

175. Über die Hydroxychloride des Magnesiums¹⁾

von W. Feitknecht und F. Held.

(11. IX. 44.)

1. Einleitung.

Vor längerer Zeit hat der eine von uns über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, die Vorgänge beim Erhärten von Magnesia- oder Sorelzement aufzuklären²⁾. Später wurde durch röntgenographische Aufnahmen gezeigt, dass Hydroxychloride mit bestimmtem Gitter auftreten³⁾. Bei der Bedeutung, die dem Magnesia-zement zukommt, sind seither einige weitere Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Problem befassen, so von *Bury* und *Davies*⁴⁾, *Lukens*⁵⁾ und *Chassevent*⁶⁾, ohne dass sich durch sie eine befriedigende und widerspruchslöse Deutung der Chemie der Hydroxychloride des Magnesiums ergeben würde⁷⁾.

Es schien uns deshalb von Interesse, die bei der Bearbeitung der Hydroxysalze anderer zweiwertiger Metalle gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse⁸⁾ auch auf die Hydroxychloride des Magnesiums zu übertragen. Wir haben deshalb deren Untersuchung von neuem aufgenommen, vor allem auch mit dem Ziel, ihre Konstitution aufzuklären und Beziehungen zu den übrigen Hydroxysalzen aufzufinden.

2. Die Bildung der Magnesiumhydroxychloride in wässriger Lösung.

Zur Herstellung der Hydroxychloride wurde Magnesiumoxyd in Lösungen von Magnesiumchlorid folgender Konzentration umgesetzt: 4-m., 2,5-m., 2-m. und 1,5-m. Das Magnesiumoxyd wurde durch Glühen von „Magnesia carbonica pulvis“ erhalten, wobei die Glühtemperatur teils 600°, teils 1000° betrug. Es wurden Mengen von 0,5 g in 50 cm³ Lösung umgesetzt.

Das Isolieren der Hydroxychloride des Magnesiums bereitet grössere Schwierigkeiten, da sie durch Wasser zersetzt werden. Auch vollkommen wasserfreier Alkohol löst das Magnesiumchlorid langsam aus den Hydroxychloriden. Durch besondere Vorversuche wurde aber festgestellt, dass die Umsetzung so langsam erfolgt, dass ohne Bedenken mit Alkohol ausgewaschen werden kann.

¹⁾ 25. Mitteilung über Hydroxysalze 2-wertiger Metalle.

²⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **9**, 1018 (1926), **10**, 140 (1927).

³⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **13**, 1380 (1930).

⁴⁾ *Soc.* **1932**, 2008.

⁵⁾ *Am. Soc.* **54**, 2572 (1932).

⁶⁾ *Chim. et Ind.* **30**, 152 I [1024] (1933).

⁷⁾ Vgl. auch *Gmelin*, 8. Aufl., Nr. 27 B, S. 144.

⁸⁾ Vgl. die Arbeiten über Hydroxysalze von *Feitknecht* und Mitarbeitern in dieser Zeitschrift.

Für die Isolierung und Reinigung der Bodenkörper erwies sich die Filtriereinrichtung von *Kapsenberg*¹⁾ als sehr geeignet, da sie ein gleichmässiges und leicht kontrollierbares Auswaschen gewährleistet. Bei der ganzen Operation wurde Kohlendioxyd vollkommen ferngehalten.

Die Niederschläge wurden in einem Vakuumexsikkator über festem Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Magnesiumgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Erhitzen auf 500° und Wägen des Magnesiumsulfates, der Chlorgehalt nach *Volhard* ermittelt. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Metalix-Apparat hergestellt mit reiner Kupfer K α -Strahlung. Die Aufnahmen waren wesentlich besser als die früher mitgeteilten.

Die äusseren Erscheinungen bei der Umsetzung entsprechen ungefähr den früher geschilderten mit einigen, dem etwas anderen Mischungsverhältnis entsprechenden zeitlichen Verschiebungen. Bei Verwendung von aktivem, nur bei 600° geglühtem Oxyd hatte das erste Umsetzungsprodukt die äussere Form des Ausgangsmaterials und liess mikroskopisch keine krystallinen Anteile erkennen. Dies trifft auch für 4-m. Lösung zu, obschon sich hierin das Oxyd bis auf eine geringe Menge inaktiver Anteile auflöste. Diese ungelösten Reste, die noch das Gerüst der ursprünglichen Oxydkörner bilden, wirken offenbar als Keime für die Ausscheidung des Hydroxychlorids.

Nach einiger Zeit, bei 4-m. Lösung nach ungefähr 2 Tagen, in den verdünnteren Lösungen entsprechend später, begann sich der Bodenkörper in kleine Nadelchen umzuwandeln, die z. T. zu dichten Büscheln aggregiert waren. Bei längerem Lagern unter der Chloridlösung wandelten sich die Büschel kleiner Nadelchen langsam in einzelne oder nur lose aggregierte bis zu 0,25 mm lange Nadeln um. Diese Umkrystallisation wurde in 2,5-m. Lösung etwas näher verfolgt, sie dauerte unter diesen Bedingungen etwa 5 Monate. In 1,5-m. Lösung entstand, wie bei den früheren Versuchen bei Verwendung von aktivem Oxyd, Hydroxyd und nicht Hydroxysalz.

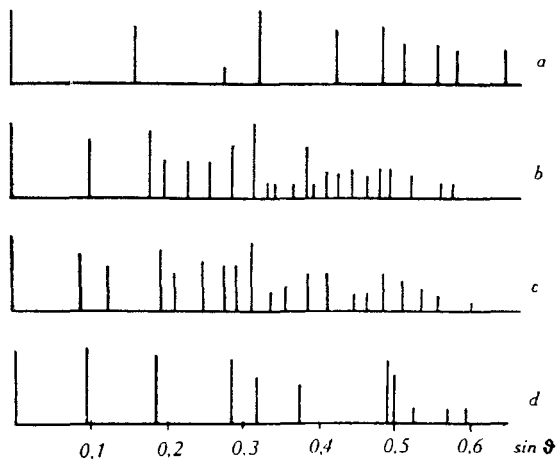


Fig. 1.

