

237. Über die thermische Zersetzung der kristallinen Zinkhydroxide

von R. Giovanoli, H. R. Oswald¹⁾ und W. Feitknecht

(8. VII. 66)

1. *Einleitung.* FEITKNECHT [1] hat 1930 α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Zinkhydroxid unterschieden. Von diesen 5 Modifikationen ist die erste nicht anionenfrei erhältlich und somit ein hochbasisches Zinksalz. Die letztgenannte Modifikation ist thermodynamisch stabil; sie ist bis jetzt als einzige in Form grösserer Einkristalle dargestellt worden. Ihre Struktur ist bekannt [2] [3]. Über die Strukturen der metastabilen Modifikationen β , γ und δ , die bis jetzt nur in dispersem Zustand erhalten wurden, ist noch wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung dieser 3 Modifikationen zum Ziel.

2. *Präparatives.* Nach [1] stellten wir β -Zn(OH)₂ durch Fällen von Zinknitratlösung mit Laugeunterschuss und anschliessendes Altern auf der Rollmaschine, und γ -Zn(OH)₂ durch Verdünnen übersättigter Zinkatlösung her. Die *rasche* Abscheidung aus dem Zinktetramminkomplex führte zu reinem δ -Zinkhydroxid; *langsame* Abscheiden ergibt auf diesem Weg nach DIETRICH & JOHNSTON [4] grobkristallines ϵ -Zn(OH)₂.

An vereinzelt Präparaten stellten wir durch qualitative Nachweise sicher, dass der aus dem Ausgangspunkt stammende Nitratgehalt bzw. der vom Amminkomplex stammende Ammoniakgehalt 10 bis 30 ppm nicht übersteigt. δ -Zinkhydroxid wies lufttrocken im Mittel 26% Glühverlust auf (siehe Abschnitt 5).

3. *Auswertung der RÖNTGEN-Diagramme.* Die Pulverdiagramme sind zu linienreich, um sich ohne weiteres indizieren zu lassen; kubische, hexagonale und tetragonale Symmetrie können aber ausgeschlossen werden. Eine wesentliche Hilfe stellt die Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner Kristalle dar; durch Kombination eines eng gebündelten Elektronenstrahls mit der Objektkühlung durch flüssigen Stickstoff können die Zinkhydroxide unzersetzt untersucht werden (mit Ausnahme von δ -Zinkhydroxid).

Zwischen den Feinbereichsbeugungen der verschiedenen, mehr oder minder hoch kristallinen Ausbildungsformen des β -Zn(OH)₂ ergab sich kein Unterschied. Es unterscheiden sich daher die verschiedenen Ausbildungsformen des β -Zn(OH)₂, dessen GUINIER-Diagramm in engen Grenzen variieren kann, nur in der Richtung senkrecht zur Plättchenzone. Da eine Schichtstruktur vorliegt, handelt es sich um Unterschiede in der Stapelordnung. Zwischen den Beugungen des β -Zn(OH)₂ einerseits und den-

Tabelle 1. Aus Feinbereichs-Elektronenbeugungen ermittelte Achsen (Eichsubstanz: TiCl)

	W. FEITKNECHT & W. HUGI, 1953	Unsere Bestimmung
β -Zinkhydroxid	$a = 13,20 \text{ \AA}$ $b = 6,46 \text{ \AA}$	$a = 13,265 \pm 0,018 \text{ \AA}$ $b = 6,457 \pm 0,018 \text{ \AA}$
γ -Zinkhydroxid	—	$b = 22,8 \text{ \AA}$ $c = 3,3 \text{ \AA}$ (Nadelachse)

¹⁾ Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, 8001 Zürich.

jenigen des δ -Zinkhydroxids andererseits konnte ebenfalls kein Unterschied gefunden werden. δ -Zinkhydroxid wandelt sich also offenbar unter den im Elektronenmikroskop herrschenden Bedingungen augenblicklich in β -Zn(OH)₂ um.

Für die RÖNTGEN-Pulverdiagramme wurden die in Bedacrylharz eingebetteten Präparate 2½ bis 3 h mit Cu K α -Strahlung in einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, Bauart NONIUS (Delft) [5], belichtet. Die RÖNTGEN-Filme liessen sich nach RUNGE [6] und DE WOLFF [7] orthorhombisch indizieren. Die in der Feinbereichsbeugung gefundenen zwei Achsen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit jeweils zwei der aus der Indizierung erhaltenen Achsen überein.

Tabelle 2. Elementarzellen von β -, δ - und γ -Zinkhydroxid

	a	b	c	n (Formel- einheiten pro Zelle)	Dichte (20°C) g/cm ³	
					Gemess.	Berech.
β -Zinkhydroxid	13,17 Å	6,42 Å	24,1 Å	—	3,354	3,401
δ -Zinkhydroxid	13,24 Å	6,42 Å	34,0 Å	—	—	—
γ -Zinkhydroxid	7,96 Å	22,96 Å	3,29 Å	12	3,234	3,293

4. Über die Strukturen von β -, γ - und δ -Zinkhydroxid. Durch die Indizierung der GUINIER-Diagramme und ihre Bestätigung mittels Feinbereichselektronenbeugung an Einkristallen von einigen μ Grösse sind die drei metastabilen Hydroxide als strukturell eigenständige kristalline Phasen (Kristallarten) gekennzeichnet. Die bei PISTORIUS [8] zuletzt wieder angetroffene Meinung, es könnte sich um Gemische oder feste Lösungen von α -Zn(OH)₂ mit ϵ -Zn(OH)₂ handeln, ist damit widerlegt.

