

2. Die bei der Fällung von gemischten Lösungen der Chloride oder Nitrate von Aluminium und Calcium durch Lauge sich abspielegenden Vorgänge werden durch potentiometrische Titration verfolgt. Nach dem Ausfällen des Aluminiumhydroxyds wird unter Bildung einer instabilen amorphen Adsorptionsverbindung ein Teil des Calciumhydroxyds schon bei relativ niedrigem pH ausgefällt. Bei weiterem Laugenzusatz findet Auflösung des Aluminiumhydroxyds zu Aluminat statt; die Aluminationen treten mit den Calcium-, den Hydroxyl- und einem weiteren Anion zu den Kristallen des Hydroxydoppelsalzes zusammen. Die Umsetzungen verlaufen verschieden, vor allem auch wesentlich langsamer, wenn basisches Aluminiumsalz an Stelle des normalen verwendet wird.

3. Die durch Mischfällung hergestellten Calcium-Aluminiumhydroxychloride weichen in ihrer Zusammensetzung stets mehr oder weniger stark von der Idealformel ab, da ein Teil der Chlor- durch Hydroxylionen ersetzt ist; die Abweichung ist um so grösser, je kleiner das Verhältnis $\text{Cl}^-:\text{OH}$ in der Lösung ist. Bei kurz gealterten Präparaten wurde ein Unterschuss an Chloridionen bis zu 30 Atomprozent beobachtet. Ein Teil des Hydratwassers kann ohne Änderung des Gitters abgegeben werden.

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie.

15. Über den Bau der plättchenförmigen Calcium-Aluminiumhydroxysalze

von W. Feitknecht und H. W. Buser¹⁾.

(7. XII. 50.)

Kürzlich haben wir über Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze der Bruttozusammensetzung $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaX}_2, m\text{H}_2\text{O}$ berichtet²⁾. Daneben existiert eine zweite Gruppe plättchenförmiger hexagonaler Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaX}_2, m\text{H}_2\text{O}$, wobei X auch 1/n eines n-wertigen Anions sein kann³⁾.

¹⁾ 4. Mitteilung über Calcium-Aluminiumhydroxy-Verbindungen. 3. Mitteilung, vgl. vorangehende Arbeit, im folgenden mit (III) bezeichnet.

²⁾ W. Feitknecht & H. W. Buser, Helv. **32**, 2298 (1949), im folgenden mit (II) bezeichnet.

³⁾ F. E. Jones, Proc. of the Symp. on the Chem. of Cements, p. 231, Stockholm 1938.

Die Frage des Baus dieser Calcium-Aluminiumhydroxysalze ist verschiedentlich diskutiert worden. *Brandenberger*¹⁾ hat wohl als erster darauf hingewiesen, dass Kristallverbindungen mit Schichten-gitter vorliegen und dass die von *Forsén & Mylius*²⁾ auf Grund der Werner'schen Komplextheorie entwickelten Vorstellungen nicht zu treffen können. *Brandenberger* nahm einen Wechsel von Calcium-hydroxydschichten oder Kombinationen solcher mit Calciumsalz-schichten und Aluminiumhydroxydschichten an. *Bessey*³⁾ fasste sie als Tetracalciumaluminathydrate auf, bei denen ein Teil der Hydroxylionen durch Säureanionen ersetzt seien, wahrscheinlich durch Ein-lagerung in die Calciumhydroxydschicht.

*Feitknecht & Gerber*⁴⁾ zeigten, durch Vergleich der Röntgen-diagramme einiger weniger dieser Hydroxydoppelsalze mit demjenigen eines Tetracalciumaluminathydrates, dass der Ersatz der Hydroxylionen in der Aluminiumhydroxydschicht erfolgen muss. Das Vergleichsmaterial war seinerzeit noch recht spärlich. Nachdem durch die in der vorhergehenden Arbeit (III) mitgeteilten Resultate der Bildungsmechanismus abgeklärt worden war, liessen sich leicht Methoden finden, um eine grössere Zahl von z. T. schon beschriebenen, z.T. auch neuen Calcium-Aluminiumhydroxysalzen in einfacher Weise herzustellen und röntgenographisch zu untersuchen. Durch das so gewonnene recht umfangreiche Tatsachenmaterial konnte die seinerzeit entwickelte Vorstellung im wesentlichen bestätigt, in einem Punkte allerdings auch revidiert werden. Wie schon früher angenommen wurde, liegt eine Doppelschichtenstruktur vor, die sich heute wie folgt kurz beschreiben lässt. Schichten von Calciumhydroxyd, bei denen jedes dritte Calciumion fehlt, die demnach auf 6 Hydroxylionen nur 2 Calciumionen enthalten und deshalb geladen sind, sind unterteilt von Schichten, die die Aluminiumionen, die Fremdanionen und die Wassermoleküle enthalten.

Dieser Bau kann am einfachsten durch die folgende Formulierung symbolisiert werden: $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$ oder, um den Doppelschichtencharakter noch deutlicher werden zu lassen:

$\text{Ca}_2(\text{OH})_6 \rightleftharpoons \text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$ ⁵⁾. Abweichend von der Schreibweise früherer Forscher werden wir stets diese Formel brauchen, und alle unsere Angaben beziehen sich auf diese.

Im folgenden soll das Tatsachenmaterial, das zu diesem Bau-prinzip geführt hat, mitgeteilt werden. Wir sind uns bewusst, dass eine endgültige Festlegung der genauen Struktur dieser Verbindungen nur durch eine vollständige Strukturanalyse erfolgen kann. Durch die

¹⁾ *Brandenberger*, Schweiz. Archiv **2**, 45 (1936).

²⁾ *L. Forsén & C. R. W. Mylius*, Fin. chem. Med. 1931, N° 1.

