

Hydroxidecarbonate von Magnesium und Zink

(Präparative Homogenfällung durch Komplexacidolyse,
5. Mitt.¹)

Von

E. Hayek und **H. Gleispach**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. Mai 1966)

Nach der Methode der Homogenfällung durch Komplexacidolyse wurden $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ und $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ formelgerecht und röntgenographisch gut kristallin dargestellt. Während das erstere Präparat, so gewonnen, dem Mineral Hydromagnesit sofort entspricht, wird das letztere dem Mineral Hydrozinkit erst durch Altern bei 100° unter der Mutterlauge völlig analog.

The compounds $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4 H_2O$ and $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ with exact stoichiometric composition were prepared by the method of homogeneous precipitation and complex-acidolysis. They were obtained in a well crystalline state, as shown by their X-ray powder diagrams. While the first of these preparations corresponds to hydromagnesite, the latter needs ageing at 100° in the mother liquor to become completely analogous to the mineral hydrozinkite.

Die Herstellung von kristallinen Hydroxidecarbonaten gehört zu den schwierigeren Synthesen, weil sich die Anwendung höherer Temperaturen durch die bald beginnende thermische Zersetzung verbietet und ein Umkristallisieren der durch Fällung zunächst oft amorph anfallenden Produkte nicht nur wegen der Schwerlöslichkeit, sondern infolge der beim Erhitzen in Wasser pH-abhängig eintretenden CO_2 -Abspaltung meist unmöglich ist. Am Beispiel der Darstellung von $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4 H_2O$ (Mineral Hydromagnesit) und $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (Mineral Hydrozinkit) können wir zeigen, daß die Methode der Homogenfällung durch

¹ 4. Mitt.: E. Hayek und P. Inama, *Mh. Chem.* **96**, 85 (1965).

Komplexacidolyse auch hier einfach und erfolgreich anwendbar ist und in ersterem Falle Präparate liefert, welche besser kristallin sind als die durch Fällung synthetisierten. Im zweiten Falle ergibt sich erst nach einer Behandlung im Einschlußrohr erstmalig ein Präparat, welches mit dem Mineral Hydrozinkit nicht nur der Zusammensetzung, sondern auch dem Röntgenogramm nach identisch ist.

Die ältere Literatur über Versuche zur Darstellung reiner Hydroxidcarbonate des Magnesiums ist von *Menzel* und *Brückner*² ausführlich diskutiert worden. Entgegen der öfter vertretenen Formulierung $\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{aq}$ ^{3, 4, 5} vertreten diese Autoren die oben gegebene Zusammensetzung, bzw. $5 \text{MgO} \cdot 4 \text{CO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welche bis 150° stabil ist. Ihre Pulverdiagramme beweisen durch breite Linien unvollkommen kristallinen Aufbau. Die dort gegebene und oft zitierte Komplexformel entspricht nicht den heutigen Anschauungen, eine Strukturbestimmung scheint aber noch nicht vorzuliegen.

Die Formel mit 5 Mg vertritt für das Mineral auch *Fenoglio*⁶. *Kazakov*⁷ erhielt eine Verbindung gleicher Zusammensetzung beim Durchleiten von Luft durch eine Aufschlammung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *Baron*⁸ dieselbe unter hydrothermalen Bedingungen aus $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ebenso *Walter-Levy*⁹ durch Zersetzung von $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei 200° im geschlossenen Rohr. Die Frage des Wassergehaltes scheint nicht eindeutig geklärt.

Der Entzug von Ammoniak aus einer carbonathaltigen Magnesiumkomplexlösung geeigneter Zusammensetzung ergibt bei Rückflußkochen, noch besser im Rotationsverdampfer bei 90°, ein Präparat, welches eindeutig der Zusammensetzung $5 \text{Mg} : 4 \text{CO}_2$ entspricht. Das Röntgenogramm (Tab. 1) ist identisch und etwa gleich scharf wie Hydrozinkitproben einiger Vorkommen (z. B. Lojane, Mazedonien), während andere sich davon unterscheiden (z. B. Alameda, Kalifornien). Nach Trocknung bei 150° konnte in bezug auf den Wassergehalt die Formel von *Menzel* und *Brückner* im wesentlichen bestätigt werden, obwohl ein gewisser Wasserverlust, allerdings von nur 3%, gegenüber der Formel $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ eintritt.