Eine vom selben Autor [8] sowie von ROY & MUMPTON [9] angegebene «Hochtemperatur-Modifikation» des Zinkhydroxids hat bereits Eingang in die ASTM-Kartei gefunden (Karte 12-142). Es erscheint jedoch äusserst unwahrscheinlich, dass bei Temperaturen von 125 bis 300° eine derartige Verbindung beständig ist. Die publizierten Pulverdiagramme und der von ROY & MUMPTON angegebene Präparationsweg lassen vermuten, dass die fragliche Substanz ein Gemisch von hochbasischen Zinksulfaten ist (Fig. 1).

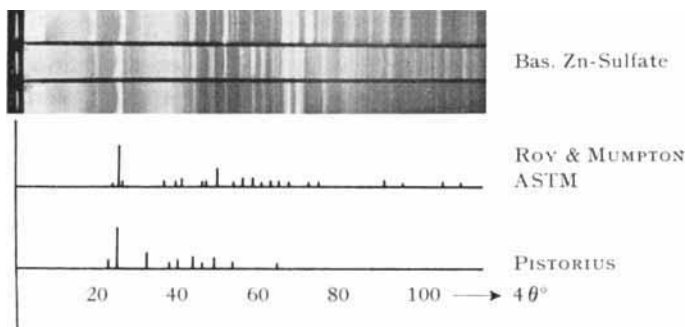


Fig. 1. Auf GUINIER-Massstab umgezeichnete Pulverdiagramme von sog. «Hochtemperatur-Zinkhydroxid» nach PISTORIUS, nach ROY & MUMPTON und nach der ASTM-Karte; darüber drei GUINIER-Diagramme von Gemischen basischer Zinksulfate

CuK α -Strahlung

β - und δ -Zinkhydroxid mit ihrem plättchenförmigen Habitus dürften unter sich sehr ähnliche Schichtstrukturen (a b) aufweisen, die sich bloss durch zwischen die

Schichten eingelagerte Wassermolekeln unterscheiden (vgl. Abschnitt 5). Dagegen deuten Kristallbau und Verhalten des γ -Zn(OH)₂ auf eine Kettenstruktur parallel der Nadelachse (*c*) hin, wobei diese Ketten natürlich noch zu Schichten (*b c*) verknüpft sein können.

Entscheidend für die Diskussion möglicher Strukturen ist die *Koordination der Zink-Ionen*. Diese neigen ausgesprochen zu tetraedrischer Koordination, die zum Beispiel im ϵ -Zn(OH)₂ vorliegt. Eine solche Koordination ergibt indessen eine ungünstige Raumerfüllung von 54,14 Å³ pro Formeleinheit und damit die niedrige Dichte von 3,053 g/cm³ (nach COREY & WYCKOFF [2]). Aus den Gitterdimensionen der Mischkristalle von Zn(OH)₂ mit Ni(OH)₂ bzw. Co(OH)₂ kann man die Elementarzelle eines hypothetischen Zinkhydroxids im C6-Typ [10] berechnen; dieses hätte die bedeutend höhere Dichte von 4,02 g/cm³, und eine Formeleinheit würde bloss 41,0 Å³ beanspruchen.

Die zwischen diesen Extremen liegenden Dichten für β - und γ -Zn(OH)₂ (3,35 bzw. 3,23 g/cm³) legen nun nahe, dass bei diesen Modifikationen sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Zink-Ionen vorhanden sind, wie das in den letzten Jahren für Zinkhydroxidchlorid II [11], Zinkhydroxidsulfat I [12] und Hydrozinkit [13] nachgewiesen wurde.

Diese Strukturen lassen sich aus dem Schichtengitter des C6-Typs ableiten, indem man aus der oktaedrischen Metallschicht einen Teil der Zink-Ionen entfernt und auf Tetraederplätze zwischen den Hauptschichten verschiebt. Während beim Zinkhydroxidchlorid II auf diese Weise ein Schichtengitter entsteht, resultieren bei den anderen beiden Beispielen Kettenstrukturen mit wenig ausgeprägten Schichten. Es ist klar, dass für den Aufbau derartiger Zn(OH)₂-Strukturen zahlreiche Möglichkeiten existieren müssen, die auf relativ grosse Elementarzellen führen.

Bei γ -Zn(OH)₂ kann der Abstand in Richtung der Nadelachse (*c* = 3,29 Å) als Zn–Zn-Abstand in Ketten von je über eine gemeinsame Kante verknüpften Koordinationsoktaedern um Zink-Ionen aufgefasst werden. Der entsprechende Abstand in der Oktaederkette des Zinkhydroxidsulfats I, das ebenfalls Nadeln bildet, beträgt $\frac{1}{2} \cdot b$ = 3,12 Å. Die Oktaederketten verlaufen hier voneinander isoliert, indem dazwischen immer sämtliche Zink-Ionen einer Oktaederkette der deformierten C6-Schicht auf Tetraederplätze verschoben sind. Ausser in den Nadelachsen fallen weitere Ähnlichkeiten in den Gitterdimensionen auf:

a des Hydroxidsulfats I ist 4,94 Å; *b*/4 von γ -Zn(OH)₂ ist 5,74 Å (zweite in der Plättchenebene der flachen Nadeln liegende Achse). $\frac{1}{2} \cdot c$ des Hydroxidsulfats I ist 7,19 Å; *a* von γ -Zn(OH)₂ ist 7,96 Å (stehen jeweils senkrecht auf der Plättchenebene der flachen Nadeln).

Denkt man sich im Hydroxidsulfat I die S-Atome durch tetraedrisch koordinierte Zink-Ionen und die O durch OH ersetzt, dann erhält man [Zn(OH)₂ · Zn · Zn(OH)₄] oder brutto [Zn(OH)₂]. Beim Hydroxid müsste das Gitter natürlich entsprechend aufgeweitet sein, was die Dichtebestimmung tatsächlich bestätigt. In beiden Zellen wären dann 12 Zink-Ionen vorhanden. Diese Herleitung einer möglichen Struktur für γ -Zn(OH)₂ lässt sich infolge zu grosser Änderung der Atomlagen nicht direkt durch Vergleich der RÖNTGEN-Filme bestätigen. Weiteren Aufschluss erwarten wir aus der PATTERSON-Funktion entlang der sehr kurzen *c*-Achse des γ -Zn(OH)₂.