³⁾ *C. E. Bessey*, Proc. of the Symp. on the Chem. of Cements, p. 169, Stockholm 1938.

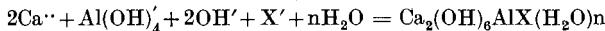
⁴⁾ *W. Feitknecht & M. Gerber*, Helv. **25**, 106 (1942), im folgenden mit (I) bezeichnet.

⁵⁾ *W. Feitknecht*, Helv. **21**, 768 (1938).

vorliegende Arbeit soll genauen Strukturbestimmungen vorgearbeitet werden. Wir sind aber der Auffassung, dass solche am allgemeinen Bauplan nicht viel ändern werden und dass schon durch die vorliegende Untersuchung die für den Chemiker wesentlichsten Gittergrössen festgelegt werden konnten.

2. Methodisches.

Aus der vorhergehenden Arbeit (III) ist zu schliessen, dass sich die Hydroxysalze nach der Gleichung



bilden. Ferner ergab sich beim Chlorid, dass zur Erreichung einer Zusammensetzung, die sich der Idealformel näherte, ein möglichst grosses Verhältnis der Chlor- zu den Hydroxylionen nötig ist. Schliesslich ist erwünscht, dass sich die Zusammensetzung der Lösung während der Ausscheidung des Hydroxysalzes möglichst wenig ändert.

Diese Überlegungen führten zu der folgenden Darstellungsmethode. Aus zwei Vorratsflaschen wurde gleichzeitig eine Lösung A, enthaltend Natriumaluminat mit einem bestimmten Überschuss von Hydroxylionen und das Natriumsalz mit gewünschtem Anion, und eine Lösung B, enthaltend Calciumsalz mit gleichem Anion, in eine Vorlage, enthaltend eine Lösung C des gleichen Natriumsalzes, tropfenweise unter kräftigem Rühren fliessen gelassen. Die geeigneten Konzentrationen wurden durch Vorversuche ermittelt¹⁾. Die Zuflussgeschwindigkeit war so, dass das Verhältnis Aluminat- zu Calciumion stets 1:2 war. Bei diesem Vorgehen erfolgte eine langsame, durch die Geschwindigkeit des Zuflusses der Lösungen A und B gegebene Ausscheidung des Hydroxysalzes in schön ausgebildeten hexagonalen Plättchen von ca. 0,05 mm, die im allgemeinen parallel verwachsen waren. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Analysenresultaten zu ersehen ist, entspricht die Zusammensetzung der so hergestellten Hydroxysalze weitgehend der Idealformel.

Die Methode lässt sich leicht so abwandeln, dass Kristallplättchen bis zu 0,5 mm Durchmesser erhalten werden können. Zu diesem Zwecke wird in einem Gefäss mit einer Trennwand in die eine Hälfte Lösung A, in die andere Lösung B gegeben und zwar bis nahe an den oberen Rand der Trennwand, darüber wird Lösung C geschichtet. Über der Trennwand sind in der Lösung C parallel zur Flüssigkeitsoberfläche Glasplatten angebracht. Lösung A und B diffundieren durch C und beim Zusammentreffen kristallisiert auf den Glasplatten das Hydroxysalz langsam aus.

Die geschilderte Methode liess sich nicht in allen Fällen anwenden, vor allem dann nicht, wenn — wie beim Sulfat — ein Überschuss von Anionen eine rasche Umwandlung in ein salzreicher Hydroxysalz bewirkte. Bei Anionen, bei denen das Calciumsalz nicht leicht zugänglich war, wurde so vorgegangen, dass in eine Lösung, die Natriumaluminat und das Natrium- oder Kaliumsalz mit gewünschtem Anion enthielt, eine Lösung von Calciumhydroxyd langsam zugegeben wurde. Die so erhaltenen Präparate waren meistens feiner kristallin und die Plättchen häufig zu rosettartigen Aggregationsformen verwachsen. Die Zusammensetzung wich auch stärker von der Idealformel ab.

Bei der Herstellung der Präparate wurde stets auf einen möglichst vollkommenen Ausschluss der Kohlensäure geachtet.

Die Präparate wurden kurz mit Wasser und nachher mit Aceton gewaschen und letzteres im Vakuum abgesaugt. In einigen Fällen erfolgte anschliessend eine weitere Entwässerung über P_2O_5 im Hochvakuum bei 110° .

¹⁾ Einzelheiten über die benutzten Konzentrationen vgl. H. W. Buser, Diss. Bern (1949); die vollständige Dissertation ist auf Schmalfilm kopiert, Kopien sind erhältlich bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern.

Die Bestimmung von Calcium und Aluminium erfolgte nach den in der vorhergehenden Arbeit besprochenen Methoden. Die Anionen wurden nach bekannten Methoden bestimmt. Der Wassergehalt ergab sich aus der Differenz.

Von einigen Präparaten wurde die Dichte pyknometrisch mit Benzol als Pyknometerflüssigkeit bestimmt.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit gefilterter Kupferstrahlung in einer Kamera mit 115,6 mm Durchmesser hergestellt, während bei den früheren Untersuchungen stets eine solche mit nur halb so grossem Radius verwendet worden war. Die Verwendung der grösseren Kamera ergibt eine bessere Auflösung und lässt häufig noch Einzellinien erkennen, wo bei der kleinern nur diffuse Banden feststellbar sind. Dadurch ergeben sich auch gewisse Unterschiede in der Abschätzung der relativen Intensitäten.

3. Zusammensetzung und röntgenographische Daten.

a) Die Halogenide.

Die Calcium-Aluminiumhydroxyhalogenide sind früher schon verschiedentlich vor allem von *Forsén*¹⁾, *Mylius*²⁾ und *Foret*³⁾ beschrieben worden.

