

gewaschen. Die mit Hydrochinon stabilisierte Lösung wurde im Vakuum abgedampft, das zurückbleibende Öl in 50 ml Äther gelöst und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die Ätherschicht wurde mit Hydrochinon versetzt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 1 g dickflüssiges Öl, das unter Stickstoff hochvakuumdestilliert wurde. Sdp.  $164^{\circ}/10^{-3}$  Torr. 30 mg (12,5%) gelbliches Öl.

$C_{18}H_{22}O_8$  (342,3) Ber. C 56,13 Gef. C 56,12 H 6,48 H 6,47 O 37,39% O 37,83%

#### ZUSAMMENFASSUNG

1) Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurde sowohl mit Lithiumaluminiumhydrid als auch mit Kupferchromoxid zu 1, 2, 3, 4-Tetramethylbutan (II) reduziert. Dieses wurde mit Acrolein zum 2, 2'-Divinyl-5, 5'-bis-1, 3-dioxacycloheptan (III) acetalisiert.

2) Aus Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-1, 4-diäthylester (IV) wurde mit Thionylchlorid der Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-2, 3-dichlorid-1, 4-diäthylester (V) hergestellt und über das Dibromid durch Dehydrohalogenierung der 1, 3-Butadien-, 2, 3, 4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (VII) erhalten.

Eidg. Technische Hochschule, Zürich  
Technisch-chemisches Laboratorium

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).
- [2] H. HOPFF & W. RAPP, USP 2203628 (1939); Chem. Zbl. [11], 3704 (1940).
- [3] W. J. BAILEY & N. A. NIELSEN, J. org. Chemistry 27, 3088 (1962).
- [4] L. RUZICKA, Chemistry & Ind. 54, 2 (1935).
- [5] A. DE MORSIER, Diss. ETH Zürich, Nr. 3513 (1964).
- [6] K. TSCHALMER & R. LEUTNER, Mh. Chem. 83, 1502 (1952).
- [7] K. AUWERS & A. JACOB, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1114 (1894).

## 38. Über die Hydroxidcarbonate des Zinks

von W. Feitknecht und H. R. Oswald

(8. X. 65)

**1. Einleitung.** – Eine Reihe namhafter Chemiker der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, wie WACKENRODER, BERZELIUS & ROSE, haben die basischen Zinkcarbonate untersucht und unter verhältnismässig wenig voneinander abweichenden Versuchsbedingungen stark wechselnde Zusammensetzungen erhalten. ROSE [1] gibt 0 halbwegs scharf voneinander geschiedene Basizitätsgrade an. Demgegenüber kommen KRAUT [2] auf Grund analytischer und MIKUSCH [3] auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen zum Schluss, dass nur dem Salz  $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  hemische Individualität zukommt, die übrigen in der Literatur beschriebenen basischen Zinkcarbonate aber als feste Lösungen von Zinkhydroxid mit neutralem Zinkcarbonat zu betrachten seien. Für das Mineral Hydrozinkit wurden wechselnde Zusammensetzungen gefunden [4].

HUBER [5] hat ein weiteres instabiles Hydroxidcarbonat der Formel  $Zn(OH)_6 \cdot ZnCO_3 \cdot nH_2O$  röntgenographisch charakterisiert.

Bei einer ganzen Reihe von Hydroxidsalzen konnten wir feststellen, dass häufig metastabile Formen variabler Zusammensetzung auftreten können [6]. Da uns die Zinkhydroxidcarbonate auch wegen ihrer Bedeutung als Korrosionsprodukte interessierten [7], hat SAHLI [8] schon vor längerer Zeit die unter verschiedenen Fällungsbedingungen entstehenden Produkte und deren Veränderungen beim Altern studiert. Die Resultate dieser Untersuchungen sind aus verschiedenen Gründen nie im Detail publiziert worden.

Kürzlich hat GHOSE [9] die Struktur des Hydrozinkites bestimmt; die genaue Kenntnis der Struktur der vollkristallinen Verbindung  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  gestattet eine präzisere Deutung der von uns seinerzeit gemachten Beobachtung, dass unter verschiedenen Bedingungen hergestellte Präparate strukturelle Unterschiede zeigen, z. T. stark fehlgeordnet sind und u. U. variable Zusammensetzung besitzen. Wir haben deshalb die Studien über basische Zinkcarbonate wieder aufgenommen.

Das Löslichkeitsprodukt und die freie Bildungsenthalpie des Hydroxidcarbonates  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  wurden kürzlich von REINERT [10] unter Leitung von SCHINDLER ermittelt.

Während der Durchführung unserer weiteren Versuche erschien eine Arbeit von JAMBOR [11], in der der Autor über die Ergebnisse von Untersuchungen mit verschiedenen natürlichen und synthetisch hergestellten Präparaten berichtet und auf Unterschiede in den RÖNTGENDIAGRAMMEN bei gleicher Zusammensetzung hinweist.

**2. Ergebnisse.** -- a) *Pentazinkhexahydroxiddicarbonat*  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ . Die Befunde früherer Autoren, dass das Zinkhydroxidcarbonat bei den meisten Bildungsreaktionen die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, konnten durch unsere Untersuchungen bestätigt werden. Es zeigte sich aber, dass unter etwas verschiedenen Bedingungen hergestellte Präparate kleinere strukturelle Unterschiede aufweisen können; dies ist aus den RÖNTGENAUFNAHMEN der Fig. 1 deutlich ersichtlich.