Im Gegensatz zum nadeligen $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ könnte die Struktur des plättchenförmigen $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ aus derjenigen des schichtartig kristallisierenden Hydroxidsalzes, zum Beispiel Zinkhydroxidchlorid II, hergeleitet werden. Die Stellen, wo oktaedrische Zink-Ionen der Schicht fehlen, grenzen hier nicht kettenartig aneinander, sondern sind isoliert, was den Schichtcharakter ergibt. Als zweite in der Plättchenebene verlaufende Achse würde man ca. 12 Å erwarten; gemessen werden 13,17 Å. Die Achse senkrecht zum Plättchen misst beim Zinkhydroxidchlorid II $c' = c/3 = 7,85$ Å; nach Abzug der Korrektur für das grössere Cl'-Ion erhält man als Schichtabstand ungefähr 6 Å. Gemessen wird mit 24,1 Å ziemlich genau das vierfache davon.

Infolge des noch komplizierteren RÖNTGEN-Diagramms erscheint die vollständige Strukturbestimmung aus RÖNTGEN-Pulverdaten bei β - und δ -Zinkhydroxid noch schwieriger als bei $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$.

5. *Die Umwandlung von δ -Zinkhydroxid in β -Zinkhydroxid.* Der Glühverlust von lufttrockenem, röntgenographisch reinem δ -Zinkhydroxid betrug im Mittel 26,6%, also mehr als der für Zn(OH)_2 berechnete Wert von 18,1%. Dieses hydratisierte Hydroxid geht bei gelindem Erwärmen, oder bei Z. T. über Trockenmittel sowie im Vakuum unter Abgabe des überschüssigen Wassers in $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ über.

Bei einer über Trockenmittel aufbewahrten Probe tritt als erstes Anzeichen der Umwandlung der (202)/(110)-Reflex des $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ auf, wobei der Basisreflex (004) des δ -Zinkhydroxids rasch verschwindet. Im Laufe der Reaktion verstärken sich der (202)/(110)-Reflex und einige weitere charakteristische Reflexe im gleichen Mass, wie eine Reihe von Reflexen, die das δ -Zinkhydroxid charakterisieren, verschwinden. Diese Reaktion ist beendet, wenn der Glühverlust auf rund 19% gesunken ist, was durch das Erscheinen des (016)-Reflexes und einiger höherer Reflexe des $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ angezeigt wird. Eine Anzahl von Reflexen, nämlich die der Plättchenzone, bleibt von der ganzen Umwandlung unberührt (Fig. 2).

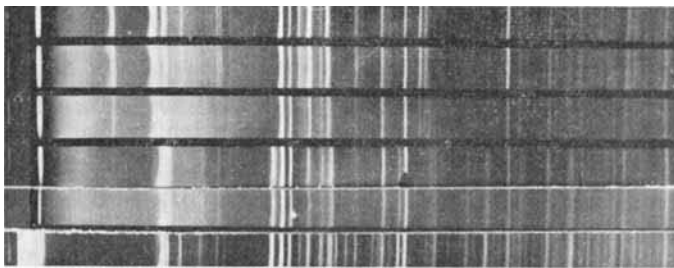


Fig. 2. *Umwandlung von δ -Zinkhydroxid in $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ über CaCl_2*

Von oben nach unten: Ausgangsprodukt; nach 8 Stunden; nach 1 Tag; nach 4 Tagen; nach 12 Tagen. Vergleichspräparat von reinem $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ (GUINIER-Pulverdiagramme auf $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

Aus den Feinbereichs-Elektronenbeugungen von δ - bzw. β -Zinkhydroxid haben wir geschlossen, dass sich das erste unter den Bedingungen des Elektronenmikroskops augenblicklich ins zweite umwandelt. Diese Umwandlung tritt schon im blossen Vakuum ein. In einem Vakuum von etwa 0,05 bis 0,5 Torr wird sie bereits nach etwa 5 Minuten im GUINIER-Diagramm sichtbar, geht dann aber sehr schleppend zu Ende;

sie verläuft um so rascher und vollständiger, je höher das Vakuum ist. Mehrmals konnte der das Reaktionsende anzeigende (016)-Reflex des β -Zn(OH)₂ auch nach 15 Stunden nicht beobachtet werden (Fig. 3). Anscheinend ist bei Zimmertemperatur die Entfernung des Wassers geschwindigkeitsbestimmend.

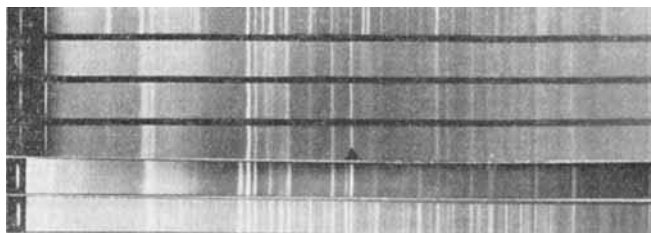


Fig. 3. Umwandlung von δ -Zinkhydroxid in β -Zn(OH)₂ im Vakuum

Von oben nach unten: Ausgangsprodukt: nach 1 h bei 0,05 Torr; nach 3 h bei 0,05 Torr; nach 15 h bei 0,05 Torr; nach 4 Tagen bei 10^{-5} ... 10^{-6} Torr.

