

8. Zur Struktur der wasserfreien Zinkhalogenide

I. Die wasserfreien Zinkchloride

von H. R. Oswald und H. Jaggi

(29. X. 59)

In einer unlängst erschienenen kurzen Mitteilung¹⁾ berichtet BREHLER über röntgenographische Untersuchungen an ZnCl_2 . Völlig unabhängig davon ist die Bearbeitung dieser Verbindung vor einiger Zeit auch von uns aufgenommen worden.

Nach DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von BRUNI & FERRARI²⁾ soll das wasserfreie Zinkchlorid im C19-Typ (hexagonales Schichtengitter) kristallisieren wie eine Reihe von Dichloriden zweiwertiger Metalle (Mg, Ni, Co, Fe, Mn usw.). Aus Elektronenbeugungsaufnahmen an ZnCl_2 -Filmen erhaltene Netzebenenabstände stimmen mit diesem Befund nahezu überein (YAMAGUCHI³⁾). Trägt man jedoch die a - oder c/a -Werte dieser Verbindungen gegen die Ionenradien der betreffenden Metalle auf, so entsteht eine stetige Kurve, aus der einzig ZnCl_2 stark herausfällt.

BASSETT und Mitarb.⁴⁾ unterschieden andererseits nach mikroskopischen Untersuchungen vier Modifikationen von ZnCl_2 , von denen keine mit dem rhomboedrischen CoCl_2 (C19-, d. h. CdCl_2 -Typ) isomorph war.

1. Präparativer und morphologischer Teil. – Die von uns untersuchten Präparate von ZnCl_2 wurden hergestellt:

- a) durch Sublimation im Vakuum über P_2O_5 ;
- b) durch Abkühlen von heiss gesättigten wässrigen ZnCl_2 -Lösungen;
- c) Bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen von ZnCl_2 wird durch Stehen über P_2O_5 langsam Wasser entzogen;
- d) aus Schmelzen.

Die RÖNTGEN-Aufnahmen wurden in einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF mit Cu-K α -Strahlung aufgenommen, wobei die Verarbeitung der Präparate unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgte. Teilweise wurde direkt in Glaskapillaren sublimiert.

Übereinstimmend mit BREHLER gelang es, drei Kristallarten zu unterscheiden, die wir als α -, β -, γ - ZnCl_2 bezeichnen möchten.

α - ZnCl_2 : Entsteht rein durch Sublimation (a) in Form vierseitiger, kurzprismatischer oder nadeliger Kristalle. Nach b) werden meist Gemische mit anderen Modifikationen erhalten. c) liefert die reine α -Modifikation in z. T. mehrere Millimeter grossen tetragonalen Bipyramiden. In Übereinstimmung mit DIETZ⁵⁾ kristallisiert auch weit unterhalb 28° statt «Monohydrat» (eigentlich $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$) metastabil noch wasserfreies Salz.

Aus Schmelzen (d) kristallisiert bei sehr rascher Abkühlung reines α - ZnCl_2 , bei langsamer Abkühlung erhält man Gemische mit β - ZnCl_2 oder γ - ZnCl_2 .

Das relativ linienarme Pulverdiagramm von α - ZnCl_2 stimmt überein mit den ASTM-Karten II/358 und I/0822. Es konnte röntgenographisch nachgewiesen werden, dass sich durch Sublimation oder aus Schmelzen durch nicht allzu rasche Abkühlung entstandenes α - ZnCl_2 im Laufe von Wochen in die β -Modifikation umwandelt.

¹⁾ B. BREHLER, Naturw. 46, 106 (1959).

²⁾ G. BRUNI & A. FERRARI, Rend. Accad. naz. Lincei 4, 10 (1926).

³⁾ S. YAMAGUCHI, Sci. Pap. Inst. Tokyo 38, 12, 382 (1940/41); Nature 146, 333 (1940).