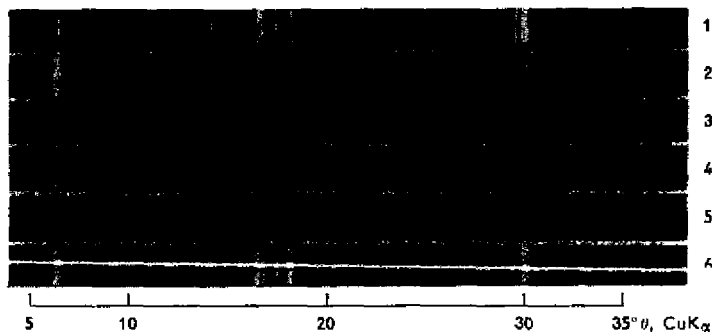


Fig. 1. Röntgendiagramme verschiedener Präparate von  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

1. Hydrozinkit; 2. Fällungsprodukt 50:50; 3. Fällungsprodukt 80:20; 4. Aus  $\gamma$ - $Zn(OH)_2$ ,  $pCO_2$ , 7.2 Torr; 5. Aus  $\gamma$ - $Zn(OH)_2$ ,  $pCO_2$ , 72 Torr; 6. Nach HAYEK & GLEISPACH.

Ausgehend vom RÖNTGENDIAGRAMM eines natürlichen Hydrozinkites, entsprechend dem Mineral an dem GHOSE [9] die Struktur bestimmte (Fig. 1.1), ist eine allmähliche Verschiebung der Linien von dem Präparat 1.2 bis zu den Präparaten,

die ein Diagramm wie 1.5 ergeben, festzustellen. Diese 4 Präparate, unter verschiedenen Bedingungen bei Raumtemperatur hergestellt, sind feindispers und z. T. fehlgeordnet, deshalb die Linienverbreiterung. Präparat 1.6, bei erhöhter Temperatur aus ammoniakalischer Lösung hergestellt [12], lässt sich nicht in diese Reihe einordnen.

In der Tab. 1 sind die aus den Pulverdiagrammen berechneten Gitterdaten zusammengestellt. Wie man sieht, nimmt  $b$  beim Übergang vom Hydrozinkit bis zu Präparat 1.5 etwas ab,  $c$  dagegen zu, d. h. das Achsenverhältnis  $c/b$  sinkt von 0,860 auf 0,844.

Tab. 1. Gitterdimensionen verschiedener Präparate der Zusammensetzung  $Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$

Nr.	Präparat	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/b$
1.1	Hydrozinkit	13,62	6,30	5,42	95°50'	462,6	0,860
1.2	Fällungsprodukt 50:50	13,65	6,32	5,39 <sub>5</sub>	95°20'	463,4	0,854
1.3	Fällungsprodukt 80:20	13,58	6,33 <sub>5</sub>	5,38 <sub>5</sub>	94°28'	461,8	0,850
1.4	Aus $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> , pCO <sub>2</sub> 7,2 Torr	13,60	6,33	5,36	94°22'	460,1	0,847
1.5	Aus $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> , pCO <sub>2</sub> 72 Torr	13,59	6,34	5,35	93°31'	460,1	0,844
1.6	Synthetisch nach HAYEK	13,70	6,35	5,37	95°18'	465,2	0,846

Nach GHOSE [9] besitzt der Hydrozinkit eine Schichtenstruktur, die sich auf den Magnesiumhydroxidtyp zurückführen lässt, ganz ähnlich wie die Struktur des Zinkhydroxidchlorids  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  [13]. Wie bei diesem sind in der Hydroxidschicht nur drei der vier oktaedrisch koordinierten Zinkionenplätze besetzt. Beidseits dieser Lücken befindet sich je ein weiteres, tetraedrisch koordiniertes Zinkion in der Zwischenschicht. Zudem sind zwei OH-Ionen der Hydroxidschicht durch je ein O-Atom zweier Carbonat-Ionen ersetzt. Die Symmetrie der hexagonalen Magnesiumhydroxidstruktur wird dadurch erniedrigt, und das Achsenverhältnis  $c/b$  weicht mehr oder weniger stark vom Idealwert 0,866 für eine genau orthohexagonale Schicht ( $bc$ ) ab. Aus den Zahlen der Tab. 1 folgt, dass die Deformation beim Hydrozinkit merklich kleiner ist als beim nächstliegenden synthetischen Präparat (1.2) und von diesem allmählich bis zu Präparat 1.5 zunimmt. Zwischen den aufgeführten Beispielen lassen sich leicht weitere Zwischenstufen gewinnen. In der angegebenen Reihenfolge nimmt der Winkel  $\beta$  ab.

Das Ausmass der Deformation hängt eindeutig von den Bildungsbedingungen ab. Die grösste Deformation wird u. a. erhalten bei Fällungen mit Mischungen von Hydrogencarbonat mit wenig Natriumcarbonat (entspr. Präp. 1.5). Mit zunehmendem Carbonatgehalt der Mischungen wird die Deformation kleiner. Dienen Natriumcarbonat oder Mischungen von Natriumcarbonat mit wenig Natriumhydroxid als Fällungsmittel, so resultieren Präparate mit einem  $c/b$ -Wert von 0,850 (Präp. 1.3). Ein etwas höherer Natriumhydroxidgehalt des Fällungsmittels bewirkt noch eine weitere Verringerung der Deformation der Schicht, ohne Erhöhung des Hydroxidgehaltes des festen Hydroxidcarbonates.