Vergleichspräparat von reinem β -Zn(OH)₂ (GUINIER-Pulverdiagramme auf $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

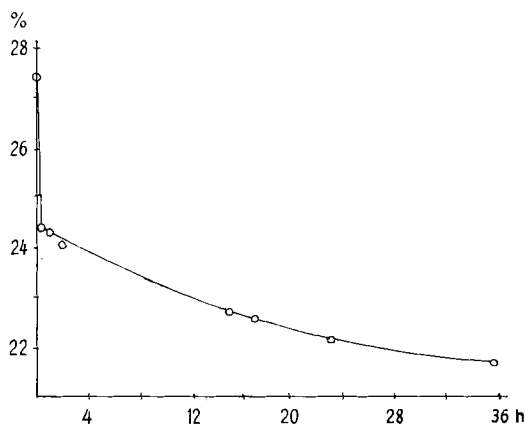


Fig. 4. Zeitliche Abnahme des Glühverlusts von δ -Zinkhydroxid im Vakuum bei etwa 0,1 Torr

Da im Elektronenmikroskop ebenso wie in der für Kohlehüllabdrücke verwendeten Bedampfungsanlage die einzelnen Kristalle freiliegen und eine grosse Oberfläche sowie das gute Vakuum (10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-6}$ Torr) eine rasche Entfernung des Wassers ermöglichen, ist anzunehmen, dass im Elektronenmikroskop das δ -Zinkhydroxid innert Sekunden vollständig in β -Zn(OH)₂ übergeht.

Da wir bei dieser Umwandlung stets völlig unversehrte Kristalle mit kohärent streuenden Gitterbereichen erhielten, scheint es sich um eine streng *topotaktische Reaktion* zu handeln. Das Kristallgitter verändert sich nur in der senkrecht auf der Plättchenebene stehenden Richtung. Damit ist auch erklärt, weshalb die (hko)-Zone im Pulverdiagramm unverändert bleibt.

Durch *Differenz-Thermoanalyse* (DTA) suchten wir Aufschlüsse über die Bindungsart des überschüssigen Wassers im δ -Zinkhydroxid zu erhalten. Ist das Wasser

bloss adsorbiert, so wird das DTA-Diagramm einen bis zum Zersetzungspunkt des Hydroxids monoton verlaufenden Vorgang anzeigen. Ist das Wasser dagegen im Gitter koordinativ eingebaut (Koordinationswasser; «Kristallwasser» i. e. S.), so ist im DTA-Diagramm vor dem Zerfall des Hydroxids in Oxid und Wasser eine Unstetigkeit zu erwarten. Den Fall des zeolithisch gebundenen Wassers ziehen wir nicht in Betracht, da die Reaktion irreversibel ist.

Die Differenz-Thermoanalyse (Fig. 5) zeigt eindeutig koordinativ eingebautes Wasser (Kristallwasser) an.²⁾ Zwei voneinander getrennte endotherme Ausschläge beim δ -Zinkhydroxid bezeichnen die Abgabe von Wasser in zwei definierten Bildungszuständen; bei β -Zn(OH)₂ tritt dagegen nur der zweite Ausschlag auf, welcher der Reaktion $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Dieser ist übrigens in der Kurve des δ -Zinkhydroxids um einen geringen Betrag nach tieferen Temperaturen verschoben im Vergleich zu hoch kristallinem, präparativ aus Zinknitratlösung gewonnenem β -Zn(OH)₂.

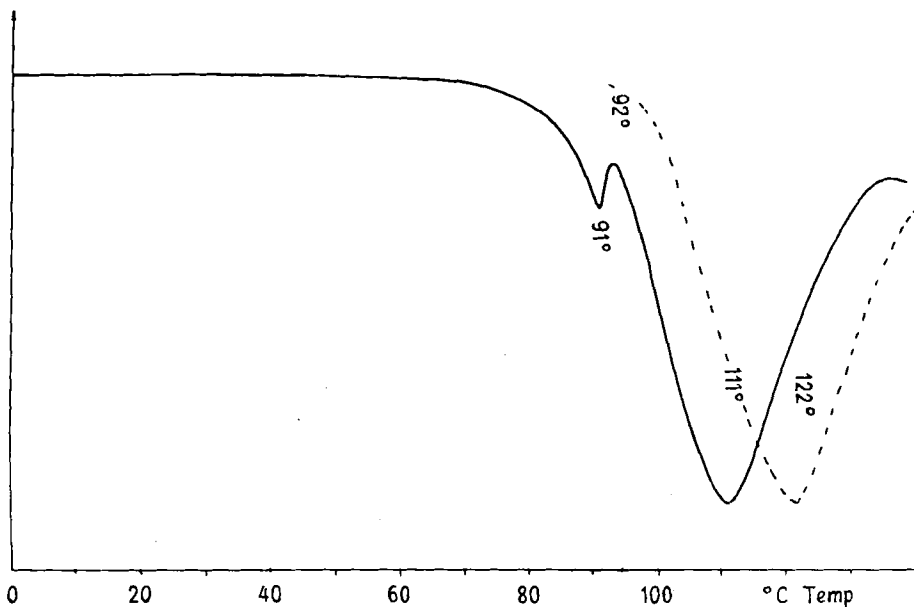


Fig. 5. DTA-Diagramme von δ -Zinkhydroxid (ausgezogen) und von β -Zn(OH)₂ (gestrichelt)

Die Umwandlung von δ -Zinkhydroxid beginnt, wenn der Glühverlust auf ca. 24 bis 25% gesunken ist, und ist bei einem Glühverlust von rund 19% abgeschlossen (siehe Fig. 3 und 4). Diesen Zahlen entspricht ein Hemihydrat $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Glühverlust ber. 24,94%). Die Auffassung von δ -Zinkhydroxid als Hemihydrat steht gut im Einklang mit der Differenz der d -Werte der Basisreflexe (004) von δ - und β -Zinkhydroxid von 2,48 Å, was gerade auf eine Wasserschicht parallel den (001)-Ebenen im δ -Zinkhydroxid passt. (Der Basisreflex (004) des β -Zn(OH)₂ ist selbst bei hoch kristallinen Präparaten äusserst schwach.) Das δ -Zinkhydroxid erscheint somit als ein struk-

²⁾ Die DTA-Diagramme verdanken wir Dr. T. PETERS und Dr. M. WÜTHRICH (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern).

turell mit dem β -Zn(OH)₂ nahe verwandtes Hemihydrat, welches zwischen Schichten von β -Zn(OH)₂ Kristallwasser-Molekeln enthält.