⁴⁾ H. BASSETT & H. H. CROUCHER, J. chem. Soc. 1930 [II], 1784; H. BASSETT & W. L. BEDWELL, *ibid.* 1937 [II], 2479.

⁵⁾ R. DIETZ, Z. anorg. allg. Chem. 20, 240 (1899).

Die aus Schmelzen erhaltenen Präparate enthalten vielfach einige ganz schwache Reflexe von β -Zn(OH)Cl⁶⁾.

Die Kristalle wurden als optisch positiv und, im Gegensatz zu BREHLER, als einachsig charakterisiert.

β -ZnCl₂: Tritt seltener auf. Methode b) liefert β - nur im Gemisch mit α - und γ -ZnCl₂. Nach Vorschrift c) erhält man bisweilen tetragonale Bipyramiden oder flache, quadratische Platten, die sich durch ihre optischen Eigenschaften (negativ, einachsig) leicht von α -ZnCl₂ unterscheiden lassen. Aus Schmelzen (d) nur im Gemisch mit α - oder γ -ZnCl₂ erhalten.

Das Pulverdiagramm von β -ZnCl₂ ist relativ linienarm, aber verschieden von demjenigen des α -ZnCl₂.

γ -ZnCl₂: Entsteht nie durch Sublimation. Rein dargestellt kann diese Verbindung werden durch Methode b), indem man kochend gesättigte ZnCl₂-Lösung bis auf 60° abkühlen lässt. Die Verbindung scheidet sich ab als pseudohexagonal verdrillingte Platten oder Aggregate solcher. Die Kristalle sind optisch zweiachsig, positiv. Nach c) wurde γ -ZnCl₂ nicht erhalten, hingegen aus Schmelzen bei sehr langsamer Abkühlung. Das RÖNTGEN-Diagramm ist sehr linienreich.

Verschiedene röntgenographisch untersuchte MERCK-*p. A.*-Präparate erwiesen sich als Gemische der 3 Modifikationen, wobei in längere Zeit gelagerten Flaschen β - und γ -ZnCl₂ mengenmässig dominierten.

Verwechslungen mit RÖNTGEN-Linien von ZnCl₂-Hydraten wurden durch die Aufnahme von Diagrammen der in Frage kommenden Verbindungen ausgeschlossen.

2. Struktureller Teil. – In der Arbeit von BREHLER wurde nur die Struktur von β -ZnCl₂ beschrieben (C13-, d. h. HgJ₂-Typ; $a = 3,70 \pm 0,05$ Å; $c = 10,6 \pm 0,1$ Å)^{6a)}. Das Pulverdiagramm wurde von uns nach der Methode von DE WOLFF⁷⁾ indiziert, wobei die genauen Gitterdimensionen aus Eichaufnahmen mit reinstem KCl ermittelt wurden.

Unsere tetragonale Elementarzelle mit

$$\begin{array}{ll} a = 3,696 \pm 0,005 \text{ Å} & \\ c = 10,71 \pm 0,01 \text{ Å} & \text{Raumgruppe } D_{4h}^{15} - P 4_2/nmc \\ c/a = 2,90 & Z = 2 \end{array}$$

stimmt mit der Zelle von BREHLER gut überein. Die Übereinstimmung mit dem C13-Typ äussert sich in der überraschenden Ähnlichkeit des RÖNTGEN-Diagramms mit demjenigen des roten HgJ₂.

Die Zelle enthält (in guter Übereinstimmung mit der Dichtemessung) 2 Molekeln ZnCl₂. Die Raumbeanspruchung beträgt 73,2 Å³ pro ZnCl₂. Abstände Zn – Cl: 2,28 Å.

Die Struktur von α -ZnCl₂. Die Indizierung des Pulverdiagramms nach der Methode von DE WOLFF ergibt eine tetragonale Elementarzelle mit

$$\begin{array}{ll} a = 5,398 \pm 0,006 \text{ Å} & Z = 4 \\ c = 10,33 \pm 0,01 \text{ Å} & V = 301,0 \text{ Å}^3 \\ c/a = 1,91. & \end{array}$$

Zwischen $D_{\text{Röntg.}} = 3,00$ und $D_4^{25} \text{ gem.} = 2,93$ ⁸⁾ herrscht befriedigende Übereinstimmung.