Hydroxidcarbonate mit sehr ähnlichen Unterschieden der Gitterdimensionen entstehen, wenn die verschiedenen kristallinen Modifikationen von Zinkhydroxid einer Kohlendioxid enthaltenden feuchten Atmosphäre ausgesetzt werden. Dabei ergibt

ein hoher  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine Form entsprechend Präparat 1.5. Bei kleinerem Partialdruck entstehen Formen mit entsprechend kleinerer Deformation der Schicht (Präp. 1.4).

Die Abweichung der Gitterdaten des nach HAYEK & GLEISPACH hergestellten Präparates von den oben besprochenen besteht vor allem darin, dass bei relativ grosser Deformation der Schicht auch  $\beta$  recht gross ist.

Die Kriställchen der Präparate 1.2 und 1.3 sind sehr kleine unregelmässige, ungefähr gleichachsige Plättchen (Fig. 2). Präparate mit Gitterdaten wie 1.4 und 1.5, durch Fällung entstanden, bestehen aus unregelmässigen, z. T. länglichen Aggregationen parallel gelagerter sehr kleiner Plättchen (Fig. 3). Präparate mit gleichen Gitterdaten entstehen auch durch Carbonatisieren von  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ . Dabei wandeln sich die Kristalle der Ausgangsverbindung in parallel gelagerte Plättchen um. Von der Oberfläche stehen vereinzelte, z. T. sechseckige bis gegen  $1\ \mu$  grosse Kriställchen ab (Fig. 4).

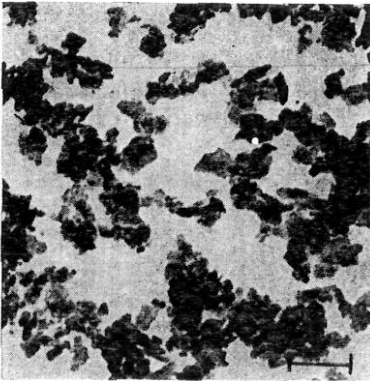


Fig. 2. EM-Aufnahme von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ -Fällungsprodukte 50:50 bis reines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (80000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

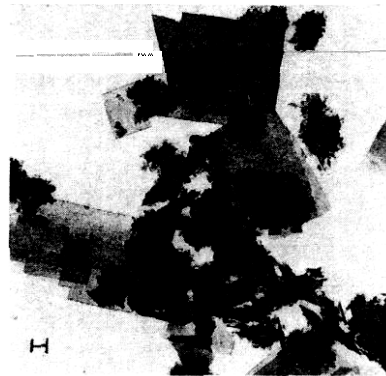


Fig. 3. EM-Aufnahme eines Gemenges von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , unregelmässige Aggregationen und  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , rhombische Plättchen (20000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

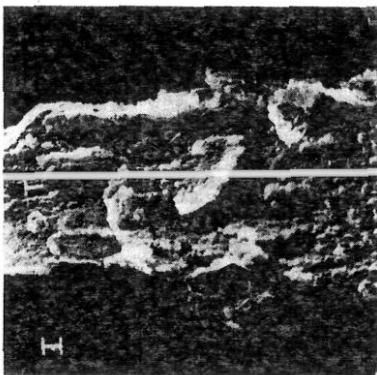


Fig. 4. EM-Aufnahme von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , Umsetzung von  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  mit  $\text{CO}_2$ ; Kohleabdruck (15000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

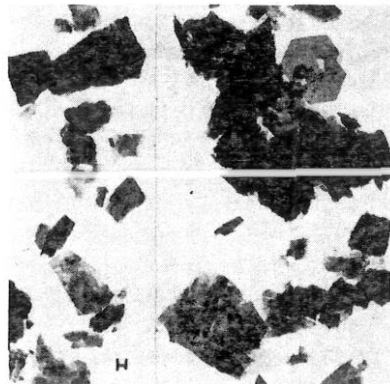


Fig. 5. EM-Aufnahme von  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  nach HAYEK & GLEISPACH (10000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

Bei der Herstellung des Hydroxidcarbonates nach HAYEK & GLEISPACH [12] entstehen grosse Aggregationen von Plättchen, die bei der Präparation z.T. in Bruchstücke zerfallen; vereinzelt sind sechseckige Formen zu erkennen (Fig. 5).

b) *Höher basische Hydroxidcarbonate.* Hydroxidcarbonate mit höherem Hydroxidgehalt erhält man nach SAHLI [8] durch Fällung von Zinknitratlösungen mit Mischungen von Natriumcarbonat und mehr als 50% Natriumhydroxid.