Röntgendiagramme von:

- a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b) 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 1 MgCl_2 , 7 H_2O (Hydroxychlorid III) c) 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 1 MgCl_2 , 7 H_2O (Hydroxychlorid II) d) 4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 1 AlOOH .

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass zwei verschiedene wohldefinierte Krystallarten auftreten. Da die

¹⁾ Chem. Weekb. 34, 403 (1937), Hersteller *Schott & Gen.*, Jena.

ersten Niederschläge erst nach einem Tag isoliert wurden, wurden die in der früheren Arbeit beobachteten hydroxydreichen und sehr instabilen Verbindungen nicht festgestellt¹⁾; es wurde ihnen auch keine weitere Beachtung geschenkt. Die beiden Diagramme sind neben demjenigen von Magnesiumhydroxyd in Fig. 1 wiedergegeben.

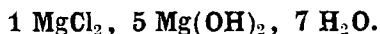
Eine Auswahl der wesentlichen Ergebnisse ist in der Tabelle 1 zusammengestellt, in ihr sind auch die Ergebnisse der Analysen, soweit sie vorliegen, angeführt.

Tabelle 1.
Krystallart und Zusammensetzung einiger Hydroxychloride.

Vers. Nr.	Konz. der Lsg. in Mol/l	Dauer der Alterung in Tagen	Glühtemp. des Oxyds	Krystallart	Zusammensetzung auf 1 MgCl ₂	
					Mg(OH) ₂	H ₂ O
1a	4-m.	1	600°	III	4,94	7,60
2b	4-m.	2	600°	III u. II	4,03	7,54
1b	4-m.	3	600°	II sehr w. III	3,22	7,33
1c	4-m.	8	600°	II	3,08	7,18
5a	2,5-m.	150	600°	II	3,01	7,15
3b	2-m.	3	600°	III	5,05	7,49
3c	2-m.	10	600°	II	3,01	7,16
4a	2-m.	10	1000°	III	5,39	7,11
4b	2-m.	16	1000°	III u. II	4,09	7,75
4c	2-m.	20	1000°	II wenig III	3,28	7,88
6b	1,5-m.	20	1000°	III	5,10	7,21
6d	1,5-m.	30	1000°	III	—	—
6e	1,5-m.	60	1000°	II	—	—
6c	1,5-m.	180	1000°	II	3,07	6,77

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich bei allen Konzentrationen zwischen 4- und 1,5-m. als erstes Produkt bei der Umsetzung von Magnesiumoxyd, aktivem wie inaktivem, in Magnesiumchloridlösung eine wohldefinierte Verbindung bildet, bei der 5 Mg(OH)₂ auf 1 MgCl₂ kommen. (Versuche 1a, 3b, 6b). Wo der Oxydgehalt grösser ist, wie bei 4a, ist dies wohl auf eine kleine Beimengung von röntgenographisch nicht mehr nachweisbarem Oxyd zurückzuführen. Wir bezeichnen diese Verbindung als Hydroxychlorid III; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Lukens*²⁾ aus übersättigter Lösung als erstes Ausscheidungsprodukt erhaltenen.

Der Wassergehalt ist stets etwas höher als 7 Formelgewichte auf 1 MgCl₂, 5 Mg(OH)₂. Auf die Schwierigkeit der Ermittlung des Wassergehaltes hat *Lukens* hingewiesen. Aus später mitgeteilten Gründen schreiben wir als Idealformel für diese Verbindung



¹⁾ *Feitknecht*, Helv. 13, 1380 (1930).

²⁾ l. c.

Bei rascher Bildung unter der keimfördernden Wirkung von Oxyd ist diese Verbindung so fein krystallin, dass mikroskopisch keine Krystalle erkannt werden können. Bei langsamerer Ausscheidung bildet sie sehr dünne lange Nadelchen.

Beim Lagern unter der Mutterlauge wandelt sich Hydroxychlorid III in eine neue Verbindung um, die wir als Hydroxychlorid II bezeichnen wollen. Bei diesem kommen in Übereinstimmung mit allen früheren Untersuchungen 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf 1 MgCl_2 . Diese Verbindung ist nach *Bury* und *Davies*¹⁾ bis zu einer Konzentration von 1,25-m. stabil.

Für den Wassergehalt werden von den verschiedenen Forschern nicht gleiche Werte angegeben, nämlich, nach Abzug des Hydroxylwassers, 7 von *Maeda* und *Yamone*²⁾, 8 von *Bury* und *Davies* und 9 von *Robinson* und *Waggaman*³⁾. Aus unseren Versuchen geht einwandfrei hervor, dass die Verbindung der Formel 1 MgCl_2 , 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 7 H_2O das in Fig. 1 mitgeteilte Röntgendiagramm gibt.

Die Umwandlung von III in II ist mikroskopisch daran zu erkennen, dass eine Umkrystallisation zu grösseren Krystallnadeln eintritt. Präparate mit einer zwischen 5 und 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ liegenden Zusammensetzung geben Röntgendiagramme mit den intensivsten Linien beider Krystallarten, sind also zweifellos physikalische Mischungen beider.

Es ist interessant, dass die Bildung von II erst einsetzt, wenn sich III vollständig ausgeschieden hat. Sie beginnt deshalb in gleichkonzentrierter Lösung bei Verwendung von inaktivem Oxyd erst zu einer Zeit, wo sie bei aktivem Oxyd schon beendet ist und geht nachher auch viel langsamer vor sich (vgl. Vers. 3b, 3c, 4a—c). Bei *Lukens* setzte nach Ausscheidung aus oxydübersättigter 2,47-m. Lösung die Umsetzung schon nach 10 Stunden ein.

Die Bildung relativ grosser Nadeln bei sehr langer Lagerung unter der Mutterlauge ist, wie Vers. 5a zeigt, auf ein Krystallwachstum von II infolge der recht beträchtlichen Löslichkeit zurückzuführen.