Durch Entfernung des NH_3 aus einer Magnesiumtartratkomplexlösung bei 60° wird das gut kristallisierte Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ erhalten. Wird der NH_3 -Entzug aus einer Acetylaceton-Komplexlösung unter ständigem Durchleiten von CO_2 bei Siedetemperatur durchgeführt,

² H. Menzel und A. Brückner, Z. Elektrochem. **36**, 86 (1935).

³ G. R. Levi, Giorn. Chim. Ind. Appl. **7**, 697 (1925).

⁴ Dana, System of Mineralogy II. 271 ff. (7. Aufl. 1960).

⁵ J. Murdoch, Amer. Min. **39**, 24 (1954), ASTM-Kartei 8—197.

⁶ M. Fenoglio, Atti Accad. Lincei, Rend. **34**, 219 (1936).

⁷ A. V. Kazakov, M. M. Tikhomirova und V. I. Plotnikova, Trudy inst. geol. Nauk No. 152, Geol. Ser. No. 64, 13 (1957), Chem. Abstr. **52**, 2669.

⁸ G. Baron und J. Wyart, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **247**, 485 (1958).

⁹ L. Walter-Levy, Ann. Chim. [11] **7**, 153 (1937).

so erhält man das $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, welches auch röntgenographisch mit dem Nesquehonit identisch ist.

Tabelle 1. δ -Werte und relative Intensitäten der wichtigsten Röntgeninterferenzen von Magnesiumhydroxidcarbonaten

<i>hkl</i>	synthet. Produkt	Mineral Lojane	Mineral Alameda
200	9,5	35	9,5
210	13,7	35	13,7
111	15,2	90	15,2
002	21,2	30	21,1
321	26,8	10	26,8
222	30,7	40	30,7
800	39,2	10	39,2

Von den vielen beschriebenen basischen Zinkcarbonaten hat schon *Kraut*¹⁰ die Verbindung $5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als die einzige definierte bezeichnet und *Mikusch*¹¹ hat diese Zusammensetzung durch Phasenuntersuchungen bestätigt. Dieselbe Formel zeigt, mit Schwankungen, das Mineral Hydrozinkit¹². Von einem technischen Produkt etwa gleicher Zusammensetzung hat *Feitknecht*¹³ eine Röntgenpulveraufnahme veröffentlicht. Ein indiziertes Pulverdiagramm des Hydrozinkits stammt von *Sabina* und *Traill*¹⁴. Eine völlige Strukturauflklärung des Minerals gab *Ghose*¹⁵, welcher die Formel $5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ zugrunde legt und eine monokline Struktur mit zwei Formeleinheiten pro Zelle aufzeigt. *Ghose* weist auf die Veränderlichkeit des OH:CO₃-Verhältnisses in natürlichen und synthetischen Produkten hin. *Jambor*¹⁶ bringt Pulverdiagramme von synthetischen Produkten, welche aber mit keinem gut kristallinem Mineral übereinstimmen.

Kürzlich berichteten *Feitknecht* und *Oswald*¹⁷ ausführlich über natürliche und synthetische Hydroxidcarbonate des Zinks, wobei sie auch ein nach unserer Methode hergestelltes Präparat in die Untersuchungen einbeziehen konnten. Dieses lieferte gegenüber anderen synthetischen durch Fällung hergestellten Produkten das schärfste Röntgendiagramm, eine dort abgebildete elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Plättchenaggregate, die bei der Präparation in Bruchstücke zerfallen, vereinzelt auch sechseckige Formen in der Größe von ca. 0,2 μ . Die Autoren stellen auch fest, daß in $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ Carbonat zum Teil durch Hydroxid

¹⁰ K. Kraut, Z. Anorg. Allgem. Chem. **13**, 12 (1897).