Nach der in 2. angegebenen Methode wurden von uns Hydroxy-chlorid, -bromid und -jodid hergestellt. Aus den Analysendaten lassen sich die in der Tabelle 1 zusammengestellten Atomverhältnisse berechnen.

Tabelle 1.
Zusammensetzung der Hydroxyhalogenide.

X'	Ca	Al	X'	H ₂ O
Cl . .	2	1,01	0,98	2,1
Br . .	2	0,98	0,99	1,9
J . .	2	1,02	0,98	1,3

Wie man aus der Zusammenstellung sieht, erhält man bei unserer Methode tatsächlich Präparate, bei denen das Verhältnis von Ca:Al:X innerhalb der Fehlergrenzen der Idealformel entspricht. Beim Chlorid und Bromid ergibt sich ein Gehalt von 2 Mol H₂O pro Formelgewicht. Beim Jodid haben auch *Mylius* und *Foret* nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz über CaCl₂ nur wenig mehr als 1 H₂O pro Formelgewicht gefunden. Dieser Unterschuss an Wasser dürfte aber ähnlich wie bei den in der vorhergehenden Arbeit besprochenen Präparaten von Hydroxychlorid eine Folge der zeolithartigen Abgabe eines Teils des Hydratwassers sein. Aus unten zu besprechenden Gründen dürfte das Jodid auch bis 2 Mol H₂O enthalten können und die Idealformel lauten:



Beim Trocknen über P₂O₅ bei 110° gaben alle drei Präparate das gesamte Hydratwasser ab, beim Chlorid dauerte die Wasserabgabe etwas länger als beim Bromid und Jodid. In allen drei Fällen entsprechen die entwässerten Produkte, wie schon *Mylius* nachgewiesen hat, der Zusammensetzung Ca₂(OH)₆AlX.

Die Röntgendiagramme für die wasserfreien und die wasserhaltigen Präparate sind in der Figur 1 wiedergegeben. Beim wasser-

¹⁾ *L. Forsén*, Zement, **22**, 73, 87, 100 (1933).

²⁾ *C. R. W. Mylius*, Acta, Acad. Abo. Math. Phys. VII, 3 (1933).

³⁾ *J. Foret*, Recherches sur les combinaisons entre les sels de Calcium et les Aluminates de Calcium, Paris, Hermann & Cie. (1935).

haltigen Chlorid ist das Diagramm, abgesehen von den durch Verwendung der grössern Kamera bedingten Unterschieden, identisch mit den bei den Präparaten mit einem Unterschuss an Chlorionen in (III) erhaltenen und ist schon in (I) mitgeteilt worden.

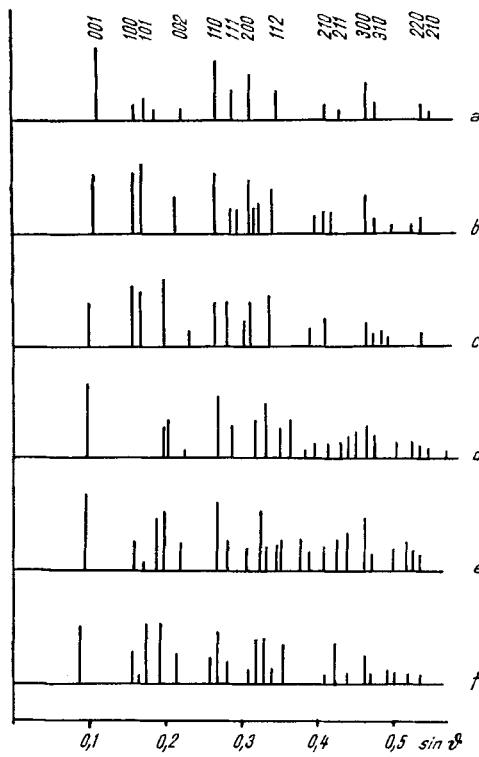


Fig. 1.

Röntgendiagramme der folgenden Calcium-Aluminiumhydroxysalze:

- | | | | |
|------------|------------|------------|--------------|
| a) Chlorid | entwässert | d) Chlorid | wasserhaltig |
| b) Bromid | | e) Bromid | |
| c) Jodid | | f) Jodid | |

Alle sechs Diagramme sind unter sich sehr ähnlich (vgl. Fig. 1); die wasserfreien einerseits, die wasserhaltigen andererseits bilden je eine Gruppe isomorpher oder isotypen Verbindungen.

Es lassen sich zwei Gruppen von Linien unterscheiden. Bei der ersten sind die Abstände bei den verschiedenen Verbindungen fast genau gleich, sie lassen sich hexagonalen $hk0$ -Reflexen zuordnen. Bei der zweiten sind für die verschiedenen Verbindungen entsprechende Linien gegeneinander verschoben, sie entsprechen Basis- und Pyramidenreflexen. Die Diagramme der wasserfreien Verbindungen lassen sich vollkommen hexagonal indizieren, dabei kommen bei den Reflexen mit höheren Ablenkungswinkeln nur gerade Indices

vor; wählt man die Zelle nur halb so gross, so können nur einige Reflexe mit kleinem Ablenkungswinkel nicht zugeordnet werden (Fig. 1a). Die Diagramme der wasserhaltigen Verbindungen sind linienreicher. Auch bei diesen dürfte eine vollständige Indizierung wie bei den wasserfreien durchführbar sein. Da aber so die Elementarzelle gross wird und die Zuordnung höher indizierter Reflexe unsicher wird, haben wir darauf verzichtet.

Aus der auf Figur 1 angegebenen Indizierung des wasserfreien Chlorids lassen sich auch für die wasserhaltigen die 001- und $hk\bar{0}$ -Reflexe erkennen.