6. Die Zersetzung der Zinkhydroxide. Die verschiedenen Zinkhydroxide unterscheiden sich in der Bildungsarbeit nur um Zehntels-Kilokalorien [14]. Trotzdem haben wir auf der Thermowaage³⁾ recht unterschiedliche Zersetzungstemperaturen festgestellt (Tab. 3).

Tabelle 3. Zersetzungstemperaturen und Bildungsarbeiten der kristallinen Zinkhydroxide

Modifikation	ΔG_{298}^0 [14] kcal/Mol	Zersetzungstemperatur der festen Substanz bei Atmosphärendruck in °C	
		Thermowaage	DTA
δ -Zn(OH) ₂ , 1/2 H ₂ O	-132,40	95 bis 120°	91 bis 97°
β -Zn(OH) ₂	-132,52	115 bis 140°	120 bis 122°
β -Zn(OH) ₂ aus δ -Zn(OH) ₂ , 1/2 H ₂ O	-	-	111 bis 115°
γ -Zn(OH) ₂	-132,55	70 bis 100°	-
ϵ -Zn(OH) ₂	-132,83	120 bis 140°	-

Aufschlussreicher ist deshalb die elektronenmikroskopische und röntgenographische Verfolgung der Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen. Im Elektronenmikroskop verhielten sich β - und γ -Zn(OH)₂ verschieden (ausführlicher Bericht siehe [15]):

Beim γ -Zn(OH)₂ erfolgt die Umwandlung in ZnO im Vakuum *topochemisch orientiert*, unter Atmosphärendruck dagegen *topochemisch unorientiert*. Im Vakuum erhält

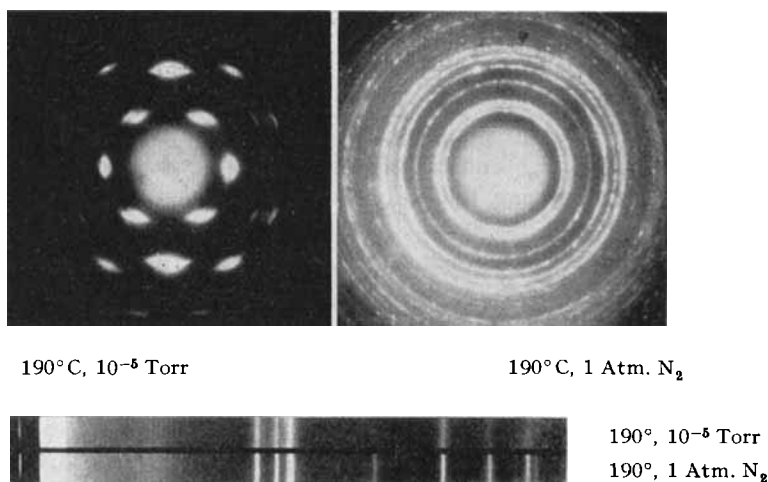


Fig. 6. Feinbereichs-Elektronenbeugung und GUINIER-RÖNTGEN-Diagramm von ZnO, aus γ -Zn(OH)₂ entstanden:

im Vakuum; unter Atmosphärendruck

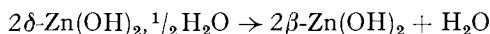
³⁾ Die TG-Diagramme verdanken wir Dr. M. WAMPETICH.

man bei Temperaturen bis 200°C ZnO-Kristallite, die in der [110]-Richtung ausgerichtet und schwach um diese Achse verdreht sind, wobei diese Richtung parallel zur Nadelachse des ursprünglichen Hydroxidkristalls liegt. Unter Atmosphärendruck entstandene Produkte sind völlig unorientiert. Elektronenbeugung und Röntgenogramm weisen hier schärfere Reflexe auf als im ersten Fall (Fig. 6).

β -Zn(OH)₂ dagegen geht sowohl im Vakuum als auch unter Atmosphärendruck *topochemisch unorientiert* in ZnO über; hier geht mithin die vom Ausgangsprodukt her stammende Orientierung der ZnO-Kristallite während der Zersetzungsreaktion *unabhängig vom Gasdruck* verloren. Es ist anzunehmen, dass die Struktur des β -Zn(OH)₂ sich (im Gegensatz zu den Strukturen von γ - und ϵ -Zn(OH)₂) stark vom Wurtzittyp unterscheidet und deswegen nur unter ganz extremen Bedingungen reaktionslenkend wirkt, nämlich im Elektronenstrahl. Auch die Textur des aus β -Zn(OH)₂ im Elektronenstrahl entstehenden ZnO, die stark von derjenigen von ZnO aus γ -Zn(OH)₂ abweicht, deutet auf erhebliche Strukturunterschiede der beiden Hydroxide.

Bei der *topochemisch orientierten* Umwandlung, wie sie γ -Zn(OH)₂ im Vakuum zeigt, findet keine Umordnung statt, und es entstehen viele kleine, in einer vom Ausgangsprodukt her stammenden Vorzugsrichtung angeordnete Kristallite. Bei der *topochemisch unorientierten* Umwandlung des γ -Zn(OH)₂ bei Atmosphärendruck bilden sich dagegen grössere ZnO-Kristallite, die im Gefolge eines Ordnungsprozesses ihre Orientierung verloren haben. Die Zersetzung ist nicht strukturreu.