3. Die verschiedenen Hydratstufen der Magnesiumhydroxychloride.

Wie schon erwähnt, ist bis dahin die Frage des Krystallwassergehaltes der Magnesiumhydroxychloride noch unabgeklärt. Um zu prüfen, ob noch wasserreichere Hydrate existieren, als die von uns beim Trocknen über festem Ätznatron erhaltenen, wurde je eine Probe der beiden Verbindungen bis zur Gewichtskonstanz über einer 20-proz. Natronlauge stehen gelassen. Der Dampfdruck einer solchen Lösung beträgt bei Zimmertemperatur rund 10 mm. Beide Verbindungen nahmen etwas Wasser auf, nach Erreichen des stationären Zustandes kamen bei Hydroxychlorid II 8,2 Mole Wasser auf 1 MgCl_2 , 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und bei III 7,8 auf 1 MgCl_2 , 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Das Röntgendiagramm war in beiden Fällen unverändert. Sehr wahrscheinlich ist das zusätzlich aufgenommene Wasser nur oberflächlich adsorbiert, da die Hydroxychlorid-Kryställchen infolge der leichten Zersetzlichkeit ein besonders grosses Adsorptionsvermögen

¹⁾ l. c.

²⁾ Bl. Phys. chem. Res. Tokyo 7, 340 (1928).

³⁾ J. Phys. Chem. 13, 673 (1909).

für Wasser besitzen dürften. Der normale Krystallwassergehalt dürfte demnach für beide Hydroxychloride 7 Mole betragen.

Die Frage, ob weitere wasserärmere Hydratstufen existieren, wurde durch isobaren Abbau bei steigender Temperatur geprüft.

Je ein Präparat von II und III wurde in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bei konstanter Temperatur so lange getrocknet, bis im Laufe von 12 Stunden keine weitere Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Die Temperatur wurde von 10° zu 10° gesteigert. Neben den Proben in den Wägegläschen zur Feststellung der Gewichtsabnahme wurde Hydroxychlorid in Markröhrchen eingefüllt, in der Trockenpistole entwässert und die Veränderungen röntgenographisch verfolgt. Ausgangsmaterial war bei beiden Hydroxychloriden ein Präparat mit möglichst genauer stöchiometrischer Zusammensetzung. In den Figuren 2 und 4 ist die Gewichtsabnahme berechnet auf Mole Wasser auf 1 Formelgewicht Hydroxychlorid graphisch wiedergegeben.

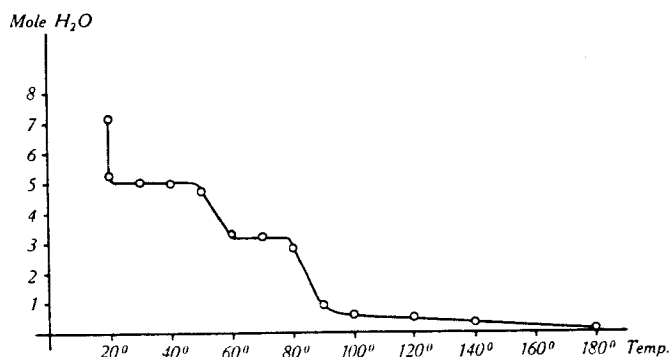


Fig. 2.

Isobare Entwässerung von 3 Mg(OH)_2 , 1 MgCl_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$.

Hydroxychlorid II zeigt folgendes Verhalten beim Entwässern (Fig. 2). Schon bei 20° werden über Phosphorpentoxyd rund 2 der 7 Mole Krystallwasser ziemlich rasch abgegeben. Die Hydratstufe mit 5 Molen Wasser ist beständig bis 50° , bei 60° werden 2 weitere Mole abgegeben. Die Hydratstufe mit 3 Molen Wasser ist bis 80° beständig. Bei noch höherer Temperatur findet eine weitere Wasserabgabe statt, allerdings das letzte halbe Mol, wie das häufig der Fall ist, erst bei beträchtlich erhöhter Temperatur.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind mit dem Verlauf der Wasserabgabe vollkommen in Übereinstimmung. Jede Hydratstufe gibt ein charakteristisches Röntgenogramm. Sie sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Der Übergang einer höheren in die nächst niedrigere Hydratstufe erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Dies gilt auch für die Abgabe der letzten 3 Mole Hydratwasser. Ein bei 90° entwässertes Präparat zeigte deutlich die Linien des 3-Hydrats und diejenigen des hydratwasserfreien Hydroxychlorids. Die nicht streng stufenweise Abgabe dieser drei letzten Wassermoleküle ist demnach auf eine gehemmte Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen.

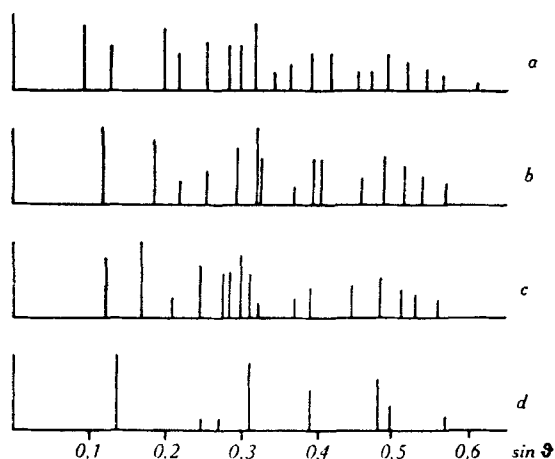


Fig. 3.

Röntgendiagramme von:

- a) 3 Mg(OH)_2 , 1 MgCl_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$; b) dasselbe mit $5 \text{ H}_2\text{O}$; c) dasselbe mit $3 \text{ H}_2\text{O}$;
d) dasselbe wasserfrei.

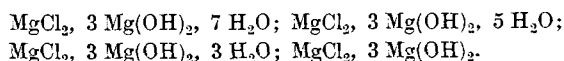
Zur Überprüfung dieser Ergebnisse, vor allem auch zur Feststellung, ob eventuell Chlorwasserstoff abgegeben wird, wurden Präparate der verschiedenen Hydratstufen durch Entwässern bei entsprechender Temperatur hergestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid II.

Entwässerungs- Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 MgCl_2 kommen	
	Mg(OH)_2	H_2O
30°	2,98	5,15
65°	3,16	3,4
180°	3,04	0,15

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, dass folgende vier Hydratstufen existieren:



Schliesslich wurde auch die Frage der Wiederaufnahme von Wasser geprüft.