Tab. 2. *Zusammensetzung einiger Präparate mit CO<sub>2</sub>-Defizit*

Nr.	Zusammensetzung in %			Formel
	ZnO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
2.1	73,4	15,4	12,2	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6,12</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>1,94</sub> , 0,7 H <sub>2</sub> O
2.2	73,8	15,6	11,3	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6,10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>1,9,5</sub> , 0,4 H <sub>2</sub> O
2.3	73,3	15,0	12,4	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6,2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>1,9</sub> , 0,7 H <sub>2</sub> O
2.4	73,3	14,0	13,0	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6,5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>1,75</sub> , 0,8 H <sub>2</sub> O

In der Tabelle 2 sind die Analysenergebnisse von drei in dieser Weise erhaltenen Präparaten zusammen mit dem Wert für ein Handelsprodukt zusammengestellt. In Fig. 6 (1–3) sind zugehörige RÖNTGENdiagramme wiedergegeben, in Tab. 3 die daraus berechneten Gitterdimensionen.

Tab. 3. *Gitterdimensionen von höher basischen Zinkhydroxidcarbonaten*

Nr.	Präparat	a	b	c	$\beta$	V	c/b
		(Å)	(Å)	(Å)		(Å <sup>3</sup> )	
2.1	Präparat MERCK	13,60	6,33	5,37 <sub>5</sub>	95°10'	460,8	0,849
2.2	Fällungsprodukt 40:60	13,72	6,31	5,40	95°41'	465,2	0,856
2.3	Fällungsprodukt 35:65	13,89	6,30	5,41	95°50'	471,0	0,859
2.4	Fällungsprodukt 30:70	14,76	6,28	5,42 <sub>6</sub>	96°08'	500,0	0,864

Nur wenig von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichende Präparate können ebenfalls beträchtliche Unterschiede in den Gitterkonstanten aufweisen. Bei den Fällungsprodukten verändern sich diese so, dass mit zunehmendem Hydroxidgehalt das Verhältnis c/b zunimmt, d.h. die Deformation der Schicht kleiner wird, im Grenzfall kleiner als beim Hydrozinkit; der Winkel  $\beta$  wird jedoch grösser.

Aus den RÖNTGENdiagrammen folgt auch, dass die Fehlordnung mit zunehmendem Hydroxidgehalt stark zunimmt. Der Schichtabstand wird grösser und ist nicht mehr konstant.

Ähnliche RÖNTGENdiagramme wie z.3 und z.4 erhält man auch von Präparaten, die beim Carbonatisieren von amorphem Zinkhydroxid durch Luft entstehen, sowie von sulfatfreien Korrosionsprodukten von Zink [7]. JAMBOR [11] gibt für ein solches Produkt die Formel 6 ZnO, 2 CO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O an, was ungefähr der Zusammensetzung des Präparates 2.4 entspricht.

Die röntgenographischen Daten können so gedeutet werden, dass in den höher basischen Zinkcarbonaten ein Teil der Carbonationen durch Hydroxidionen ersetzt sind, wobei auf ein CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 2OH<sup>-</sup> kommen. Daneben wird wahrscheinlich auch Wasser ins Gitter aufgenommen. Der Wassergehalt ist analytisch schwer genau zu bestimmen,

und vorläufig ist eine Differenzierung in adsorbiertes und im Gitter eingebautes Wasser nicht möglich. Die starke Fehlordnung ist mit unserer Annahme im Einklang.

Der Ersatz von Carbonat- durch Hydroxidionen wirkt sich auch auf die Gestalt der Kriställchen aus. Sie werden zunehmend schmaler und länger (Fig. 7 und 8).

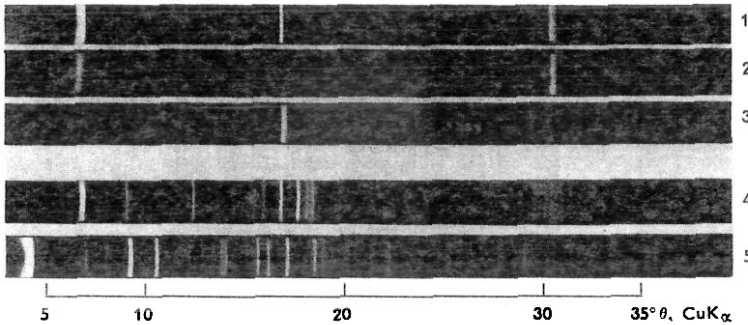


Fig. 6. Röntgendiagramme von Präparaten verschiedener Zusammensetzung

1. Präparat MERCK; 2. Fällungsprodukt 40:60; 3. Fällungsprodukt 30:70; 4. Gemenge von  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  und  $Zn_2(OH)_2CO_3$ ; 5.  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$ .

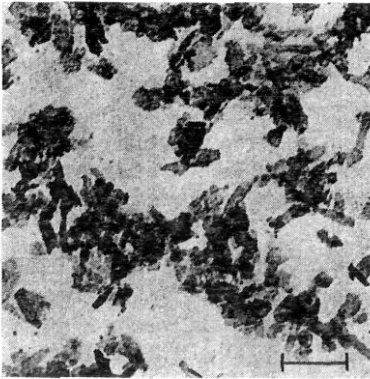


Fig. 7. EM-Aufnahme von  $Zn_5(OH)_{6.1}(CO_3)_{1.95}$  (80000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

