

moyen de la tournure de magnésium en milieu chlorhydrique¹). La recherche d'aldéhyde formique au moyen du réactif de Schiff a été négative.

Le contrôle a été effectué en partant de 7 gr. d' α -ionone «formylée» additionnés de 0,0070 gr. de formiate de géranyle (correspondant à environ 0,1% de formiate énolique d'ionone). La réaction de l'aldéhyde formique était fortement positive.

Essais de formylation avec acidimétrie, selon Sabatay. Nous avons réalisé les essais à blanc suivants (cm³ de solution alcaline par 1 gr. de réactif): 40,39—40,44—40,24—40,58—40,27—40,12—40,22—40,41, les ampoules étant pesées après scellement et broyées dans l'eau pyridinée.

L'écart maximum a donc été 0,46, ce qui donne pour une prise d'épreuve de 0,4 gr d'ionone, un taux de formylation fictif de 11,0%.

En prenant pour valeur de zéro la moyenne des essais ci-dessus nous avons observé les taux de formylation suivants, tantôt positifs, tantôt négatifs:

α -ionone	4,3	6,96	6,23
β -ionone	2,15	moins 1,07	4,31
α -méthylionone . .	moins 2,03	5,94	1,55

RÉSUMÉ.

Les ionones, soumises à l'action de l'anhydride acétoformique dans les conditions analytiques réalisées pour l'évaluation des alcools, ne donnent pas d'esters formiques.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie. S.A.*,
Vernier-Genève.

4. Zur Struktur des Zinkhydroxychlorids II, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$

von *W. Lotmar.*

(14. XI. 45.)

1. Einleitung.

Im Jahre 1928 begann *W. Feitknecht* ein systematisches röntgenographisches Studium der Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. Seither wurde von ihm und seinen Mitarbeitern eine grosse Zahl dieser Verbindungen untersucht und ihr Aufbau weitgehend ermittelt²).

Es liegen jedoch bisher noch sehr wenige vollständige Strukturbestimmungen an Substanzen dieser Klasse vor, und zwar hängt das vor allem mit deren schlechter Kristallisierbarkeit zusammen. Von allen untersuchten Hydroxysalzen konnten bisher nur drei in grösseren Krystallen erhalten werden. Die Strukturermittlungen mussten daher fast ausschliesslich auf Grund der Pulverdiagramme erfolgen. Diese liessen sich zwar in vielen Fällen vollständig indizieren, aber zur Strukturbestimmung mussten meist auch noch Daten nicht röntgenographischer Art beigezogen werden.

Das Ergebnis der Untersuchungen war, dass eine grosse Zahl dieser Hydroxysalze in zwei Haupttypen von Schichtengittern kristallisiert, welche sich von den im C6-Typ

¹) *Fenton, Sisson*, Proc. Cambridge Phys. Soc. **14**, 385 (1908); C. **1908**, I, 1379; Cfr. *Finke*, Z. Nahr. **25**, 389 (1913); *Droller*, Z. physiol. Ch. **211**, 57 (1932); *Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen, 279, Stuttgart, 1914.

²) Zusammenfassende Darstellung und Literaturverzeichnis bei *W. Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940).

krystallisierenden Hydroxyden der entsprechenden Metalle herleiten lassen. Die letzteren bilden hexagonale Schichtengitter von $\text{Me}(\text{OH})_2$ -Schichten.

Der erste Bautypus der in Frage stehenden Hydroxysalze entsteht dadurch, dass im Gitter des reinen Hydroxyds ein Teil der OH^- durch andere Anionen ersetzt ist. Hierbei treten im allgemeinen Änderungen der Gitterabstände auf, welche jedoch in der Schichtenebene kleiner sind als senkrecht dazu. Bei einem Vertreter dieser Klasse, dem Cadmiumhydroxychlorid $\text{CdCl}(\text{OH})$, konnte von *Hoard* und *Grenko* eine vollständige Strukturbestimmung an Einkristallen durchgeführt werden¹⁾.

Beim zweiten Bautypus andererseits sind zwischen hexagonale Schichten von reinem Hydroxyd Schichten von Salz oder Hydroxysalz eingelagert. Hierbei entsteht eine wesentlich grössere Trennung der Hydroxydschichten nach c , während ihr a -Wert annähernd konstant bleibt. Mit der Trennung der Schichten kann eine seitliche Versetzung derselben einhergehen, wodurch Strukturen vom C 19-Typ entstehen.