Ein vollständig entwässertes Präparat wurde über 20-proz. Natronlauge stehen gelassen, wobei rasch Wasser aufgenommen wurde und zwar rund 17 Mole auf 1 MgCl_2 . 3 Mg(OH)_2 , davon wurden allerdings beim Trocknen über festem Ätznatron wieder 10 abgegeben. Diese Präparate zeigten das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid III, erst nach 4-monatiger Lagerung war es wieder in II übergegangen. Wie bei der Umsetzung in wässriger Lösung bildet sich also zuerst die hydroxyreichere Verbindung neben nicht gebundenem Chlorid. Dies und der hohe Dispersitätsgrad ist verantwortlich dafür, dass eine beträchtliche Menge Wasser adsorbiert wird.

Hydroxychlorid III ergab die Entwässerungskurve von Fig. 4. Auch hier treten zwei Hydratstufen und hydratwasserfreies Hydroxysalz auf. Die verschiedenen Hydrate sind aber weniger beständig und haben ein engeres Existenzgebiet.

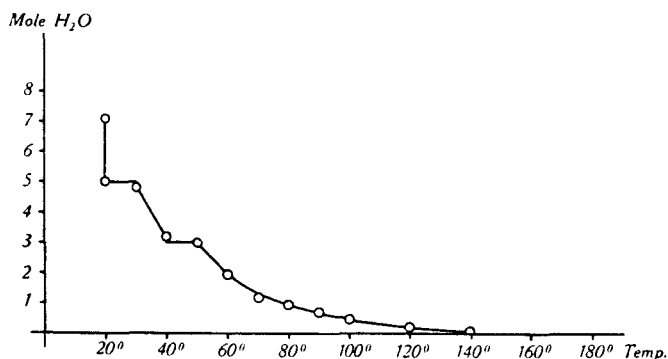


Fig. 4.

Isobare Entwässerung von 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 1 MgCl_2 , 7 H_2O .

Die einzelnen Hydratstufen wurden ebenfalls durch geeignete Entwässerung dargestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

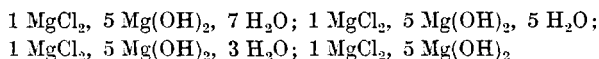
Tabelle 3.

Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid III.

Entwässerungs- Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 MgCl_2 kommen	
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	H_2O
30°	5,03	5,07
50°	5,14	2,95
180°	5,09	0,22

Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass jeder Hydratstufe ein charakteristisches Gitter zukommt. Der Übergang der einen in die andere erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Es ist auffallend, dass bei Präparaten, die aus einer Mischung von 3-Hydrat und hydratwasserfreiem Hydroxychlorid bestanden, die Linien des letzteren sehr stark verbreitert waren. Die Diagramme sind in Fig. 5 zusammengestellt. Ein Vergleich mit Fig. 3 ergibt, dass das 3-Hydrat und das wasserfreie III das gleiche Gitter haben wie die entsprechenden Stufen von II. Die Röntgendiagramme unterscheiden sich nur durch eine geringe Linienverschiebung, und zwar sind bei II die Gitterabstände grösser.

Durch diese Versuche sind die folgenden Verbindungen einwandfrei nachgewiesen:



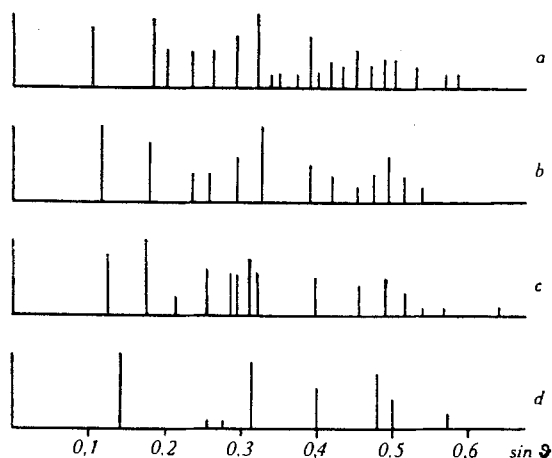


Fig. 5.

Röntgendiagramme von:

- a) 5 Mg(OH)_2 , 1 MgCl_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$; b) dasselbe mit $5 \text{ H}_2\text{O}$; c) dasselbe mit $3 \text{ H}_2\text{O}$;
d) dasselbe wasserfrei.

Das entwässerte Hydroxychlorid III nimmt wiederum sehr leicht Wasser auf und geht dabei in das 7-Hydrat über. Über 20-proz. Natronlauge wird aber ebenfalls wesentlich mehr Wasser festgehalten, nämlich rund 15 Mole auf 1 Formelgewicht, davon werden 8 Mole über festem Ätznatron wieder abgegeben, sind also nur an dem hochdispersen Material adsorbiert.

4. Herstellung von Hydroxychloriden bei erhöhter Temperatur.

a) Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass nach der Entwässerung Hydroxychlorid II und III die gleiche Krystallart, aber etwas andere Gitterdimensionen besitzen. Es liegt also eine Verbindung mit wechselnder Zusammensetzung vor, die wir als Hydroxychlorid IV bezeichnen möchten. Es war weiter zu untersuchen, ob die Zusammensetzung innerhalb der schon festgestellten Werte beliebig variieren kann, und welches die äussersten Grenzen sind.

Wir haben zu diesem Zwecke Magnesiumoxyd mit Lösungen von Chlorid in wechselnden Mengen angerührt, wie bei der Herstellung von Sorelzement. Bei den gewählten Verhältnissen trat Erhärtung ein, wobei sich, wie später noch ausführlicher gezeigt werden soll, Hydroxychlorid III bildet, eventuell überschüssiges Chlorid bleibt ungebunden.