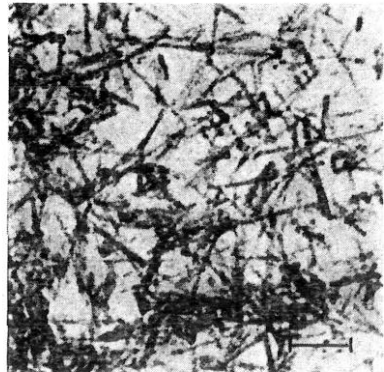


Fig. 8. EM-Aufnahme von  $Zn_5(OH)_{6.8}(CO_3)_{1.7}$  (80000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

c) *Dizinkhydroxidcarbonat*. In den RÖNTGENDIAGRAMMEN der Fällungen von Zinksalzlösungen mit einer Mischung von Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat treten neben den LINIEN des Hydroxidcarbonates 1.5 weitere Linien auf, die durch erhöhte Schärfe auffallen (Fig. 6.4) und auf eine weitere Komponente schliessen lassen. Elektronenmikroskopisch beobachtet man neben den Aggregationen des Hydroxidcarbonates 1.5 dünne rechteckige Plättchen (Fig. 3).

Die Indizierung der zusätzlichen Linien im RÖNTGENDIAGRAMM führt auf eine orthorhombische Elementarzelle mit  $a = 9,36_8$  Å,  $b = 3,13_4$  Å,  $c = 6,06_8$  Å,  $V = 178,2$  Å<sup>3</sup>.

Feinbereichs-Elektronenbeugungsaufnahmen (Fig. 9) dieser Plättchen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ergaben immer die gleiche Zone (hk0), d.h. in

der Plättchenebene verlaufen die Achsen *a* und *b* (*b* Längsachse). *c* steht senkrecht darauf. Die aus der Elektronenbeugung ermittelten Gitterdimensionen decken sich sehr genau mit den röntgenographisch erhaltenen.

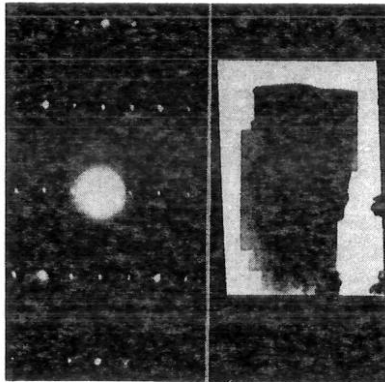


Fig. 9. EM-Aufnahme, Feinbereichsbeugung von  $Zn_2(OH)_2CO_3$

Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, diese Verbindung rein herzustellen. Aus dem röntgenographisch und elektronenmikroskopisch geschätzten Mengenverhältnis und den Analysendaten folgt, dass die neue Verbindung höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung  $Zn_2(OH)_2CO_3$  besitzt und möglicherweise noch ein Mol Wasser enthält.

JAMBOR hat ein Präparat untersucht, für das er die Formel  $10ZnO, 5CO_2, 8H_2O$  angibt. Wir konnten röntgenographisch nachweisen, dass es sich bei diesem Produkt um ein Gemisch von  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ,  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$  und einer weiteren, nicht identifizierten Verbindung handelte<sup>1)</sup>.

d) *Tetrazinkdihydroxidtricarbonat*  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$ . Diese Verbindung, erhalten durch Fällen von Zinknitrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung, entspricht mor-

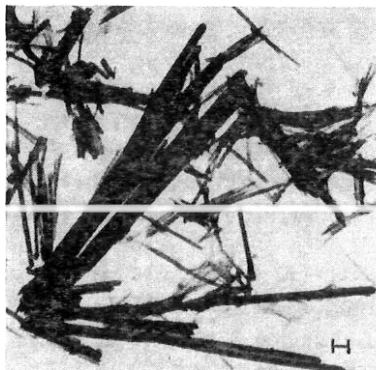


Fig. 10. EM-Aufnahme von  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$  (17000 $\times$ ).  $\text{—|—}$  = 1000 Å

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Dr. JAMBOR für die Übermittlung einer Probe dieses Präparates zur röntgenographischen Überprüfung.

phologisch dem von HUBER [5] als «basisches Zinkcarbonat II» beschriebenen Präparat, d.h. es bildet kleine lange Prismen oder Nadeln, die häufig zu Stachelkugeln aggregiert sind (Fig. 10).

Das RÖNTGENDIAGRAMM (Fig. 6.5) ist sehr linienreich und lässt sich hexagonal indizieren, nicht aber rhomboedrisch. Die Dimensionen der Elementarzelle sind:  $a = 13,32 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,53, \text{ \AA}$ ,  $V = 1158,1 \text{ \AA}^3$ .

Feinbereichs-Elektronenbeugungen, aufgenommen unter Objektkühlung mit flüssigem Stickstoff, bestätigen dieses Resultat. Nadelachse ist immer  $c$ .

Die Analyse führte zu der Formel  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Tatsache, dass HUBER [5] für seine Präparate einen wesentlich kleineren Carbonatgehalt gefunden hat, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Verbindung in Wasser ziemlich rasch in das 3:2 Hydroxidcarbonat umgewandelt wird.

**3. Experimentelles.** – a) *Herstellung der Präparate.* – *Fällungsreaktionen.* Die meisten Präparate wurden durch Fällen von 0,1M Zinknitratlösung mit gleich konzentrierten Lösungen von Natriumcarbonat, Mischungen von Natriumcarbonat/Natriumhydroxid, Natriumcarbonat/hydrogencarbonat und mit Natriumhydrogencarbonat bei Raumtemperatur erhalten. Die Fällungen wurden in Glasflaschen auf einer Rollmaschine kürzere oder längere Zeit bei 25° altern gelassen.