δ -Zinkhydroxid verhält sich ähnlich wie β -Zn(OH)₂; lässt man die Reaktion langsam genug ablaufen, so ist ihr noch die Umwandlung



vorgelagert. Nur bei rascher Zersetzung von δ -Zinkhydroxid unterscheidet sich das Endprodukt morphologisch von dem aus β -Zn(OH)₂ erhaltenen; es ist jedoch ebenso wenig orientiert wie dieses und weist ungefähr dieselbe Kristallitgrösse auf.

7. *Kristallitgrösse und Restwassergehalt.* Die elektronenmikroskopischen Bilder vor allem des bei niederen Temperaturen aus Zinkhydroxiden entstehenden ZnO legen den Schluss nahe, die sichtbaren Partikel seien aus Primärteilchen (Kristalliten) zusammengesetzt. Zur eingehenderen Untersuchung dienten die röntgenographische Kristallitgrössenbestimmung und die Messung der spezifischen Oberfläche nach B. E. T.⁴⁾

Zum Vergleich mit den indirekt ermittelten Kristallit- bzw. Teilchengrössen sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von grossem Wert. Nun zeigen sämtliche Bilder bei sachgemässer Herstellung der Präparate noch die Formen der ursprünglichen Zinkhydroxid-Kristalle, und nur bei sehr dünnen Ausgangskristallen kann man sich am Endprodukt eine Vorstellung von der wirklichen Kristallitgrösse machen. Voraussetzung ist, dass nur eine einzige Lage nebeneinander angeordneter Kristallite abgebildet wird. Da in unserem Falle fast immer Plättchen oder Nadeln von etwa 200 bis 400 Å Dicke vorlagen, ist die Voraussetzung erfüllt. Die Schätzungen sind freilich mit einem grossen Fehler behaftet, da keine statistische Grössenverteilungskurve ermittelt wurde.

⁴⁾ Die röntgenographische Kristallitgrössenbestimmung verdanken wir Dr. U. MANNWEILER; sie wurde mit einem PHILIPS-Zählrohrgoniometer ausgeführt. Die Oberflächenbestimmung verdanken wir Fr. P. STEINER.

Tabelle 4. *Kristallitgrösse und spezifische Oberfläche der Zersetzungsprodukte verschiedener Zinkhydroxide*
(Zersetzung an Luft)

Ausgangsprodukt	Zersetzungstemperatur °C	Kristallitgrössen (in Å) 1/2 h nach Einbringen in den Ofen		Spez. Oberfläche O_s (m ² /g)	Entsprechende Teilchengrösse (aus O_s) (Å)
		Elektronen- mikroskopisch	Röntgeno- graphisch		
β -Zinkhydroxid	160	200	—	48	320
	200	200	—	—	—
	300	—	—	29	540
	400	—	400	—	—
	500	—	—	15	1000
	600	1000–2000	600	—	—
	700	—	—	13	1200
	900	—	—	10	1600
	1000	2000–4000	—	—	—
γ -Zinkhydroxid	200	—	300	—	—
	400	—	340	—	—
	600	1000–2000	500	—	—
	800	2000–5000	—	—	—
	1000	5000–10000	über 3000	—	—
δ -Zinkhydroxid	200	200	250	—	—
	400	200–400	250	—	—
	500	—	320	—	—
	600	400–800	460	—	—
	800	800–2000	1000	—	—
	1000	2000–4000	3000	—	—
ϵ -Zinkhydroxid	160	—	—	ca. 16	—
	200	—	600	—	—
	300	—	—	15	1000
	400	—	600	—	—
	500	—	—	5	3200
	600	1000–4000	700–1000	—	—
	800	3000–6000	—	—	—
	1000	—	—	—	—

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Grösse der elektronenmikroskopisch sichtbaren Teilchen zumeist der aus Oberflächenmessungen erhaltenen Teilchengrösse entspricht. Nur in besonderen Fällen ist wirklich die Grösse der Primärkristallite sichtbar; immerhin darf man angesichts der Fehlerbreite der angewendeten Messverfahren sagen, dass die röntgenographisch ermittelten Kristallitdurchmesser unter gewissen Voraussetzungen (siehe oben) im Elektronenmikroskop bestätigt werden konnten. Häufiger sind aber jedenfalls Aggregate aus mehreren Kristalliten.

Thermogravimetrische Untersuchungen sowie Glühverlustbestimmungen an Zersetzungsprodukten der Zinkhydroxide ergaben, dass ein gewisser Betrag des bei der Zersetzung freiwerdenden Wassers nur langsam oder auch gar nicht abgegeben wird. Durch Vergleich mit der spezifischen Oberfläche nach B. E. T. lässt sich zeigen, dass

dieses Restwasser in monomolekularer Schicht an der Kristallitoberfläche bzw. an der Teilchenoberfläche festgehalten wird (Tabelle 5).

Tabelle 5. Wassergehalt von ZnO und Bedeckungsgrad der ZnO-Kristallite

Zersetzungstemperatur °C	Glühverlust des ZnO	O_s m ² /g	Gramm H ₂ O pro m ²	Anzahl H ₂ O-Molekeln pro m ²
160	2,7 %	33	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{19}$
300	1,1 %	27	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{19}$
500	0,59%	14	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{19}$

Die experimentell bestimmte Oberfläche, die zumeist kleiner ist als die aus der röntgenographisch ermittelten Kristallitgrösse errechnete Oberfläche, führt laut Tabelle 5 auf eine Belegung in der Grössenordnung von 10^{19} Molekeln H₂O pro Quadratmeter. Denselben Wert errechnet man bei Annahme monomolekularer Bedeckung und eines Flächenbedarfs von 11 \AA^2 pro Molekel. Diese Bedeckung bleibt, wie sich weiter aus Tabelle 5 ergibt, bis mindestens 500°C bestehen. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der Restwassergehalt im experimentellen Fehler zu verschwinden und ist deshalb vorläufig nicht einwandfrei nachweisbar. Es sind Versuche auf einer CAHN-Mikroelektrowaage geplant, um auch diesen Temperaturbereich noch zu untersuchen.