Diese Proben wurden bei erhöhter Temperatur entwässert. Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich, dass das folgende Vorgehen am zweckmässigsten war. Die erhärteten Proben wurden in kleine Reagensgläser gegeben und während 20 Minuten in einem elektrischen Ofen auf 300° erhitzt. Längeres Erhitzen war nicht nötig, da nach dieser Zeit die Umsetzung vollzogen war. Die Proben wurden analysiert und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4, S. 1488 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei einem Mischungsverhältnis Chlorid zu Hydroxyd 1:6 ungebundenes Hydroxyd neben IV vorliegt und beim Mischungsverhältnis 1:2,25 neben IV ein weiteres Hydroxychlorid, das wir als I bezeichnen wollen.

Beim Mischungsverhältnis 1:4 ist der Abstand der Linien auf den Röntgendiagrammen zwischen denen mit den Mischungsverhältnissen 1:5 und 1:3. Demnach liegt eine Krystallart vor, bei der sich die Zusammensetzung und die Gitterdimensionen kontinuierlich ändern können.

Tabelle 4.
Bei 300° hergestellte Hydroxychloride.

Herstellungsart	Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf 1 MgCl_2	Röntgendiagramm
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 6$; 2,5-m. 6 Mon. 18°; 20' 300°	6	IV und $\text{Mg}(\text{OH})_2$
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 5$; 2,5-m. 1 Mon. 18°; 20' 300°	4,99	IV
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 4$; 3-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	4,01	IV
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	2,25	IV und I
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 1,2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	1,39	I und sehr schwach IV
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	1,21	I
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1,2 : 1$; 4-m. 8 Jahre 18°; 20' 300°	1,03	I
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 2 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	0,87	I
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 3 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20' 300°	0,60	I neben weiteren Linien

Bei einer mittleren Zusammensetzung MgCl_2 , 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tritt eine neue Krystallart mit charakteristischem Gitter auf. Das Diagramm ist in Fig. 6 wiedergegeben.

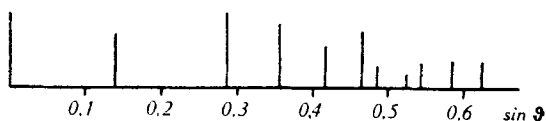


Fig. 6.
Röntgendiagramme von MgOHCl .

Diese Verbindung hat *Moldenhauer*¹⁾ vor längerer Zeit bei der Entwässerung von wasserhaltigem Magnesiumchlorid erhalten. Er hat aus Gleichgewichtsuntersuchungen geschlossen, dass die Verbindung eine konstante Zusammensetzung hat. Nach unseren Ergebnissen kann die Zusammensetzung innerhalb der Grenzen von 1 : 0,87—1,2 schwanken. In Übereinstimmung mit der Analyse sind auch die Gitterdimensionen nicht konstant (vgl. Abschnitt 5). Möglicherweise sind Präparate mit einem Über- und einem Unterschuss von Chlorid nur instabil und im Gleichgewicht nur die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung beständig.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 51, 381 (1906).

5. Struktur und Konstitution der Magnesiumhydroxychloride.

a) $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid I, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, lässt sich hexagonal indizieren (vgl. Fig. 5). Die beobachteten Indices gehorchen der Rhomboëderbedingung. Ein Vergleich mit dem Diagramm von $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ ergibt, dass die beiden Verbindungen isomorph sind¹⁾.

Nach Abschnitt 4 ist die Zusammensetzung nicht ganz konstant. Für die verschiedenen Präparate wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Gitterdimensionen erhalten.

Tabelle 5.
Gitterdimensionen von $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen			
		a	c	c/3	V
	MgCl_2	3,595	17,85	5,95	65,6
12b	I neben Chlorid .	3,36	17,3	5,78	56,5
12e	I neben IV . . .	3,36	17,3	5,78	56,5
12c	$\text{Mg}(\text{OH})_{0,93}\text{Cl}_{1,07}$.	3,41	18,0	6,0	60,5
12d	$\text{Mg}(\text{OH})_{1,02}\text{Cl}_{0,98}$.	3,33	17,1	5,70	54,7
11f	$\text{Mg}(\text{OH})_{1,10}\text{Cl}_{0,90}$.	3,36	17,2	5,74	56,1

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei den beiden Präparaten die neben $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ noch IV bzw. Chlorid physikalisch beigemischt enthalten, die Gitterdimensionen gleich sind. Bei den Präparaten 12e und 12d mit einem Über- bzw. Unterschuss an Chlorionen sind die Gitterdimensionen grösser bzw. kleiner, während Präparat 11f mit einem noch grösseren Überschuss an OH-Ionen die Dimensionen wiederum ungefähr gleich sind wie bei den beiden ersten Präparaten.

Im Anschluss an die Versuche von *Moldenhauer* möchten wir dieses Ergebnis so deuten, dass nur die einfach stöchiometrisch zusammengesetzten Krystalle stabil sind. Es ist naheliegend, ihnen die Gitterdimensionen $a = 3,36 \text{ \AA}$, $c = 17,3 \text{ \AA}$ zuzuschreiben. Unter geeigneten Bildungsbedingungen können instabile Krystalle mit einem Über- oder Unterschuss von Chlorionen entstehen, mit entsprechend anderen Gitterdimensionen (Präp. 12 c und d). Bei Präparat 11 f haben die Krystalle sehr wahrscheinlich nicht die durch die Formel angegebene, sondern eine annähernd stöchiometrische Zusammensetzung, die Beimischung von Hydroxychlorid IV ist aber zu klein, um röntgenographisch festgestellt werden zu können.

Das Volumen der hexagonalen Elementarzelle für die Präparate 12 b und c beträgt $168,4 \text{ \AA}^3$, das der rhomboëdrischen $56,12 \text{ \AA}^3$ für Präparat 12 d $163,2$ bzw. $54,41 \text{ \AA}^3$. Von diesem Präparat wurde die Dichte in Xylol bestimmt und ein Wert von $2,362$ gefunden.

¹⁾ *Feitknecht*, Helv. **19**, 831 (1936).

Daraus berechnet sich das Volumen eines Formelgewichtes zu $53,6 \text{ \AA}^3$. Die rhomboëdrische Elementarzelle enthält also ein Formelgewicht $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$.