Der erste Typus wird von *Feitknecht* als Einfachschichtengitter, der zweite als Doppelschichtengitter bezeichnet.

Erst bei einem einzigen Vertreter des zweiten Typus, dem Zinkhydroxychlorid $\text{II}^{2)}$ von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$, gelang es bisher, Einkristalle von genügender Grösse zu erhalten, um sie als solche röntgenographisch untersuchen zu können. Ob schon die Atomlagen bei dieser Substanz bis jetzt nicht bestimmt werden konnten, soll im folgenden über das vorliegende Material berichtet werden.

2. Material und Aufnahmen.

Die Krystalle bildeten dünne 6-seitige Blättchen von 0,5 bis 1 mm Durchmesser, welche durch 5-jähriges Wachstum unter der Mutterlauge entstanden waren. Ihre Symmetrie war trigonal. Einige Individuen liessen sich optisch justieren, und es konnten *Laue*-Aufnahmen nach [001], Dreh- und Schwenkaufnahmen um [001] sowie Drehaufnahmen um [100] und [110] hergestellt werden. Ausser für die *Laue*-Aufnahmen kam gefilterte Cu-Strahlung zur Verwendung.

Alle Aufnahmen zeigten im Gegensatz zu vielen andern Hydroxysalzen kräftige Interferenzpunkte bis zu grossen Ablenkungswinkeln, sowie verhältnismässig schwachen diffusen Untergrund (Tafel I, Fig. 1 und 2). Daraus kann auf ein wohlausgebildetes Krystallgitter geschlossen werden.

Die Dichte der Substanz wurde von *E. Ammann* zu 3,292 bestimmt³⁾. Das Analysenergebnis entsprach in sehr guter Näherung der oben angegebenen Formel⁴⁾.

Die Substanz wurde nach der Methode von *Giebe* und *Scheibe*⁵⁾ auf Piezoelektrizität untersucht. Während in der verwendeten Anordnung eine Anzahl Testsubstanzen, darunter auch die in der Raumgruppe V^4 krystallisierende rhombische Modifikation des Zinkhydroxyds⁶⁾, einen positiven Effekt ergaben, war beim Zinkhydro-

¹⁾ Z. Kr. **87**, 110 (1934).

²⁾ Bezeichnung nach *W. Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940). In einer früheren Arbeit (Koll. Z. **68**, 184 (1934)) war dieselbe Verbindung mit I bezeichnet.

³⁾ Helv. **16**, 433 (1933).

⁴⁾ *W. Feitknecht*, Helv. **13**, 22 (1929). Dort auch Abbildung der Krystalle.

⁵⁾ Z. Phys. **33**, 335 und 760 (1925).

⁶⁾ *R. B. Corey* und *R. W. G. Wyckoff*, Z. Kr. **86**, 8 (1933); *J. D. Bernal* und *H. D. Megaw*, Proc. Roy. Soc. [A] **151**, 384 (1935).

xychlorid kein solcher festzustellen. Bei den anzunehmenden stark polaren Bestandteilen dieser Substanz ist daher das Vorhandensein eines Symmetriezentrums sehr wahrscheinlich.

3. Elementarzelle und Raumgruppe.

Die Auswertung der Diagramme ergab folgendes:

Die *Laue*-Aufnahme nach [001] zeigt die trigonale Symmetrie D_{3h} . Auf allen Aufnahmen fehlen sämtliche Reflexe, welche bei Gültigkeit der Rhomboederbedingung verschwinden; die Translationsgruppe ist demnach rhomboedrisch. Dies wurde durch eine Schwenkaufnahme von 25° um [001] sowie eine Drehaufnahme um die Rhomboederkante sichergestellt.

Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle ergaben sich zu

$$\begin{aligned} a &= 6,34 \text{ \AA} \\ c &= 23,60 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Das Volumen der hexagonalen Zelle beträgt daher $V = 821,5 \text{ \AA}^3$, dasjenige der rhomboedrischen Zelle $273,8 \text{ \AA}^3$. Mit der angeführten experimentellen Dichte von 3,292 ergibt sich die Zahl der Formelgewichte in der letzteren Zelle zu 1,023, d. h. praktisch zu 1.