⁶⁾ W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD & H. E. FORSBERG, *Chimia* 13, 113 (1959); H. E. FORSBERG & W. NOWACKI, *Acta chem. scand.* 13, 1049 (1959).

^{6a)} Wie wir durch eine kurze Mitteilung inzwischen erfahren haben, hat BREHLER aus Einkristallaufnahmen die Struktur des α -ZnCl₂ ebenfalls bestimmt und kommt zum gleichen Resultat wie wir (B. BREHLER, *Naturw.* 46, 554 1959)).

⁷⁾ P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* 10, 590 (1957).

⁸⁾ W. KLEMM, W. TILK & S. V. MÜLLENHEIM, *Z. anorg. allg. Chem.* 176, 1 (1928).

Es wurden folgende Auslöschungen beobachtet:

(hkl)	nur mit $h+k+l$	$= 2n$
(hkl)	nur mit $2k+l$	$= 2n+1$ oder $4n$
(hhl)	nur mit $2h+l$	$= 4n$
(hko)	nur mit $h = 2n$; $k = 2n$	

Da wegen $Z = 4$ bei den meisten Raumgruppen, die in Frage kommen (tetragonal innenzentriert), nur spezielle Lagen besetzt sein können, darf nicht aus der Auslöschungstabelle direkt auf die Raumgruppe geschlossen werden, sondern es müssen noch die zusätzlichen Auslöschungen der speziellen Lagen mitberücksichtigt werden. Durch systematische Kombination der möglichen vierzähligen und achtzähligen Lagen blieb nur die Raumgruppe $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ übrig mit Zn in 4a und Cl in $8d^9$. Alle andern Kombinationen ergaben unwahrscheinliche Atomabstände oder Koordinationen.

Mit den Punktlagen

Zn:	0 0 0	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{3}{4}$
Cl:	x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$	\bar{x} $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{8}$	$\frac{3}{4}$ x $\frac{7}{8}$	$\frac{1}{4}$ \bar{x} $\frac{7}{8}$
	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{8}; \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{8}$			

und dem Parameter $x = 0,25$ wurden auf einer elektronischen Rechenmaschine (BULL Gamma) Intensitäten berechnet. Die Atomformfaktoren f wurden nach VAND und Mitarb.¹⁰⁾ aus einer Reihe entwickelt. LORENTZ- und Polarisations-Faktor sowie der Temperaturfaktor wurden nach DE WOLFF¹¹⁾ berücksichtigt durch Multiplikation mit $1/\sin^2\theta$. Die in der Tabelle aufgeführten Intensitäten sind 1/10000 der Absolutwerte.

Die Messung der Intensitäten erfolgte durch Photometrieren der GUINIER-Filme auf einem Photometer von KIPP & ZONEN mit PHILIPS-Schreiber. Zur Auswertung gelangte eine Reihe von mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten aufgenommenen Filmen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten darf als gut bezeichnet werden.

Die Figur zeigt die für α -ZnCl₂ vorgeschlagene Struktur. Sie ist charakterisiert durch eine leicht tetragonal deformierte kubisch dichteste Anionenpackung. Die Zink-Ionen liegen, wie bei der Struktur von β -ZnCl₂, wiederum regelmässig in $\frac{1}{4}$ der verfügbaren Tetraederlücken, haben also auch hier Vierer-Koordination. Die besetzten Tetraeder sind durch gemeinsame Chlorid-Ionen über alle Ecken *räumlich* verknüpft; sie folgen sich längs gegenläufigen, 4zähligen Schraubungsachsen.