Wie bei der Diskussion der Struktur von $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ erwähnt wurde¹⁾, sind vor allem zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Ionen im Gitter zu berücksichtigen. Bei beiden haben in der rhomboëdrischen Zelle die Mg-Ionen die Lage 000, bilden also eine hexagonale Schicht. Im einen Fall können die OH-Ionen die Lage $+(u, u, u)$, die Cl-Ionen $-(v, v, v)$ haben, d. h. die Schichten der Mg-Ionen sind auf der einen Seite von OH-, auf der andern von Cl-Ionen bedeckt. Im andern Fall sind die OH- und die Cl-Ionen statistisch über die Plätze $\pm(u, u, u)$ bzw. $\pm(v, v, v)$ verteilt.

Da die Reflexe höherer Ordnung stark abgeschwächt sind, lässt sich die Entscheidung nicht durch eine Intensitätsbetrachtung treffen. Dagegen ergibt sich aus geometrischen Gründen, dass der 2. Fall viel wahrscheinlicher ist.

Das Magnesiumchlorid hat eine analoge Struktur²⁾. Die Gitterdimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind: $a = 3,595$, $c = 17,85$ (vgl. Tab. 5). Wie man sieht, ist der Schichtenabstand $c/3$ beim Hydroxychlorid fast gleich gross, der Abstand a der Ionen in den Schichten aber beträchtlich kleiner. Aus dem Radius des Chlorions, wie aus den Dimensionen der Elementarzelle des $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, dessen Struktur von Hoard und Grenko³⁾ aufgeklärt wurde und bei dem die Hydroxyl- und Chlorionen wie bei Fall 1 angeordnet sind, ergibt sich, dass bei dieser Anordnung eine geringere Abnahme von a und eine grössere von c zu erwarten wäre.

$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ und $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ krystallisieren demnach im C 19-Typ mit statistischer Verteilung der Hydroxyl- und Chlorionen über die Anionenplätze.

b) Hydroxychlorid IV.

Wie schon erwähnt, geben MgCl_2 , $3 \text{ Mg}(\text{OH})_2$, $7 \text{ H}_2\text{O}$ und MgCl_2 , $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2$, $7 \text{ H}_2\text{O}$ beim vollständigen Entwässern die gleiche Krystallart. Ihr Röntgendiagramm zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Magnesiumhydroxyd und unterscheidet sich von diesem nur durch den geringeren Linienabstand und die geringere Intensität der Reflexe höherer Ordnung.

Die Indizierung unter Annahme der Zugehörigkeit zum hexagonalen System gelingt; es liegt eine Struktur mit C 6-Typ vor. Allerdings tritt häufig eine sehr schwache Linie auf, die nicht zugeordnet werden kann.

Es liegt demnach eine Struktur vor wie beim Nickelhydroxychlorid II, die so beschrieben werden kann, dass ein Teil der Hydroxylionen des Hydroxyds durch Chlorionen ersetzt ist. Dies macht ver-

¹⁾ Feilke, Helv. 19, 831 (1936).

²⁾ L. Pauling, Proc. Nat. Ac. 15, 709 (1929), Strukturber. 743 (1931).

³⁾ Z. Kr. 87, 110 (1934).

ständig, dass die Zusammensetzung innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken kann, und entsprechend auch die Gitterdimensionen.

Die oben erwähnte häufig auftretende, schwache nicht indizierbare Linie lässt auf eine schwache Überstruktur schliessen.

In der folgenden Tabelle 6 ist eine Zusammenstellung der beobachteten Gitterdimensionen und die dazugehörigen Zusammensetzungen gegeben.

Tabelle 6.
Gitterdimensionen von Hydroxychlorid IV.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen		
		a	c	V
11e	IV und I.	3,26	5,75	52,8
7i	$\text{Mg}(\text{OH})_{1,50}\text{Cl}_{0,50}$.	3,25	5,75	52,5
11d	$\text{Mg}(\text{OH})_{1,60}\text{Cl}_{0,40}$.	3,24	5,70	51,8
11c u. 8m	$\text{Mg}(\text{OH})_{1,67}\text{Cl}_{0,33}$.	3,21	5,62	50,2
11b	IV und $\text{Mg}(\text{OH})_2$.	3,18	5,62	49,2
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,142	4,75	40,6

Aus der Zusammenstellung folgt, dass das aus Hydroxychlorid II entstandene $\text{Mg}(\text{OH})_{1,50}\text{Cl}_{0,50}$ deutlich grössere Gitterabstände besitzt, als das aus III entstandene $\text{Mg}(\text{OH})_{1,67}\text{Cl}_{0,33}$. Präparat 11d mit einer dazwischen liegenden Zusammensetzung zeigt Gitterdimensionen die zwischen beiden stehen, immerhin deutlich näher dem ersten. Die Dimensionen von IV des Präparates 11e, das nebst dem noch I enthielt, zeigte praktisch die gleichen Dimensionen wie $\text{Mg}(\text{OH})_{1,50}\text{Cl}_{0,50}$, so dass dies die obere Grenze des Homogenitätsbereiches von IV zu sein scheint. Im Präparat 11b, in dem noch Hydroxyd enthalten war, wurden dagegen kleinere Abstände für IV gefunden als bei den Präparaten der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{OH})_{1,67}\text{Cl}_{0,33}$, so dass offenbar die untere Grenze des Homogenitätsbereiches noch etwas tiefer liegt. Da das Mischungsverhältnis Hydroxyd zu Chlorid bei diesem Präparat 6:1 war, und die Hydroxydreflexe deutlich auftraten, so kann diese Grenze nicht sehr weit unter der oben angegebenen Zusammensetzung liegen.

Ein Vergleich der Dimensionen der Elementarzelle des Hydroxychlorids mit derjenigen des Hydroxyds zeigt, dass der Abstand der Ionen in den Schichten nur wenig grösser ist, der Abstand der Schichten aber rund 1 Å. Dies führt zur Annahme, dass die Chlorionen nicht in der gleichen Ebene liegen wie die Hydroxylionen, sondern weiter von den Magnesiumionen entfernt sind.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Volumina von 1 Formelgewicht $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, d. h. die Volumina der Elementarzelle als V mit angeführt und in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Für die Präparate mit der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$,

$\text{Mg}(\text{OH})_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ und $\text{Mg}(\text{OH})_{1.67}\text{Cl}_{0.33}$ liegen die Werte ähnlich wie bei den Hydroxychloriden des Nickels fast auf einer Geraden, die über der Verbindungslinie für MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ liegt. Beim $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ergeben die Präparate mit abweichender Zusammensetzung Werte, die beträchtlich über bzw. unterhalb dieser Geraden liegen, was ebenfalls für ihre Instabilität spricht.