Nach der *Laue*-Symmetrie D_{3h} kommen die Krystallklassen C_{3v} , D_3 und D_{3d} in Betracht. Bei der durch den piezoelektrischen Befund nahegelegten Annahme eines Symmetriezentrums scheiden hiervon die beiden ersten Klassen aus, sodass sich als wahrscheinliche Krystallklasse D_{3d} ergibt. Da rhomboedrische Translationsgruppe vorliegt und keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden, so ist dann die Raumgruppe eindeutig zu D_{3d}^5 festgelegt.

4. Intensitätsgesetzmässigkeiten.

Im Drehdiagramm um [001] sind folgende charakteristischen Gesetzmässigkeiten festzustellen (hexagonale Indizierung):

Unter den 20 mit Cu-Strahlung beobachtbaren Zonen kommen nur 4 verschiedene Typen vor, nämlich

1. h und k gerade (gg)

$$\text{a) } h - k = 3n$$

$$\text{b) } h - k = 3n \pm 1$$

2. h und k nicht beide gerade (uu, ug, gu)

$$\text{a) } h - k = 3n$$

$$\text{b) } h - k = 3n \pm 1.$$

Beispielsweise zeigen die 8 Zonen (10 l), (21 l), (31 l), (32 l), (50 l), (51 l), (43 l), (61 l) alle dieselbe Intensitätsverteilung (Fall 2b). Die geschätzten Intensitäten in den vier Zonentypen sind in Tabelle 1 enthalten.

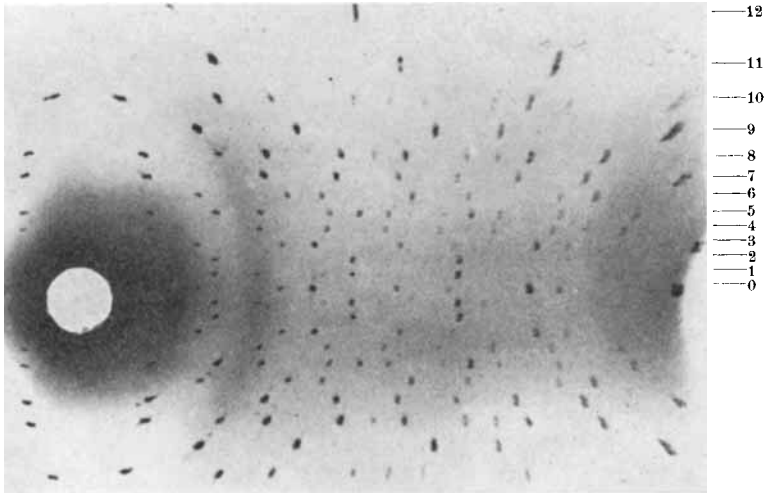


Fig. 1.

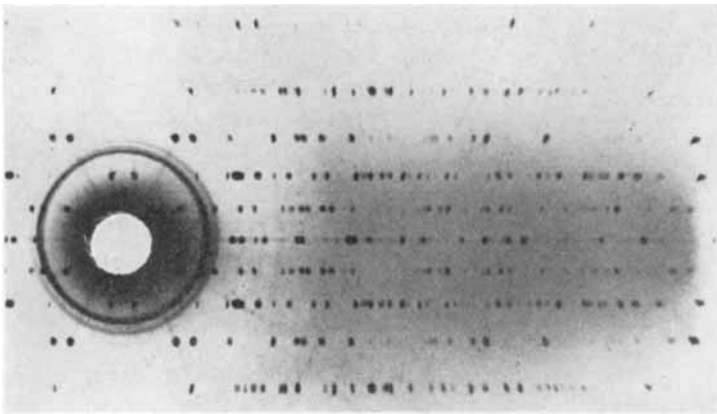


Fig. 2.

Drehdiagramme von Zinkhydroxychlorid II. Kameradurchmesser 57,3 mm, Cu-K α -Strahlung. Filmmitte links.

Fig. 1: Drehachse [001] (hexagonale Indizierung).
Rechts Numerierung der Schichtlinien.

Fig. 2: Drehachse [110]. Ringe von Halter-Wachs.