Das wasserhaltige Jodid ist mit dem entsprechenden Bromid isomorph, es dürfte deshalb auch ersteres 2 Mole Wasser pro Formelgewicht aufnehmen können. Der festgestellte Wasserunterschuss ist, wie oben schon erwähnt, auf eine zeolithartige Wasserabgabe zurückzuführen.

Zur Berechnung der Gitterdimensionen benutzten wir die in Figur 1a verwendete, einige schwache Linien nicht erfassende Indizierung. Man erhält so aus den 001-Reflexen das c der Elementarzelle, das zugleich dem Schichtenabstand entspricht, und aus den $kk\bar{0}$ -Reflexen einen Wert a' , der gleich der Hälfte des a der Elementarzelle ist. Diesen Bruchteil der Elementarzelle der durch a' und c gegeben ist, haben wir seinerzeit als „Zellteilstück“ bezeichnet¹⁾.

Tabelle 2.
Gitterdimensionen der Hydroxyhalogenide.

X	wasserfrei			wasserhaltig			Δc	ΔV_z
	$a'(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V_z(\text{\AA}^3)$	$a'(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V_z(\text{\AA}^3)$		
Cl . .	5,72	6,9	197	5,74	7,8	223	0,9	26
Br . .	5,73	7,1	205	5,75	8,1	232	0,95	27
J . .	5,73	7,6	218	5,75	8,8	252	1,2	34

Wie man sieht, differieren bei den verschiedenen Verbindungen die a' -Werte nur ganz wenig, während der Schichtenabstand von Chlorid über Bromid zum Jodid in den wasserhaltigen wie in den wasserfreien Salzen ungefähr in gleichem Masse wie der Ionenradius zunimmt. Bei der Entwässerung findet eine diskontinuierliche Abnahme des Schichtenabstandes statt, der bei allen 3 Halogeniden ungefähr gleich ist. Auch a' nimmt bei der Entwässerung ganz wenig ab.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Michel²⁾ beim Hydroxychlorid und des Wassergehaltes des Jodids ist anzunehmen, dass ein Teil des Wassers unter Erhaltung des Gitters abgegeben wird und dieses sich erst, wenn es in beträchtlichem Masse Leerstellen enthält, diskontinuierlich umlagert.

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. 19, 467 (1936).

²⁾ Vgl. Diss. Michel, Bern 1946.

Von den drei wasserhaltigen Hydroxyhalogeniden wurde auch die Dichte s bestimmt; die Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Mit Hilfe der Dichte und des Volumens des Zellteilstückes V_z lässt sich nach bekannter Formel berechnen, wie gross die Anzahl Z der Formelgewichte im Zellteilstück sind.

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass das Zellteilstück gerade ein Formelgewicht $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$ enthält.

Tabelle 3.
Dichte und Zellinhalt der Hydroxychloride.

Formel	Formelgew.	Dichte s	Z	$V_z (\text{\AA}^3)$
$\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlCl}(\text{H}_2\text{O})_2 \dots$	280	2,12	1,02	223
$\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlBr}(\text{H}_2\text{O})_2 \dots$	325	2,42	1,05	232
$\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlJ}(\text{H}_2\text{O})_{1,3} \dots$	359	2,37	1,01	252

Die einfachste Art, wie die zwei Ca-Ionen in der Hauptschicht untergebracht werden können, ist in der Figur 2 wiedergegeben; es entspricht dies der in der Einleitung erwähnten Anordnung wie beim $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aber mit einer Lücke für jedes dritte Ca-Ion. Der kleinste Abstand der Ca-Ionen ist $a'/\sqrt[3]{3} = 3,32 \text{ \AA}$, d. h. wie schon früher hervorgehoben¹⁾ rund 0,25 \AA oder 7,5% kleiner als beim Calciumhydroxyd. Die Anordnung der Hydroxylionen wird ähnlich angenommen wie beim C6-Typ.

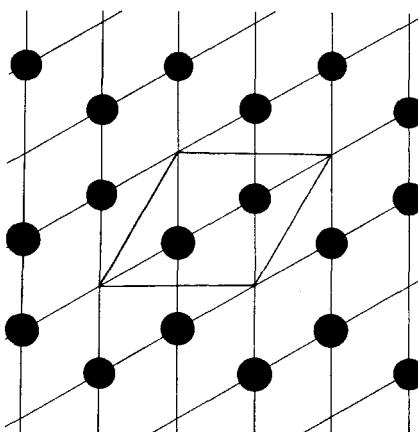


Fig. 2.

Anordnung der Ca-Ionen in der Hydroxydschicht und Grundfläche des Zellteilstückes.

In der Zwischenschicht dürften die Al^{3+} - und X' -Ionen untergebracht sein und, soweit vorhanden, die Wassermoleküle. Da auf ein Formelgewicht maximal zwei Moleküle Wasser kommen, ein Teil re-

¹⁾ W. Feitknecht & M. Gerber, (I).

lativ leicht ohne Gitteränderung abgegeben werden kann und bei vollständiger Abgabe des Wassers nur eine Abnahme des Schichtenabstandes stattfindet, darf angenommen werden, dass nicht, wie *Tilley, Megaw & Hey*¹⁾ für Hydrocalumit angenommen haben, die Lücken in der Ca⁺⁺-Ionenschicht durch Wassermoleküle ausgefüllt sind.

b) Hydroxysalze mit weiteren einwertigen Anionen.

Das Hydroxynitrat ist ebenfalls verschiedentlich beschrieben worden²⁾; als Zusammensetzung wird angegeben $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, was in unserer Formulierung $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlNO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ergibt. Nach *Mylius* wird das Hydratwasser über P_2O_5 schon bei Zimmertemperatur abgegeben. Ein nach der in 2. angegebenen Methode hergestelltes relativ grobkristallines Präparat ergab die in Tabelle 4 mitgeteilte Zusammensetzung.