Bei den Fällungen mit Natriumcarbonat und Mischungen mit Natriumhydroxid ist es vorteilhaft, nur  $\frac{3}{4}$  der äquivalenten Menge des Fällungsmittels zuzusetzen. Die frischen Fällungen sind, wie aus der geringen Zahl und der z. T. sehr stark verbreiterten RÖNTGENreflexe zu schliessen ist, sehr feindispers und stark fehlgeordnet, und zwar um so ausgesprochener, je grösser der Hydroxidgehalt des Fällungsmittels ist.

Beim Altern findet ein allmählicher Übergang zu den höher geordneten Endprodukten statt, nach einem Mechanismus, wie er für die Alterung anderer Hydroxidsalze des Zinks beschrieben worden ist [14]. Nach ein bis zwei Wochen ist ein stationärer Zustand erreicht.

Die Präparate 1.2, 1.3, 2.2–2.4 (vgl. Tab. 1 und 2) stammen von einer Versuchsserie mit Mischungsverhältnissen  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaOH}$  von 80:20, 65:35, 50:50, 40:60, 35:65, 30:70, 20:80, bei der die Fällungen während einiger Tage auf einer Rollmaschine bewegt und nachher während  $2\frac{1}{2}$  Monaten unter gelegentlichem Schütteln weiter unter der Mutterlauge belassen wurden.

Die Gitterdaten des Präparates aus der Fällung 65:35 liegen zwischen denjenigen der Präparate 1.2 und 1.3. In den Fällungen mit Mischungen von 80% und mehr Natriumhydroxid entsteht bei längerem Altern neben dem hochbasischen Hydroxidcarbonat Zinkoxid und häufig auch  $\epsilon$ -Zinkhydroxid.

Die Fällungen mit Mischungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat geben nach kurzer Alterung Produkte mit stärker deformierten Schichten. Bei einem Mischungsverhältnis  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3 = 60:40$  entspricht das RÖNTGENDIAGRAMM ungefähr demjenigen von Präparat 1.4. Eine stärkere Deformation der Schicht wurde auch bei höherem Hydrogencarbonatgehalt nicht beobachtet.

Solche Fällungen enthalten neben  $\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  in mehr oder weniger grossen Mengen als zweite Komponente dünne rhombische Plättchen. Bis jetzt konnten die Bedingungen zur Reindarstellung dieser Verbindung noch nicht gefunden werden.

Wird mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat gefällt, so entsteht, wenn das Fällungsmittel im Überschuss verwendet wird, primär häufig ein Hydroxidcarbonat mit den Gitterdimensionen von Präparat 1.5. Dieses wandelt sich aber sehr rasch in  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  um. Manchmal bildet sich aber beim Fällen sofort diese Verbindung.

Zur Herstellung grösserer Mengen von  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden 400 ml 0,5 M Zinknitratlösung mit 300 ml 0,5 M Natriumhydrogencarbonat gefällt, die Fällung während 9 Std. unter Rühren altern gelassen, rasch isoliert, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Dieses Hydroxidcarbonat beginnt sich unter der Mutterlauge nach einiger Zeit in Zinkcarbonat umzuwandeln. Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxid gibt es schon



bei Raumtemperatur langsam Wasser ab. Durch Wasser wird die Verbindung ziemlich rasch zum 3:2 Hydroxidcarbonat zerlegt.

*Präparat 1.6* wurde nach einer Vorschrift von HAYEK & GLEISPACH [12] bei erhöhter Temperatur wie folgt erhalten: Aus 100 g *Ammoniumcarbaminat p. a.* (Merck) wird eine gesättigte wässrige Lösung hergestellt (Raumtemperatur) und darin werden ca. 8 g Zinkoxid aufgelöst (pH 9–10). Die Lösung wird unter schwachem Sieden gehalten bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks (pH ca. 6). Die weisse kompakte Fällung wird isoliert, gut ausgewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

*Umsetzung von Zinkhydroxid oder -oxid mit Kohlendioxid.* Kohlendioxid reagiert momentan mit amorphem Zinkhydroxid. Leitet man eine Mischung mit Kohlendioxid (10%) durch eine Suspension von amorphem Hydroxid, so entsteht zuerst ein sehr stark fehlgeordnetes, hoch basisches Hydroxidcarbonat, das nur die Reflexe von  $\alpha$ -Zinkhydroxid [15] zeigt. Bei zunehmender Dauer des Einleitens durchlaufen die Reaktionsprodukte die ganze Reihe der durch Fällung mit Mischungen von Natriumhydroxid/Natriumcarbonat erhaltenen Präparate (2.4–2.2, 1.2–1.3). Ähnlich wie bei den Fällungsprodukten findet beim Altern ein begrenztes Teilchenwachstum, verbunden mit einer Abnahme der Fehlordnung, statt. Schon nach relativ kurzem Einleiten von  $\text{CO}_2$  (ca. 1 Std. bei den gewählten Bedingungen) und anschliessendem Alternlassen wird ein Endzustand erreicht. Präparate mit kleinerem Achsenverhältnis als  $c/b = 0,854$  konnten auch nach längerem Einleiten von  $\text{CO}_2$  (3 Std.) nicht erhalten werden.