Tabelle 1.
Intensitäten im Drehdiagramm um [001].

Zonentyp	1a	1b	2a	2b
hk0	st	—	mst	—
1	—	mst	—	sw
2	—	mst	—	0
3	mst	—	m	—
4	—	0	—	m
5	—	mst	—	m
6	m	—	m	—
7	—	0	—	mst
8	—	m	—	st
9	ssw	—	st	—
10	—	mst	—	m
11	—	st	—	0
12	0	—	mst	—

st = stark
mst = mittelstark
m = mittel
sw = schwach
ssw = sehr schwach

Ausser den durch die Rhomboederbedingung geforderten systematischen Auslöschungen ist also noch eine Anzahl „zufälliger“ Auslöschungen zu beobachten, deren Charakter als solcher z. B. daraus hervorgeht, dass (hk4) in den Zonen vom Typ 1b) bei höheren Werten von hk ganz schwach auftritt.

Die Intensitätsverteilung für die Basisreflexe, entnommen aus den Drehdiagrammen um [100] und [110], ist die folgende:

(003) st
(006) st
(009) m
(00 12) st
(00 15) mst
(00 18) mst
(00 21) sw

In rhomboedrischer Indizierung lautet die oben formulierte Intensitätsgesetzmässigkeit:

Bei gegebener Summe ($h + k + l$) zeigt die Intensität nur zwei verschiedene Werte, und zwar je nachdem, ob

1. keiner oder alle Indices gerade;
2. einer oder zwei Indices gerade sind.

5. Atomlagen.

Für die Strukturbestimmung ergibt sich ein Hinweis aus der Tatsache, dass unter den Hydroxysalzen schon früher Diagramme gefunden wurden, die sich mit demselben c-Wert, aber halb so grossem a-Wert indizieren liessen¹⁾. Bei den Zinkhydroxychloriden selber wurden seither sogar mehrere Zwischenstufen gefunden, bei welchen

¹⁾ W. Feitknecht und W. Lotmar, Z. Kr. **91**, 136 und Nachtrag **92**, 475 (1935).

die Linien, die eine Verdoppelung der a -Achse erfordern, allmählich verschwinden¹⁾. Es ist daher naheliegend, die vorliegende Struktur als eine Art „Überstruktur“ dieser einfacheren Strukturen aufzufassen. Für die letzteren konnte nun bereits vor einiger Zeit ein Vorschlag gemacht werden²⁾, dahingehend, dass zwischen hexagonale $\text{Me}(\text{OH})_2$ -Schichten vom Abstand $c/3$ mehr oder weniger ungeordnetes Material von $\text{Me}(\text{OH})\text{X}$ eingelagert ist ($\text{X} = \text{Halogen}$). Dies ergab sich daraus, dass ja bei der Halbierung der a -Achse auf die rhomboedrische Elementarzelle nur noch $1 \text{ Me}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{4} \text{ Me}(\text{OH})\text{X}$ kommt, so dass es nahe lag, den nur in Bruchteilen vorhandenen Anteil dieser Formel als mehr oder weniger statistisch verteilt anzunehmen. Unter dieser Annahme konnten für den ganzzahlig vorhandenen Anteil $\text{Me}(\text{OH})_2$ Parameter gefunden werden, welche eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den beobachteten, sowie Ionenabstände in der Nähe bekannter Werte ergaben³⁾.

Die vorliegende „Überstruktur“ müsste demgemäss dadurch zustande kommen, dass das Material der Zwischenschichten nunmehr geordnet vorliegt.

Es gelang jedoch bisher nicht, die so ausgesprochenen Intensitätsgesetzmässigkeiten der vorliegenden Diagramme durch geeignete Parameterwahl auch nur einigermaßen richtig wiederzugeben, und zwar weder durch Verteilung der Atome auf Punktlagen entsprechender Zähligkeit, noch durch die Annahme, dass höherzählige Punktlagen statistisch mit Streuzentren besetzt sind. Vor allem werden bei beiden Versuchen die Intensitäten der „Überstrukturlinien“ (Zonen 2a und b) im Vergleich zu den „Hauptlinien“ (Zonen 1a und b) viel zu schwach. Es entsteht daher die Vermutung, die Zwischenschichten seien doch mit mehr Material besetzt als nur mit 1 ZnCl_2 pro Zelle. Sobald jedoch aus den Hauptschichten in regelmässiger Weise Atome herausgenommen werden (beispielsweise $3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ statt 4 pro Zelle), so tritt ein prinzipieller Widerspruch mit der beobachteten Gesetzmässigkeit auf, dass nur vier verschiedene Zonentypen gefunden werden. Auch unter der Annahme einer Hauptschicht mit statistisch verteilten unbesetzten Gitterplätzen konnten jedoch keine Atomlagen gefunden werden, welche eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den beobachteten ergeben hätten.

Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1933/34 teils im Anorganisch-Chemischen, teils im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Die Krystalle stammten aus einem Präparat von Prof. W. Feitknecht, welchem ich für deren Überlassung sowie für die Anregung zu dieser Untersuchung bestens danke. Die Versuche über das piezoelektrische Verhalten konnten im Physikalischen Institut der Universität angestellt werden, wofür mein Dank Herrn Prof. H. Greinacher gebührt.

¹⁾ W. Feitknecht und H. Weidmann, *Helv.* **26**, 1911 (1943).

²⁾ Z. Kr., I. c.

³⁾ Siehe hierzu W. Lotmar und W. Feitknecht, *Z. Kr.* **93**, 368 (1936).

Zusammenfassung.

1. An Einkristallen des Zinkhydroxychlorids II von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$, einem Vertreter der Hydroxysalze zweiwertiger Metalle mit Doppelschichtengitter, konnte auf Grund von Laue-, Dreh-, und Schwenkaufnahmen festgestellt werden, dass das Krystallsystem trigonal und die Translationsgruppe rhomboedrisch ist. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle betragen

$$\begin{aligned} a &= 6,34 \text{ \AA} \\ c &= 23,60 \text{ \AA} \end{aligned}$$

In der rhomboedrischen Elementarzelle ist ein Formelgewicht enthalten.

2. Der piezoelektrische Befund am Krystallpulver ist negativ, sodass mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums geschlossen werden kann. Zusammen mit der Laue-Symmetrie D_{3h} und der rhomboedrischen Translationsgruppe ergibt sich daraus als sehr wahrscheinliche Raumgruppe D_{3d}^5 .

3. Im Drehdiagramm um $[001]$ (hexagonal) sind charakteristische Intensitätsgesetzmässigkeiten festzustellen, derart, dass nur vier verschiedene Zonentypen auftreten.

Eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den beobachteten durch entsprechende Wahl der Atomparameter konnte bisher nicht erreicht werden.

Aarau.

5. Beiträge zur Kenntnis der oxydierten Stärke

von Fritz Müller.

(22. XI. 45.)

Anlässlich seiner interessanten Arbeiten über die Morphologie des Stärkekorns hat R. Haller¹⁾ Stärke mit Oxydationsmitteln behandelt, um zu prüfen, ob bei diesem hochpolymeren Polysaccharid ähnliche Veränderungen zu beobachten sind wie bei der oxydierten Cellulose. Dabei bedauert der Autor, dass die von mir für „Oxycellulose“²⁾ beschriebenen Nachweisreaktionen für oxydierte Stärke nicht anwendbar seien, da sie bei Temperaturen durchgeführt würden, die über der Quellungstemperatur der Stärke (ca. 60°) liegen. Tatsächlich habe ich damals fast ausschliesslich bei Siedetemperatur gearbeitet, um eine für den Textilchemiker erwünschte rasche Ausführung der Reaktionen zu erreichen. R. Haller hat aber offenbar zwei Stellen in meinen Arbeiten übersehen. Einmal wurde die Kondensation der 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfosäure bei 30—35° C vorgenommen, und dann aber findet sich die Bemerkung, dass Arylhydrazine auch bei Zimmertemperatur mit den Dehydrierungsprodukten, die in der „Oxycellulose“ enthalten sind, reagieren, wenn man die Einwirkungszeit entsprechend verlängert³⁾. E. Geiger⁴⁾

¹⁾ R. Haller, Helv. **23**, 596 (1940).

²⁾ F. Müller, Helv. **22**, 208, 217 und 376 (1939).

³⁾ Loc. cit. S. 377 und 219.

⁴⁾ E. Geiger, Helv. **28**, 283 (1945).