Tabelle 4.
Zusammensetzung der Hydroxysalze mit Anion XO_3' .

XO_3'	Ca	Al	XO_3'	H_2O
NO_3' .	2	1,01	0,99	2,3
ClO_3' .	2	1,05	0,93	—
JO_3' .	2	1,03	0,96	2,9

Das Röntgendiagramm ist in Figur 3 wiedergegeben. Es weist grosse Ähnlichkeit mit den Diagrammen der Halogenide auf und lässt sich vollständig hexagonal indizieren. Das a ist praktisch gleich gross wie a' bei den Hydroxyhalogeniden, c ist etwas kleiner als beim Jodid (vgl. Tab. 5 und 2). Aus der Dichte ergibt sich, dass die Elementarzelle gerade ein Formelgewicht enthält (vgl. Tab. 5), sie entspricht demnach dem Zellteilstück bei den Hydroxyhalogeniden.

Der Schichtenabstand von 8,6 Å entspricht einer Anordnung der Nitrat-Ionen, bei der diese quer zur Hydroxyschicht stehen.

Tabelle 5.
Gitterdimensionen der Hydroxysalze mit weiteren einwertigen Anionen.

Anion	a'	c	$V_z(\text{\AA}^3)$	Formelgew.	Dichte	Z
NO_3' . .	5,74	8,6	246	307	2,09	1,01
ClO_3' . .	5,74	9,2	263	—	—	—
JO_3' . .	5,75	10,3	295	438	2,38	0,97
ClO_4' . .	5,75	9,5				
MnO_4 . .	5,75	9,6				
Pikrat . .	5,74	12,7				

¹⁾ *C. E. Tilley, H. D. Megaw & M. H. Hey*, Mineral. Mag. 1934, 23 (1946).

²⁾ Vgl. vor allem *C. R. Mylius*, l. c. und *J. Foret*, l. c.

Ein plättchenförmiges Hydroxychlorat analoger Zusammensetzung wie das Hydroxynitrat ist von *Forsén* und von *Mylius* beschrieben worden. *Mylius* fand bei Trocknung über CaCl_2 nur 1,4 Mole Hydratwasser pro Formelgewicht; wir möchten aber wie er annehmen, dass 2 Mole aufgenommen werden können, ein Teil jedoch zeolithartig abgegeben wird.

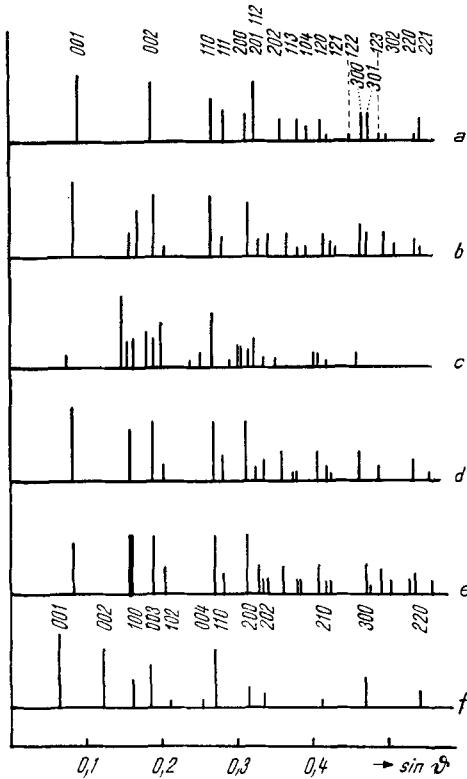


Fig. 3.

Röntgendiagramme der folgenden Calcium-Aluminiumhydroxysalze:
a) Nitrat, b) Chlorat, c) Jodat, d) Perchlorat, e) Permanganat, f) Pikrat.

Wir stellten ein Präparat dieses Chlorates her durch Zugabe einer geeigneten Menge von Aluminatlösung, die überschüssige Lauge enthielt, zu einer Lösung von 0,2-m. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ -Lösung. In konz. Calciumchloratlösung (1,3-m.) bildete sich das früher beschriebene, nadelige Hydroxychlorat (II). Die Zusammensetzung unseres Präparates der plätterigen Form ist in der Tabelle 4 aufgeführt; sie weicht etwas von der Idealformel ab, was mit der weniger sorgfältigen Darstellung zusammenhängen mag. Der Wassergehalt wurde nicht bestimmt.

Das Röntgendiagramm ist in der Figur 3 wiedergegeben; es besitzt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des Nitrats, ist aber mit diesem wohl nicht isotyp und lässt sich mit kleiner Zelle nicht vollkommen indizieren. Die Gitterdimensionen sind aus der Tabelle 5

ersichtlich; der Schichtenabstand ist um den erwarteten Betrag grösser als beim Nitrat.

Mylius hat beobachtet, dass sich neben dem nadeligen auch ein plättchenförmiges Hydroxyjodat bilden kann; es ist ihm aber nicht gelungen, dieses rein herzustellen.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang durch langsames Zufügen einer 0,02-m. Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu einer Lösung, die 0,025-m. an $\text{Al}(\text{OH})_4'$, 0,05-m. an OH' und 0,1-m. an KJO_3 war. Das Präparat bestand aus sehr feinen, zu Rosetten zusammengelagerten sechseitigen Blättchen. Die Analyse entsprach annähernd der Idealformel mit 3 H_2O (Tabelle 4).