Versuche mit diesem Instrument bei Temperaturen bis 200°C ⁵⁾ ergaben, dass ziemlich genau die Hälfte des bei Atmosphärendruck und 200°C zurückbleibenden Wassers bei 10^{-3} Torr und 200°C aus dem ZnO entfernt werden kann und sich erneut

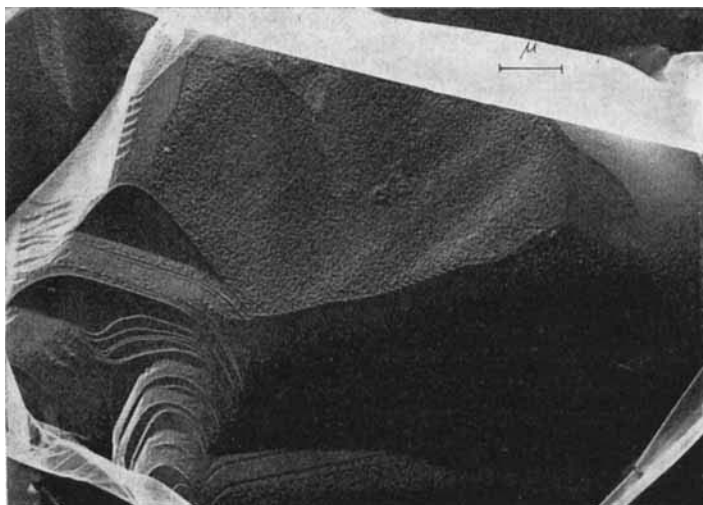


Fig. 7. Zinkoxid aus $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$, mehrere Tage bei 1000°C geglüht
Elektronenmikroskopische Aufnahme eines beschatteten Kohleüllabdruckes,
Vergrösserung in der Wiedergabe 8000

⁵⁾ Die Versuche auf der CAHN-Elektrowaage verdanken wir Dr. U. MANNWEILER und Dr. M. WAMPETICH.

reversibel adsorbieren lässt. Das unter diesen Bedingungen nicht entfernbare Restwasser dürfte chemisorbiert sein, während der reversibel adsorbierte Anteil vermutlich rein physikalisch an den ZnO-Kristalliten haftet.

8. *Sinterprozesse.* Es lässt sich elektronenmikroskopisch zeigen [15], dass sich die Zersetzungsprodukte der verschiedenen Zinkhydroxide bei höheren Temperaturen unterschiedlich weiterverändern. Beim ZnO aus γ -Zn(OH)₂ verschwindet die Nadelform der Ausgangskristalle bei Temperaturen um 800°C innert Minuten bis Stunden, und das Produkt sintert rasch zu kugeligen Gebilden zusammen. Bei mehrtägigem Glühen bei 1000°C entwickeln sich kristallographische Flächen mit Wachstumsstufen. Dasselbe kann an ZnO aus ε -Zn(OH)₂ festgestellt werden (Fig. 7). Aus β - und δ -Zinkhydroxid entstandenes ZnO neigt weniger zum Sintern.

Das Kristallitwachstum beginnt wohl in submikroskopischen Bereichen, bevor sich morphologische Veränderungen bemerkbar machen. In der Tat haben röntgenographische Kristallitgrößen-Bestimmungen gezeigt, dass die von uns aus γ - und ε -Zn(OH)₂ erhaltenen Zinkoxide schon bei bemerkenswert niedriger Temperatur sintern (Tabellen 6 und 7).

Tabelle 6. *Kristallitwachstum an ZnO aus γ -Zn(OH)₂*

Temp. °C	Erhitzungsdauer		
	1/2 h	3 h	24 h
200	300 Å	300 Å	300 Å
400	340 Å	450 Å	490 Å
600	500 Å	700 Å	1200 Å
800	600 Å	3000 Å	—
1000	3000 Å	—	—

Tabelle 7. *Kristallitwachstum an ZnO aus ε -Zn(OH)₂*

Temp. °C	Erhitzungsdauer		
	1/2 h	3 h	24 h
160–200	700 Å	600 Å	700 Å
400	600 Å	600 Å	600 Å
600	700 Å	750 Å	2400 Å
800	1300 Å	2700 Å	5000 Å

Angesichts der kleinen Zahl von Messwerten können die Abweichungen der Werte der Tab. 6 und 7 gegenüber denjenigen der Tab. 4 vernachlässigt werden; röntgenographisch bestimmte Kristallitgrößen sind ohnehin nicht als absolute Zahlen zu

Tabelle 8. *Kristallitwachstum an ZnO aus β -Zn(OH)₂*

Temp. °C	Erhitzungsdauer		
	1/2 h	3 h	24 h
160–200	300 Å	300 Å	400 Å
400	400 Å	400 Å	500 Å
600	500 Å	600 Å	500 Å
800	400 Å	—	ca. 800 Å
1000	600 Å	1500 Å	1500 Å

betrachten. Immerhin darf man die in den Tab. 6 und 7 zusammengestellten Werte mit den von uns unter völlig gleichen Bedingungen ermittelten Zahlen von ZnO aus β -Zn(OH)₂ vergleichen (Tab. 8).