Bei niedrigem Partialdruck des Kohlendioxids stellt sich bei lang andauernder Berührung zwischen Bodenkörper und Gasmischung ein stationärer Zustand ein, wobei sich ein kleinerer Partialdruck wie eine verringerte Dauer des Einleitens auswirkt. Durch Carbonatisieren an Luft erhaltene Produkte, wie auch die Korrosionsprodukte von Zink, geben ein RÖNTGENDIAGRAMM ähnlich wie Präparat 2.4.

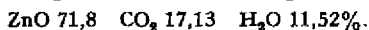
Leitet man Kohlendioxid durch eine wässrige Suspension von  $\gamma$ -Zinkhydroxid, so wird dieses fast ebenso rasch carbonatisiert wie das amorphe Hydroxid, und es bildet sich nach längerer Einwirkung ebenfalls ein Produkt wie Präparat 1.3.

In feuchten Mischungen von Kohlendioxid und Stickstoff oder Luft erfolgt die Carbonatisierung von  $\gamma$ -Zinkhydroxid wesentlich langsamer und dauert Tage bis Wochen. Dabei hängt das Achsenverhältnis  $c/b$  und der Winkel  $\beta$  des entstehenden Hydroxidcarbonates vom Partialdruck des  $\text{CO}_2$  ab. Die Minimalwerte dieser Grössen werden bei einer 10%  $\text{CO}_2$  enthaltenden Mischung beobachtet (vgl. Präparat 1.5). Bei einer 1%-igen Mischung werden beide Werte deutlich grösser (Präparat 1.4). In feuchter Luft bildet sich im Laufe von Wochen ein Produkt mit Gitterdaten ähnlich Präparat 2.4 [16].

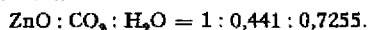
b) *Analytisches.* – Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Hydroxidcarbonate wurden die Präparate bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxid getrocknet und in einem der für organische Verbrennungen üblichen Öfen bis auf  $800^\circ$  erhitzt.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden in der bei den Verbrennungen üblichen Weise bestimmt und der ZnO-Gehalt aus dem Gewicht des Rückstandes ermittelt. Da schon die Reindarstellung der Präparate, besonders die der hochbasischen, Schwierigkeiten bereitete, sind die Analysenwerte nicht sehr genau. Von jedem Präparat wurden meistens drei Bestimmungen gemacht<sup>3)</sup>.

Wir verzichten auf die Wiedergabe der Werte für die stöchiometrisch zusammengesetzten Präparate der Verbindung  $\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ . Für die analysierten höher basischen Präparate sind die Daten in der Tab. 2 wiedergegeben.

Die Analyse eines Präparates mit zwei Komponenten, rhombische Plättchen neben  $\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , nach röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Schätzung in ungefähr gleichen Mengenanteilen, ergab folgende Zusammensetzung:



Dies entspricht einem Molverhältnis von



Nimmt man an, dass die unbekannt Komponente die Zusammensetzung  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  besitzt, ergibt sich aus den Analysenwerten ein Mengenverhältnis für  $\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 : \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 =$

<sup>3)</sup> Die Analysen wurden im Laboratorium der K. T. A. in Wimmis ausgeführt. Herrn Dr. AMMANN danken wir für seine Bemühungen.

0,56 : 0,44 in guter Übereinstimmung mit obiger Schätzung. Aus dem Wassergehalt des Gemisches lässt sich schätzen, dass die zweite Komponente möglicherweise noch 1 Mol Wasser enthält.

Die Analyse von zwei verschiedenen Präparaten der nadelförmigen Verbindung ergab im Durchschnitt folgende Werte:

ZnO 60,8 CO<sub>2</sub> 25,4 H<sub>2</sub>O 14,6%.

Molverhältnis ZnO : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,77 : 1,09.

Die am nächsten liegende einfach stöchiometrische Zusammensetzung entspricht der Formel Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,36 H<sub>2</sub>O. Der etwas zu hoch gefundene CO<sub>2</sub>-Gehalt dürfte davon rühren, dass sich eventuell schon röntgenographisch nicht feststellbare Mengen von ZnCO<sub>3</sub> gebildet hatten. Da die Präparate beim Trocknen über Phosphorpentoxid schon etwas Kristallwasser abgegeben hatten, dürfte die Formel der Verbindung lauten: Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

*Röntgenographische Untersuchungen.* Die RÖNTGENAUFNAHMEN erfolgten auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF [17] (Firma NONIUS, Delft) mit CuK $\alpha$ -Strahlung. Sämtliche Reflexe der Diagramme wurden rechnerisch indiziert. Zur Bestimmung genauer Gitterkonstanten fand reinstes, getrocknetes KCl als innerer Standard Verwendung, wobei die Sollwerte der KCl-Linien nach SWANSON und TATGE [18] eingesetzt wurden.