Das Röntgendiagramm weicht recht beträchtlich von demjenigen des Chlorates ab, entspricht aber dem allgemeinen Typus dieser Hydroxysalze. 001 ist gegenüber 002 stark abgeschwächt, was dafür spricht, dass die schweren Jodatome zwischen den Hydroxydschichten angeordnet sind. Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass das durch a' und c gegebene Zellteilstück wiederum ein Formelgewicht enthält. Der Schichtenabstand ist um 1,1 Å grösser als beim Chlorat, was mit dem grösseren Wassergehalt zusammenhängen dürfte. In (III) haben wir nachgewiesen, dass das nadelige Hydroxyjodat im Ettringittyp kristallisiert und wahrscheinlich Ionen $(\text{JO}_3\text{OH})''$ enthält, also vierfach koordiniertes Jod. Der grosse Schichtenabstand und der höhere Wassergehalt sprechen dafür, dass auch beim plättchenförmigen Hydroxyjodat das Jod vierfach koordiniert ist und Ionen $(\text{JO}_3\text{OH}_2)'$ bildet.

Nach der in 2. erwähnten Methode wurden das bisher noch nicht beschriebene plättchenförmige Hydroxyperchlorat und das entsprechende Hydroxypermanganat hergestellt. In beiden Fällen wurden zu Rosetten zusammengelagerte sechseckige Plättchen erhalten; das Permanganat war rotviolett.

Es wurde nur das Permanganat analysiert. Das Verhältnis $\text{Ca}^{..}:\text{Al}^{..}:\text{MnO}_4'$ war 2:1,03:0,96, entsprach also befriedigend der Idealformel. Der Wassergehalt wurde nicht bestimmt.

Die Röntgendiagramme der beiden Verbindungen sind in Figur 3 wiedergegeben. Man erkennt, dass die beiden Verbindungen miteinander und mit dem Hydroxychlorat isomorph sind. Aus der Zusammenstellung der Tabelle 5 sieht man, dass auch die Gitterdimensionen der beiden Verbindungen fast die gleichen Werte haben.

Im weiteren wurde durch Versetzen einer Calciumpikrat-Lösung mit einer Mischung von Aluminat und Natronlauge ein Hydroxypikrat gefällt.

Es bestand aus kleinen, gelben Sphärolithen, die elektronenmikroskopisch als Aggregationen sehr dünner Plättchen erkannt werden konnten. Analytisch wurde nur das Verhältnis des Gehaltes von Calcium- zu Pikration bestimmt, es betrug 2:0,92, d. h. das Präparat enthielt etwas weniger Pikrat als der Idealformel $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ entspricht.

Das Röntgendiagramm (Fig. 3) lässt ohne weiteres eine Strukturverwandtschaft mit den übrigen Calcium-Aluminiumhydroxysalzen erkennen. Das Diagramm ist linienarm, die intensivsten Reflexe lassen sich als 001 und $hk\bar{0}$ indizieren, die übrigen entsprechen niedrig indizierten Pyramiden. Dies spricht dafür, dass die Zwischenschichten unvollkommen geordnet sind. Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle 5 angegeben. Der Schichtenabstand von 12,7 Å ist der grösste bei Calcium-Aluminiumhydroxysalzen bis jetzt beobachtete. Er ist verträglich mit der Annahme, dass die Pikrationen senkrecht zwischen den Calciumhydroxydschichten stehen.

d) Hydroxysalze mit zwei- oder dreiwertigem Anion.

Ein plättchenförmiges Hydroxysulfat ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden¹⁾. Die Zusammensetzung des über CaCl_2 getrockneten Präparates wird mit $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaSO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ angegeben. Nach *Mylius* gibt es über P_2O_5 schon bei Zimmertemperatur und ohne Vakuum zunächst 2 und im Vakuum 2 weitere Mole Wasser ab.

Da sich dieses Hydroxysulfat leicht in Ettringit umwandelt, ist es wesentlich, bei der Herstellung einen Überschuss an Sulfationen zu vermeiden. Wir sind so vorgegangen, dass wir eine 0,022-m. Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gleich rasch mit einer Lösung, enthaltend Aluminat, Natriumhydroxyd und -sulfat im stöchiometrischen Verhältnis des Hydroxysulfates in Wasser einfließen liessen. Wir erhielten so schön ausgebildete, nur wenig aggregierte sechseckige Plättchen. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

Die bis jetzt noch nicht bekannten plättchenförmigen Hydroxysalze mit Chromat- und Thiosulfation konnten in der gleichen Weise hergestellt werden, nur war es nicht nötig, einen Überschuss an Fremdanion zu vermeiden. Analytisch wurde nur das Verhältnis der Ca- zu den Anionen bestimmt. Beim Chromat war es 2:0,52, beim Thiosulfat 2:0,48. Für die Hydroxysalze mit zweiwertigem Anion (X'') gilt demnach die Formel $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlX}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_n$.

Schliesslich wurde auch noch ein Wolframat erhalten, und zwar durch Zufügen von Calciumhydroxydlösung zu einer Lösung von Aluminat, Natriumhydroxyd und Natriumwolframat. Das Hydroxywolframat ist unter der Mutterlauge nicht beständig, es zerstetzt sich unter Ausscheidung von Calciumwolframat. Chromat und Wolframat waren hochdispers, liessen aber unter dem Elektronenmikroskop sehr dünne, sechseckige Plättchen erkennen. Das Hydroxywolframat wurde nicht analysiert, es dürfte aber der allgemein gültigen Formel entsprechen.

Die Röntgendiagramme der vier Verbindungen mit zweiwertigem Anion sind in der Figur 4 wiedergegeben. Sie gleichen durchaus den Diagrammen der Hydroxysalze mit einwertigem Anion. Diejenigen von Sulfat und Thiosulfat sind unter sich und von denjenigen des Chromates und des Wolframates deutlich verschieden. Die beiden letzteren Verbindungen scheinen isomorph zu sein. Die Unterschiede der Diagramme bei kleinen Ablenkungswinkeln dürften auf den verschiedenen Atomformfaktor zurückzuführen sein. Dieser bedingt beim Wolframat aus ähnlichen Gründen wie beim Jodat eine starke Abschwächung des 001-Reflexes. Die intensiven Reflexe des Wolframates lassen sich analog indizieren wie beim Chromat, das vollständig hexagonal indizierbar ist. Die schwachen Linien mit kleinem

¹⁾ Vgl. *W. R. C. Mylius*, l. c.

