kontraktion durch *Kristallfeldstabilisierung* vorliegen, welche bei MgOHCl fehlt. Deshalb ist NiOHCl sogar gegen verdünnte Säuren beständig, während MgOHCl wegen seiner Unbeständigkeit nicht einmal aus Lösungen oder Schmelzen, sondern nur im Ofen bei 300° erhältlich ist.

Auch bei CuOHCl liegt eine geringe Abweichung von den Kurven vor, die ebenfalls mit erhöhter Beständigkeit einhergeht. Wahrscheinlich liegt auch hier ein Kristallfeldeinfluss bzw. ein Übergang zu Atombindung vor, worauf auch die intensiv

²⁵⁾ L. H. AHRENS, *Geochim. cosmochim. Acta* 2, 155 (1952).

²⁶⁾ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1948.

olivgrüne Farbe hinweist. Die Abweichung des c'/\bar{a} -Wertes und die andere Deformation der pseudohexagonalen Cu^{2+} -Schichten dürften auf die besonderen stereochemischen Eigenschaften des Cu^{2+} -Ions zurückzuführen sein.

Zwischen CoOHCl und MnOHCl steigen die V_z -Werte mit den r_1 -Werten ungefähr gleichmässig an, wobei die instabilen α -Modifikationen jeweils etwas weniger dicht gepackt sind. Die Zunahme der Ionenradien beeinflusst vor allem die Gitterdimensionen innerhalb der Metall-Ionenschichten (a und b), während die Schichtabstände langsamer zunehmen, wodurch man abfallende c'/\bar{a} -Werte erhält.

Die Tatsache, dass die V_z - und c'/\bar{a} -Kurven so stetig verlaufen, unterstreicht unsere Auffassung, dass sich die gefundenen Gittertypen sehr ähnlich sein müssen und die Unterschiede nur in der Schichtenfolge und der Stärke der Deformation der pseudohexagonalen Elementarzellen bestehen. Dagegen äussert sich der Übergang zum EO_3 -Typ, welcher immerhin noch ein stark verwandtes Schichtengitter darstellt, in beiden Kurven in einem grossen Sprung. Die sehr grosse Zunahme von V_z zwischen CdOHCl und CaOHCl lässt darauf schliessen, dass bei CdOHCl ein beträchtlicher Anteil an Atombindung vorliegt. Die viel grössere Beständigkeit von CdOHCl stimmt damit überein.

Verdankungen. Herrn Prof. DE WOLFF, Delft, danken wir für die Einführung in seine Indizierungsmethode anhand einiger MeOHCl -Diagramme. Für die Erlaubnis zur Benützung der BUERGER-Präcessions-Kamera sei Herrn Prof. W. NOWACKI, Bern, bestens gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbindungen $\text{Me}(\text{OH})_2$, MeCl_2 oder MeOHCl einer Anzahl zweiwertiger Metalle wurden in möglichst vollständig kristalliner Form hergestellt. Folgende Untersuchungsmethoden gelangten zur Anwendung: Pulveraufnahmen auf der Fokussierungskamera nach DE WOLFF, elektronenmikroskopische Abbildung, Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner Kriställchen, Dichtebestimmungen, quantitative Analysen. Die RÖNTGEN-Aufnahmen wurden vollständig indiziert. Sämtliche bearbeiteten Verbindungen kristallisieren in pseudohexagonalen oder hexagonalen Schichtengittern, die sich auf die Magnesiumhydroxidstruktur (C6-Typ) zurückführen lassen, wobei 2-, 3- und 6-schichtige Strukturen auftreten. Bei Metallen mit Ionenradien bis und mit 0,80 Å liegen gemischte Chlorid- und OH-Ionenschichten vor, während bei Cd und Ca mit Ionenradien von 0,97 und 0,99 Å getrennte Chlorid- und Hydroxid-Ionenschichten vorhanden sind. Die Anordnung innerhalb der einzelnen Schichten von α - und β - ZnOHCl , α - und β - FeOHCl und CuOHCl wird beschrieben. Die übrigen Hydroxidchloride dieser Gruppe müssen sehr ähnlich aufgebaut sein. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen bestehen in der Art der Übereinanderlagerung der Schichten und im Grad der Deformation der Metall-Ionenschichten.

Universität Bern, Institut für
anorganische, analytische und physikalische Chemie,
und Laboratorium für Elektronenmikroskopie