¹¹ E. Mikusch, Z. Anorg. Allgem. Chem. **56**, 371 (1908).

¹² Dana, l. c.⁴, S. 247 ff.

¹³ W. Feitknecht, Helv. chim. acta **16**, (1933) 429.

¹⁴ A. P. Sabina und R. J. Traill, Geol. Surv. Canada Paper 60—4, 51 (1960), ASTM-Kartei 14—256.

¹⁵ S. Ghose, Acta Cryst. **17**, 1051 (1964).

¹⁶ J. L. Jambor, Canad. Mineralogist **8**, 92 (1964).

¹⁷ W. Feitknecht und H. R. Oswald, Helv. Chim. Acta **49**, 334 (1966).

ersetzt werden kann, wodurch Änderungen der Gitterkonstanten und Fehlordnung eintreten kann. Unser Präparat, welches durch Auflösen von Zinkoxid in einer Lösung von Ammoniumcarbaminat und schwaches Sieden bis zum völligen Austreiben des NH_3 erhalten wurde, zeigte ebenfalls noch solche Deformationen ($a = 13,70$ statt $13,62$ [bei Hydrozinkit], $b = 6,36$ statt $6,30$, $c = 5,37$ statt $5,42$).

Tabelle 2. δ -Werte und relative Intensitäten der wichtigsten Röntgeninterferenzen von Zinkhydroxidcarbonaten

hkl	synthet. Prod., ungealtert		Mineral Chihuahua		synthet. Prod., gealtert	
200	12,7	20	12,0	100	12,9	90
111	21,7	10	22,0	12	22,0	15
310	23,7	10	24,2	30	24,2	20
311	27,9	20	28,2	40	28,1	50
401	32,6	40	32,8	60	32,7	70
221	35,6	30	36,1	50	36,0	50
420	38,5	10	38,9	15	38,8	15

Durch Erhitzen unseres Fällungsproduktes in der Mutterlauge im Einschlußrohr während etwa 3 Monaten auf 100° erreichten wir eine Alterung im Sinne einer völligen Angleichung der Röntgeninterferenzen an das Mineral Hydrozinkit (Chihuahua, Mexiko); vgl. Tab. 2. Die Analyse entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Formel $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Damit scheint erstmalig eine völlige Synthese des Hydrozinkites durchgeführt.

Experimenteller Teil

Analyse

Die Kationen wurden aus dem Glührückstand berechnet, CO_2 durch Zersetzung mit HCl und Absorption bestimmt.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit dem Diffraktometer Kristalloflex IV, Cu-K α -Strahlung durchgeführt.

Darstellung von $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von 30 g Ammoncarbonat bzw. Ammoncarbaminat und 10 ml NH_3 konz. in 200 ml Wasser wird unter Rühren tropfenweise mit einer 5proz. wäßr. Lösung von MgCl_2 versetzt, wobei sie klar bleibt, und bis zur völligen Fällung im Rotationsverdampfer bei 90° unter Evakuieren erhitzt. Das Produkt wurde mit Äthanol gewaschen und bei 100° 4 Stdn., dann eine Stde. bei 150° getrocknet.

Analyse: Ber. MgO 43,2, CO_2 37,5, H_2O 19,3.

Gef. MgO 43,5, CO_2 37,8, (Differenz) H_2O 18,7.

Darstellung von $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$

8 g ZnO werden in einer Lösung von 10 g Ammoncarbonat und 20 ml konz. NH_3 in 200 ml Wasser aufgelöst, dann im Rotationsverdampfer unter schwachem Absaugen erhitzt bis zum Beginn einer Niederschlagsbildung. Nun wird zur vollständigen Fällung (ohne Vak.) 2 Tage lang auf 80° erhitzt. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Wasser und dann mit Äthanol gewaschen und 2 Tage bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. ZnO 74,2, CO_2 16,1, H_2O 9,7.

Gef. ZnO 74,0, CO_2 16,0, (Differenz) H_2O 10,0.

Das Präparat verliert beim Erhitzen ab 150° CO_2 .