Die Sinterung des ZnO beruht bis 600°C auf Diffusion und oberhalb 600°C in zunehmendem Masse auf thermischer Dissoziation in Zn und O₂ und anschliessender Rekombination (vgl. [16]). Da in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Befunden die aus plättchenförmigen Zinkhydroxiden entstandenen Zinkoxide signifikant langsamer sintern als die andern, muss es sich um einen Einfluss der Struktur des Ausgangsprodukts auf die Korngrenzendiffusion handeln: Aus einer Schichtstruktur gebildetes ZnO sintert langsamer als aus einer Ketten- oder Raumgitterstruktur; oder aber: je näher verwandt die Ausgangsstruktur mit dem Wurtzittyp ist, um so rascher sintert das daraus entstandene ZnO.

Die Verfolgung des Kristallitwachstums in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche ergab gleichlautende Ergebnisse.

Verdankungen. Die Autoren sind Herrn PORTMANN, FrI. ETTINGER und Herrn FAHRER für zahlreiche Hilfeleistungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. P. M. DE WOLFF (Delft) danken sie für Ratschläge bei Indizierproblemen.

SUMMARY

The unit cell dimensions of β -, γ - and δ zinc hydroxide have been determined from X-ray powder data by a numerical method; two cell dimensions for each modification have been confirmed by electron diffraction of small single crystals. δ -Zn(OH)₂ · 1/2 H₂O is transformed topotactically into β -Zn(OH)₂ by dehydration.

The decomposition of the unstable crystalline zinc hydroxides leads to a series of the same crystal structure but which differ in texture and particle size. The main factors influencing the decomposition are: presence or absence of the electron beam, gas pressure, crystal structure of the original hydroxide, and temperature. In the electron microscope all modifications decompose to give highly oriented crystallites of ZnO. With heat only, β -Zn(OH)₂ decomposes always into unoriented zinc oxide, whereas γ -Zn(OH)₂ yields highly oriented small crystallites when heated *in vacuo* but unoriented larger crystallites under atmospheric pressure.

All decomposition products contain water; B.E.T. surface measurements and thermogravimetric investigations agree approximately with monomolecular adsorption on the crystallites of ZnO.

From about 600°C upwards these zinc oxides begin to alter continuously. The influence of the crystal structure of the original hydroxide on the sintering rate is remarkable.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. FEITKNECHT, *Helv.* **73**, 314 (1930).
- [2] R. B. COREY & R. W. G. WYCKOFF, *Z. Krist.* **85**, 8 (1933).
- [3] H. G. SCHNERING, *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 170 (1964).
- [4] H. G. DIETRICH & J. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 1419 (1927).
- [5] P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* **7**, 207 (1948).
- [6] C. RUNGE, *Physikal. Z.* **78**, 509 (1917).

- [7] P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* **10**, 590 (1957).
 [8] C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. physik. Chem. [N. F.]* **34**, 293 (1962).
 [9] D. M. ROY & F. A. MUMPTON, *Econ. Geol.* **51**, 440 (1956).
 [10] W. LOTMAR & W. FEITKNECHT, *Z. Krist. [A]* **93**, 368 (1936); s. auch W. FEITKNECHT, *Helv.* **27**, 766 (1938).
 [11] J. SILVERMAN, *Diss.*, Bern 1956; W. NOWACKI & J. SILVERMAN, *Z. Krist.* **115**, 21 (1961).
 [12] Y. IITAKA, H. R. OSWALD & S. LOCCHI, *Acta cryst.* **15**, 559 (1962).
 [13] S. GHOSE, *Acta cryst.* **17**, 1051 (1964).
 [14] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 982 (1964).
 [15] R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Journ. Microscopie* **4**, 711 (1965).
 [16] H. MAGDANZ & I. HERING, *Farbe und Lack* **70**, 603 (1964); D. F. ANTHROP & A. W. SEARCY, *J. physic. Chemistry* **68**, 2335 (1964); L. F. NORRIS & G. PARRAVANO, *J. Amer. ceram. Soc.* **46**, 449 (1963).

238. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Volumen de mélange des *n*-Alcanes

par J. Fernandez-Garcia, F. Stoekli et Ch. G. Boissonnas

(14 VII 66)

Au cours d'une recherche sur l'énergie de mélange des alcanes [1], nous avons été amenés à effectuer des mesures de la contraction qui accompagne la formation d'un mélange à partir des alcanes purs.

Pour ceci nous avons utilisé un dispositif très voisin de celui que nous avons décrit pour mesurer les enthalpies de mélange [2].

Le calorimètre est alors remplacé par le dispositif représenté sur la figure. Il est fait de verre pyrex et comprend un corps central et deux branches latérales.

Les résultats des mesures à 20°C sont donnés dans le tableau 1.

Dans l'appareil préalablement rempli de mercure, on introduit une quantité connue de substance pure dégazéifiée (0,3 à 3 g) dans chacune des deux branches, au moyen d'une seringue pour injections munie d'une aiguille incurvée. Le mercure occupe une partie du capillaire portant l'échelle graduée.

L'appareil est placé dans le thermostat. On note la position du mercure dans le capillaire, puis on mélange les deux liquides par renversement répété. De la différence des niveaux obtenus dans les conditions d'équilibre thermique on déduit le «volume de formation» d'une mole de solution à partir des composants purs.

Pour l'un des systèmes étudiés, hexane (II)-hexadécane (I) à 20°C (ces mesures ont été effectuées dans notre laboratoire par P. A. KUENZI), le volume de formation d'une mole de solution est donné par

$$\Delta V = -x_1 x_2 [2,06 + 0,225 (x_{II} - x_I)] \text{ ml/mole}, \quad (1)$$

les coefficients étant obtenus à partir de 10 mesures dont voici un exemple. Pour le mélange de 1,4444 g de I et de 0,4900 g de II, la contraction est de $6,01 \pm 0,01 \text{ mm}^3$. La solution, de fraction molaire $x_{II} = 0,529$, contenait ainsi $12,07 \times 10^{-3}$ moles du mélange et le volume de mélange était de $6,01/12,07 = 0,498 \text{ ml/mole}$.