Ablenkungswinkel können Prismen und Pyramidenreflexen mit kleinem l zugeordnet werden, wenn die Zelle (d. h. a') verdreifacht wird.

Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Der Schichtenabstand ist beim Chromat, Wolframat und Thiosulfat nur wenig verschieden. Das Sulfat dagegen zeigt ein wesentlich kleineres c . Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Wassergehalt des Sulfates kleiner war als der der übrigen, hier erwähnten Hydroxysalze.

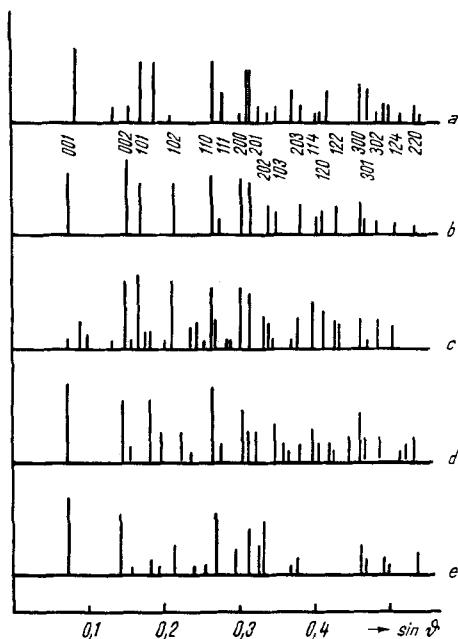


Fig. 4.

Röntgendiagramme der folgenden Calcium-Aluminiumhydroxysalze:
a) Sulfat, b) Chromat, c) Wolframat, d) Thiosulfat, e) Hexacyanoferrat (III).

Tabelle 6.

Gitterdimensionen der Hydroxysalze mit 2- und 3-wertigem Anion.

Anion	$\text{SO}_4^{''}$	$\text{CrO}_4^{''}$	$\text{WO}_4^{''}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{''}$	$\text{Fe}(\text{CN}_6)^{'''}$
$a' (\text{\AA}) \dots$	5,75	5,75	5,75	5,75	5,75
$c (\text{\AA}) \dots$	8,9	10,0	10,3	10,4	10,8

Schliesslich wurde durch Zugabe von Calciumhydroxydlösung zu einer Lösung von Aluminat, Natronlauge und rotem Blutlaugen-salz auch noch das Calcium-Aluminiumhydroxyhexacyanofer-rat (III) hergestellt. Der Niederschlag bestand aus sechsseitigen

z. T. zu Sphärolithen aggregierten Plättchen. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

Aus dem Röntgendiagramm (vgl. Fig. 4) ist aber ersichtlich, dass eine den übrigen Hydroxysalzen analoge Verbindung vorliegt. Sie dürfte sich mit einem $a = 3a'$ vollkommen indizieren lassen. Der Schichtenabstand ist noch etwas grösser als bei den zweiwertigen Ionen $XO_4^{''}$. Der Verbindung kommt sehr wahrscheinlich die Formel $Ca_2(OH)_6Al[Fe(CN)_6]_{0,33}(H_2O)_n$ zu.

4. Gegenseitige Umwandlung der Hydroxysalze ineinander.

Durch Zugabe eines Hydroxysalzes in die Lösung eines Alkalisalzes mit anderm Anion lässt sich dieses u. U. unter vollkommener Erhaltung der äussern Form, d. h. topochemisch umwandeln.

Es wurden einige orientierende Versuche über die Umsetzung von Hydroxychlorid in Hydroxynitrat und umgekehrt ausgeführt. Da die Verbindungen eine merkliche Löslichkeit besitzen, und zwar beide fast die gleiche¹⁾, wurden die Natriumsalzlösungen, um eine Auflösung des Ausgangsmaterials zu vermeiden, vor dem Versuch mit dem Endprodukt gesättigt. Zur Erzielung einer rascheren Umsetzung und zur Vermeidung von Komplikationen ist es zweckmässig, die Suspension ständig zu schütteln. Da sich die Bodenkörper äusserlich gar nicht verändern, kann das Fortschreiten der Reaktion nur röntgenographisch festgestellt werden.

Ein Versuch bei dem Hydroxynitrat in einer Lösung von 1-m. NaCl, gesättigt an Hydroxychlorid, geschüttelt wurde, ergab folgendes: Schon nach drei Stunden Reaktionsdauer traten auf dem Röntgendiagramm neben den Hydroxynitratreflexen die intensivsten, d. h. die Basisreflexe des Hydroxychlorides auf. Mit der Zeit vermehrte sich die Menge des Hydroxychlorides auf Kosten des Hydroxynitrates und die Umsetzung war nach ca. einem Tag beendet. Die Umwandlung erfolgte also zweiphasig.

Die Umsetzung des Hydroxychlorides in das Hydroxynitrat, unter gleichen Versuchsbedingungen wie oben erwähnt, erfolgte wesentlich rascher und war schon nach 2 Stunden weitgehend beendet.

Es ist dies insofern erstaunlich, als bei der durch die reversible Umsetzungsgleichung:



gegebenen Hinreaktion eine Abnahme, bei der Rückreaktion eine Zunahme des Schichtenabstandes stattfindet.

Weitern Einblick in den Reaktionsablauf gestatteten Umsetzungsversuche von Hydroxylpermanganat in Chloridlösung. Grössere, nach der Diffusionsmethode hergestellte Kristalle wurden in einem niedrigen Schälchen mit 1-m. NaCl Lösung, die an Hydroxychlorid gesättigt war, überschichtet und das Gefäss hierauf luftdicht abgeschlossen. Mikroskopisch konnte festgestellt werden, wie sich die

¹⁾ J. Foret, l. c.