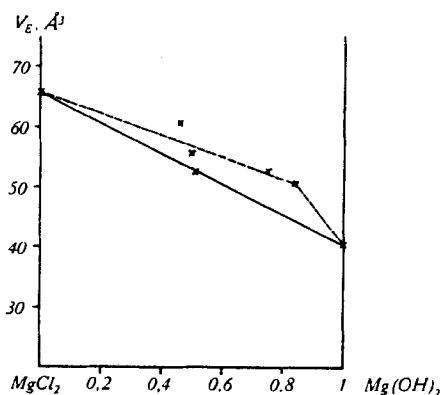


Fig. 7.

Volumina der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

c) Konstitution der wasserhaltigen Hydroxychloride.

Die Struktur der wasserhaltigen Hydroxychloride liess sich nicht aufklären. Die Röntgendiagramme, vor allem der 7-Hydrate, zeigen grosse Ähnlichkeit zu denjenigen von Hydroxysalzen und Doppelhydroxyden mit Doppelschichtengitter. Zum Vergleich ist in Fig. 1d das Diagramm von Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd wiedergegeben. Hydroxychlorid III ist übrigens isomorph mit Nickelhydroxychlorid IV.

Aus der extrem nadeligen Form ist aber zu schliessen, dass nicht eine Netz-, sondern eine Kettenstruktur vorliegt.

Die Diagramme der verschiedenen Hydratstufen weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf. Es ist charakteristisch, dass die beiden ersten intensiven Reflexe mit abnehmendem Wassergehalt zusammenrücken und bei der wasserfreien Form nur noch eine Linie vorhanden ist. Ferner fällt auf, dass einige der intensivsten Linien bei allen Stufen mit nur geringer Änderung des Abstandes vorhanden sind. Es sind dies vor allen die Linien, denen beim wasserfreien Salz die Indices 101 und 110 zukommen. Sie entsprechen zwei dicht besetzten Ebenen bei hexagonal dichtester Kugelpackung.

Diese Tatsachen und das Verhalten beim Entwässern können durch die Annahme gedeutet werden, dass bei den Hydraten mit 7 und 5 Molen Wasser die Krystalle aufgebaut sind aus Bändern

von Hydroxysalz von ähnlichem Bau wie die Hydroxydschichten, und zwischen diese sind Ketten oder Bänder von Wasser eingelagert.

Es ist früher auf die Analogie zwischen Hydroxysalzen mit Doppelschichtengitter und den blätterigen Hydroxysilicaten hingewiesen worden¹⁾. Die Hydroxysalze mit Kettenstruktur dürfen wohl mit den faserigen Hydroxysilicaten, wie dem Chrysotil, verglichen werden.

Es ist erstaunlich, dass die Verbindungen 1 MgCl_2 , 3 Mg(OH)_2 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ und 1 MgCl_2 , 5 Mg(OH)_2 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ genau dasselbe Gitter besitzen und sich nur wenig in ihren Dimensionen unterscheiden. Es ist dies wohl nur möglich bei einem Gitter mit Leerstellen und teilweiser Substitution der Chlor- und Hydroxylionen und eventuell der Wassermolekeln.

7. Über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente.

Die oben mitgeteilten Resultate gestatten eine Präzisierung der seinerzeit entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente²⁾. Zu deren Prüfung wurden einige weitere Versuche mit erhärteten Magnesiazementproben ausgeführt. Es soll an anderer Stelle ausführlicher darüber berichtet werden, hier seien nur die wesentlichsten Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Zuerst wurden in einer Reihe weiterer Versuche die Vorgänge beim Erhärten röntgenographisch verfolgt.

Dabei wurde die Konzentration der Lösung und das Mengenverhältnis Oxyd zu Chlorid variiert, letzteres in den Grenzen 1—6 : 1. Unter allen Bedingungen entsteht als erstes Umsetzungsprodukt Hydroxychlorid III, MgCl_2 , 5 Mg(OH)_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$. Magnesiumhydroxyd tritt, wie schon früher festgestellt, nie auf. Die chloridreicheren Proben müssen neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthalten, das als konzentrierte Lösung die Poren ausfüllt, solche Präparate fühlen sich deshalb z. T. feucht an und sind hygroskopisch.

In den Proben bis zu einem Verhältnis $3 \text{ MgO} : 1 \text{ MgCl}_2$ findet eine langsame Umwandlung von Hydroxychlorid III zu II, MgCl_2 , 3 Mg(OH)_2 , $7 \text{ H}_2\text{O}$ statt, ein evtl. weiterer Überschuss an Chlorid bleibt ungebunden. Bei Proben mit dem Verhältnis 1 Oxyd : 1 Chlorid setzte diese Umwandlung nach 10 Tagen ein, bei solchen mit 3 Oxyd auf 1 Chlorid erst später als nach 20 Tagen und war nach 90 Tagen beendet. In den festen Proben ist diese Umwandlung wesentlich langsamer als unter überschüssiger Lösung.

In den Proben mit Mischungen von 5 MgO zu 1 MgCl_2 bleibt Hydroxychlorid III auch bei sehr langem Lagern unverändert.

Die genauere Untersuchung der Erhärtung bei Proben mit mehr als 5 MgO auf 1 MgCl_2 führte zu etwas anderen Ergebnissen als früher. Es zeigte sich, dass in diesem Falle, z. B. bei 6 MgO auf 1 MgCl_2 , die erhärteten Proben bis zu 20 Tagen wenig unverändertes Oxyd neben Hydroxychlorid III enthalten. Bei noch längerem Lagern geht dieses dann in Hydroxyd über. Die geringe Geschwindigkeit der Hydratation des Oxyds ist wahrscheinlich auf die Einschliessung durch das Hydroxychlorid zurückzuführen. Dieses langsame Hydratisieren von überschüssigem Oxyd hat das gefürchtete Treiben der Magnesiazemente zur Folge.