*EM-Untersuchungen.* Die EM-Präparationen erfolgten aus wässrigen Suspensionen auf Kohlen-Nitrozellulose-Trägerfolien. Zum Teil wurden die Präparate mit Chromdampf schrägbeschattet. Zur Abbildung grosser Teilchen (Fig. 4) gelangte die Methode der schrägbeschatteten Hüllabdrücke aus Kohlenstoff zur Verwendung. Die Aufnahmen erfolgten auf den Instrumenten «SIEMENS Elmiskop I» und «HITACHI HU-11». Da sich die Kristallgitter der Zinkhydroxidcarbonate unter dem Einfluss des Elektronenstrahles sehr leicht verändern, war die Aufnahme der Feinbereich-Elektronenbeugungsdiagramme unersetzter Kriställchen von Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O und Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O nur unter Objektkühlung durch flüssigen Stickstoff möglich (Cooling device «HITACHI HC-2»).

Den HERTEN KORMANN und ISELI danken wir für die Unterstützung bei den Versuchen, Fräulein ETTINGER für die elektronenmikroskopischen Arbeiten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung.

#### SUMMARY

1. The lattice constants of zinc hydroxide carbonate Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prepared under different conditions may show appreciable differences.

2. Carbonate ions in Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> can be partly replaced by hydroxide ions. Such a replacement leads to changes in the lattice constants and to an increase of disorder of the lattice.

3. Two new zinc hydroxide carbonates were found: a) Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O crystallizing in rhombic plates with the following lattice constants:  $a = 9.36_8 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.13 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.06_8 \text{ \AA}$ . b) Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O crystallizing in needles with the lattice constants of the hexagonal unit cell:  $a = 13.32 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.53_7 \text{ \AA}$ .

Institut für Anorganische, Analytische und  
Physikalische Chemie, und  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie  
der Universität Bern

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ROSE, POGGENDORFF's Ann. Chem. 85, 107–141 (1852).
- [2] K. KRAUT, Z. anorg. Chem. 13, 1 (1897).
- [3] H. MIKUSCH, Z. anorg. Chem. 56, 365 (1908).
- [4] GMELIN Syst. Nr. 32, Ergänzungsband 32 & 129 (1956).
- [5] K. HUBER, Helv. 26, 1055 (1943).

- [6] W. FEITKNECHT, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 670 (1953).  
 [7] W. FEITKNECHT, Werkstoffe & Korrosion 9, 156 (1958); Chemistry & Ind. 1959, 1102.  
 [8] M. SAHLI, Diss. Bern 1952.  
 [9] S. GHOSE, Acta crystallogr. 17, 1051 (1964).  
 [10] M. REINERT, Diss. Bern 1965.  
 [11] J. L. JAMBOR, Canad. Min. 8, 92 (1964).  
 [12] E. HAYEK & H. GLEISPACH, Mh. Chem., im Druck.  
 [13] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, Z. Kristallogr. 175, 21 (1961).  
 [14] W. FEITKNECHT, Kolloid-Z. 136, 52 (1954).  
 [15] W. FEITKNECHT, Z. Kristallogr. (A) 84, 173 (1932).  
 [16] H. ZAUGG, Lic.-Arbeit Bern (1963).  
 [17] P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 7, 207 (1948).  
 [18] H. E. SWANSON & E. TATGE, Standard X-Ray Diffr. Powder Patterns, NBS Circular 539 (1), 65 (1953).

### 39. Fluoreszierende Stoffe aus Roten Waldameisen der Gattung *Formica* (Ins. Hym.)

#### 3. Mitteilung

#### Isolierung von D- oder L-6-(*threo*-1',2',3'-Trihydroxypropyl)-pterin und Pterin-6-carbonsäure aus Ameisenmännchen

von G. H. Schmidt<sup>1)</sup> und M. Viscontini<sup>2)</sup>

(8. X. 65)

Unsere bisherigen Mitteilungen [1] befassten sich vorwiegend mit der Isolierung von fluoreszierenden Stoffen aus *Formica*-Arbeiterinnen. Als papierchromatographische Versuche jedoch zeigten, dass das Fluoreszenzmuster der Arbeiterinnen von dem der Geschlechtstiere erheblich abweicht, dehnten wir unsere Isolierungsversuche zunächst auf Männchen aus, über die wir nun in mehreren Mitteilungen berichten können.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir 1,5 kg Männchen (Frischgewicht) von *Formica polyctena* FOERST. Von den aus Arbeiterinnen isolierten Pterinen fanden wir hier auch Isoxanthopterin (5 mg) und ein 6-(*erythro*-1',2'-Dihydroxypropyl)-pterin (1,4 mg). Letzteres, vermutlich Biopterin, war bei Arbeiterinnen nur in sehr geringen Mengen nachweisbar. Das aus Arbeiterinnen isolierte Formicapterin war nicht auffindbar, obgleich es sich als relativ stabil erwiesen hatte [1]. Auch das in Arbeiterinnen nachgewiesene Pterin (2-Amino-4-hydroxy-pyrimidin) konnte ausserordentlich in dieser Männchen-Probe nicht gefunden werden. Dafür wurden zwei weitere blaufluoreszierende Pterine erhalten, über deren Isolierung wir nun berichten.

**1. D- oder L-6-(*threo*-1',2',3'-Trihydroxypropyl)-pterin.** – Die L-Form dieser Substanz wurde bisher in der Natur nur in einem Mikroorganismus (*Pseudomonas roseus fluorescens*) nachgewiesen und als Monapterin bezeichnet [2]. REMBOLD [3]

<sup>1)</sup> Institut für Angewandte Zoologie der Universität Würzburg.

<sup>2)</sup> Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.