Lösung schwach violett färbte, und sich vom Rand der Kristallplättchen her langsam eine helle Zone, d. h. mit dem Farbton der Lösung nach innen verbreiterte, bis schliesslich das ganze Plättchen umgesetzt war.

Dadurch ist erwiesen, dass die Umsetzung von den Kristallrändern her parallel zu den Schichten verläuft, ähnlich wie bei der Umsetzung des Manganaluminiumchlorids zum Doppelhydroxyd¹⁾. Im Unterschied zu diesem letztern Beispiel erfolgt aber im ersten Falle die Umwandlung zweiphasig.

Der genaue Mechanismus dieser interessanten Umsetzungen bedarf weiterer Abklärung.

Die Hydroxydoppelsalze werden in alkalischem Milieu auch in Doppelhydroxyd umgesetzt. In einer ersten Versuchsreihe, in der Michel²⁾ Hydroxychlorid zu Natronlauge verschiedener Konzentration (0,1—1-m.) gab und ruhig stehen liess, wurde festgestellt, dass im Laufe mehrerer Tage der Chloridgehalt des festen Bodenkörpers stark abnahm, ohne dass sich der Aluminiumhydroxydgehalt wesentlich veränderte. Mikroskopisch und röntgenographisch konnte zunächst keine Veränderung festgestellt werden, es trat demnach bei dieser behinderten Zudiffusion der Hydroxylionen ein teilweiser Austausch der Chlorionen ohne wesentliche Gitteränderung ein, und zwar bei einem Versuch in 1-m. NaOH bis zu einer Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlCl}_{0,4}(\text{OH})_{0,6}$. Bei längerer Versuchsdauer bildete sich das kubische Tricalciumhydroxydialuminat $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ neben Calciumhydroxyd.

Wird eine Suspension von Hydroxynitrat in Natronlauge gerührt, so findet im Laufe weniger Stunden eine topochemische Umsetzung zu plättchenförmigem Doppelhydroxyd statt. Auch beim Hydroxychlorid bildet sich, wenn die Suspension gerührt wird, im wesentlichen das plättchenförmige Doppelhydroxyd, doch treten Komplikationen auf, die vorläufig noch nicht geklärt sind. Diese topochemischen Umwandlungen der Hydroxysalze zu Doppelhydroxyd sind den gegenseitigen Umsetzungen der Hydroxysalze ineinander an die Seite zu stellen. Damit ergibt sich auch auf chemischem Wege die schon in (I) hervorgehobene enge Beziehung zwischen Hydroxydoppelsalzen und Doppelhydroxyden. Über letztere soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung der Calcium-Aluminiumhydroxysalze angegeben. Sie beruht darauf, dass eine Lösung, die Alkalialuminat und das Alkalisalz mit gewünschtem Anion enthält, mit einer Lösung von Calciumhydroxyd, eventuell in Mischung mit Calciumsalz, zusammengegeben wird.

¹⁾ E. Ribi, Diss. Bern 1948; W. Feitknecht, Bl. 1949, D 15.

²⁾ K. Michel, Diss. Bern 1946.

2. Nach dieser Methode wurde eine Reihe schon bekannter und einige neue hexagonale plättchenförmige Calcium-Aluminiumhydroxysalze hergestellt und röntgenographisch untersucht, und zwar Salze mit folgenden Anionen: Cl' , Br' , J' , NO_3' , ClO_3' , JO_3' , ClO_4' , MnO_4' , Pikration, SO_4'' , CrO_4'' , WO_4'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$.

3. Alle diese Hydroxysalze sind formal gleich zusammengesetzt und nach dem gleichen Prinzip gebaut. Sie besitzen ein Doppelschichtengitter; Calciumhydroxydschichten, bei denen jedes dritte Ca-Ion fehlt, sind unterteilt von Schichten, die Al-Ionen, ein weiteres Anion und Wasser enthalten. Ein Teil des Wassers kann zeolithartig abgegeben werden, bei weitergehender Entwässerung kann eine diskontinuierliche Abnahme des Schichtenabstandes eintreten. Der angegebene Bau kann am einfachsten durch folgende Formel wiedergegeben werden: $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$, oder, um den Doppelschichtencharakter zu betonen, $\text{Ca}_2(\text{OH})_6 \rightleftharpoons \text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$.

4. Die Röntgendiagramme können hexagonal indiziert werden, und es lassen sich die wesentlichsten Gittergrößen, nämlich der Abstand der Calciumionen in den Hauptschichten und der Schichtenabstand, berechnen. Der erstere ist bei allen Verbindungen fast genau gleich, nämlich 3,32 Å, der letztere ist bestimmt durch den Raumbedarf des Anions und des Wassers; der kleinste beobachtete Wert ist 6,9 Å beim wasserfreien Chlorid, der grösste 12,8 Å beim Pikrat.

5. Die folgenden Hydroxysalze bilden Gruppen isomorpher oder isotypen Verbindungen:

- a) Chlorid, Bromid, Jodid wasserfrei,
- b) die nämlichen wasserhaltig,
- c) Chlorat, Perchlorat, Permanganat,
- d) Chromat und Wolframat.

Diese Gruppen sind unter sich und mit den übrigen Hydroxysalzen je nach Grösse und Ladung des Anion mehr oder weniger ähnlich.

Das beschriebene Bauprinzip bedingt Strukturanalogen bei ganz verschiedenem Anion.

Die in der Arbeit erwähnten elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden ermöglicht durch Beiträge aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes.

Universität Bern, Institut für anorg., analyt. und
physikal. Chemie.