¹⁾ Feitknecht und Berger, Helv. **25**, 1543 (1942).

²⁾ Feitknecht, Helv. **10**, 140 (1927); **13**, 1380 (1930).

Unsere umfangreichen röntgenographischen Beobachtungen stimmen nicht ganz mit denjenigen von *Davies* und *Bury*¹⁾ überein. Die von diesen Autoren angegebenen wenigen Reflexe, besonders die ersten stimmen besser mit den intensivsten von Hydroxychlorid III als II überein, die spärlichen Angaben gestatten keinen kritischen Vergleich mit unseren Erfahrungen.

Wir haben auch einige Versuche über das Auslaugen verschiedener Magnesiaementproben bekannter Zusammensetzung gemacht.

Gewählt wurden zwei Proben mit dem Mischungsverhältnis 3 MgO, 1 MgCl₂; die erste, 20 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid III und enthielt noch Magnesiumchlorid. Die zweite, 90 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid II. Bei der dritten Probe wurde ein Mischungsverhältnis 5 MgO, 1 MgCl₂ gewählt; sie war 30 Tage gealtert und bestand aus Hydroxychlorid III. Alle drei Proben in Form runder, ca. 5 mm dicker Stäbe, wurden mit langsam strömendem destilliertem Wasser behandelt. Nach 10 Tagen war Probe 1 vollständig ausgelaugt und in eine weiche Masse von Hydroxyd umgewandelt. Auch die 2. Probe war weitgehend ausgelaugt, enthielt aber im Innern noch etwas Hydroxychlorid II. Die 3. Probe war wesentlich resistenter, die äussere Hülle bestand aus Hydroxyd und Hydroxychlorid III, der Kern war chemisch noch unverändert. Danach wird ein Zement, der neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthält, leichter durch Wasser zersetzt, als ein solcher gleicher Zusammensetzung der aus Hydroxychlorid II besteht. Weitaus am beständigsten ist aber ein Zement, der aus reinem Hydroxychlorid III besteht. Diese Tatsachen sind nach dem früher Gesagten ohne weiteres verständlich.

Aus unseren Untersuchungen folgt also, dass es am günstigsten ist, das Mischungsverhältnis zwischen Oxyd und Chlorid so zu wählen, dass sich die instabile Verbindung MgCl₂, 5 Mg(OH)₂, 7 H₂O bilden kann, und nicht das stabile MgCl₂, 3 Mg(OH)₂, 7 H₂O. Es ist dies eine Tatsache, die sich in der Praxis rein empirisch ergeben hat.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das sehr gute Bindungsvermögen von Magnesiaement zweifellos mit der extrem nadeligen Ausbildungsform der Magnesiumhydroxychloride zusammenhängt. Ferner spielt auch der hohe Wassergehalt für die abbindenden Eigenschaften eine wesentliche Rolle.

8. Zusammenfassung.

1. Beim Umsetzen von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridlösung konzentrierter als 1,25-m. bilden sich zwei wohldefinierte Hydroxychloride mit charakteristischem Röntgendiagramm. Zuerst bildet sich bei allen Konzentrationen die instabile Verbindung 1 MgCl₂, 5 Mg(OH)₂, 7 H₂O; diese wandelt sich nachträglich in die bei allen Konzentrationen stabile Verbindung 1 MgCl₂, 3 Mg(OH)₂, 7 H₂O um.

2. Aus der isobaren Entwässerung und der röntgenographischen Untersuchung folgt, dass jede der beiden Verbindungen weitere Hydratstufen mit 5 und 3 Molekeln Wasser und ein wasserfreies Hydroxychlorid gibt.

¹⁾ l. c.

3. Durch Entwässern einer entsprechend zusammengesetzten Mischung von MgO und MgCl_2 und Wasser bei erhöhter Temperatur kann das Hydroxychlorid $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ hergestellt werden.

4. $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ist isotyp mit MgCl_2 und krytallisiert im C 19-Typ. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass die OH - und Cl -Ionen statistisch über die Anionenplätze verteilt sind.

5. Die wasserfreien Hydroxychloride $1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_{1,50}\text{Cl}_{0,50}$ und $1 \text{ MgCl}_2, 5 \text{ Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_{1,67}\text{Cl}_{0,33}$ haben die gleiche Struktur und krytallisieren im C 6- oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Typ. Sie entsprechen ungefähr den Endgliedern einer Verbindung wechselnder Zusammensetzung, bei der sich die Cl - und OH -Ionen, die statistisch über die Anionenplätze verteilt sind, innerhalb der angegebenen Mischungsverhältnisse statistisch vertreten können.

6. Die Hydroxychloride mit 7 und 5 Wasser besitzen eine Kettenstruktur, bei der wahrscheinlich Bänder von Hydroxychlorid von ähnlichem Bau wie die Schichten der entwässerten Verbindung unterteilt sind von Ketten oder Bändern von Wasser. $3 \text{ Mg}(\text{OH})_2, 1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2, 1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ besitzen die gleiche Struktur.

7. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen und weiterer Versuche wird die Erhärtung der Magnesiazeemente gedeutet.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

176. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd und -Hydroxydoppelchlorid¹⁾

von W. Feitknecht und F. Held.

(11. IX. 44.)

1. Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt²⁾, dass aus Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumsalz enthalten, beim Versetzen mit einem geringen Laugenüberschuss ein Doppelhydroxyd von Magnesium und Aluminium entsteht. Es ist isotyp mit dem grünen Kobalthydroxychlorid und besitzt ein Doppelschichtengitter. Es zeigt keine konstante Zusammensetzung, indem einerseits Magnesium und Aluminium gegenseitig ersetzbar sind und sich auch die Hydroxylionen gegen Chlorionen austauschen lassen, also auch ein Hydroxydoppelchlorid gleicher Struktur gebildet werden kann.

¹⁾ 5. Mitteilung über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, 4. Mitteilung vgl. *Helv.* **25**, 555 (1942).

²⁾ W. Feitknecht und M. Gerber, *Helv.* **25**, 131 (1942).