Beim β -ZnCl₂ dagegen liegen die Zink-Ionen in Schichten zwischen den Chlorid-Ionen; es ist gut verständlich, weshalb im Falle der Raumstruktur des α -ZnCl₂ die ausgeprägte Basisspaltbarkeit und die negative Doppelbrechung fehlen.

Die Zn-Cl-Abstände betragen 2,30 Å, was genau der Summe der tetraedrischen Standardradien von PAULING¹²⁾ entspricht. Den gleichen Zn-Cl-Abstand hat

⁹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, 1952.

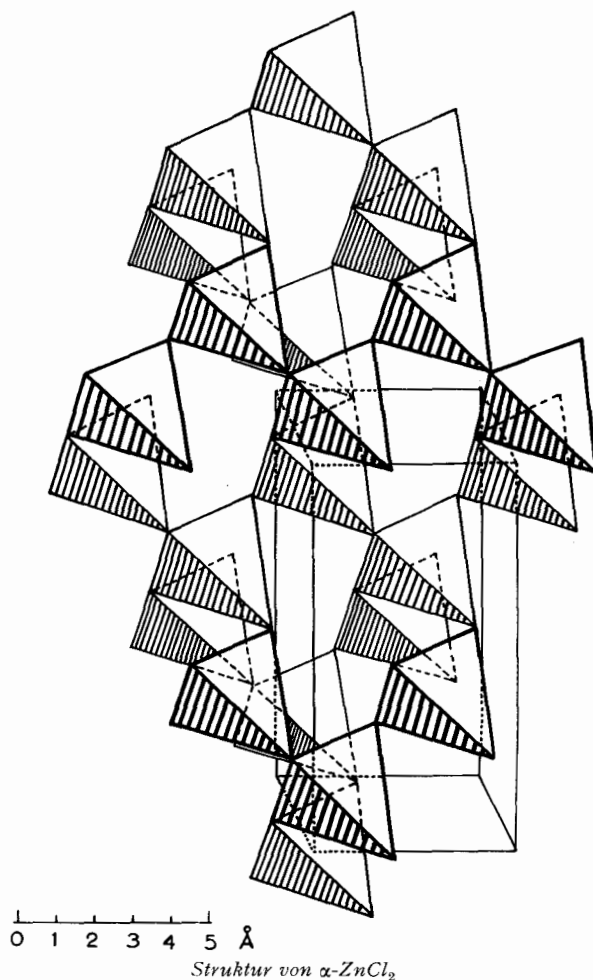
¹⁰⁾ V. VAND, P. F. EILAND & R. PEPINSKI, Acta cryst. 10, 303 (1957).

¹¹⁾ P. M. DE WOLFF, Acta cryst. 6, 359 (1953).

¹²⁾ L. PAULING & M. L. HUGGINGS, Z. Krystallogr. 87, 205 (1934).

MCMURDIE¹³⁾ bei $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, wo Zn auch tetraedrisch koordiniert ist, gefunden. Die Cl-Cl-Abstände betragen 3,81 bzw. 3,74 Å.

Ein ZnCl_2 nimmt bei der α -Modifikation $75,2 \text{ Å}^3$ ein, gegenüber $73,2 \text{ Å}^3$ bei $\beta\text{-ZnCl}_2$. Die etwas weniger dichte Packung von $\alpha\text{-ZnCl}_2$ steht im Einklang mit den präparativen Beobachtungen der langsamen Umwandlung in $\beta\text{-ZnCl}_2$. Diese Um-



wandlung lässt sich im Gittermodell von $\alpha\text{-ZnCl}_2$ durch blosse Verschiebung der Hälfte der Zn-Atome längs der c -Achse um $c/4$ leicht veranschaulichen. $\alpha\text{-ZnCl}_2$ dürfte mindestens bei Zimmertemperatur weniger beständig sein als β , doch ist die Umwandlung stark gehemmt.

Eine hexagonal-rhomboedrische Form von ZnCl_2 mit der Zelle von BRUNIFERRARI konnte nicht aufgefunden werden. Das Pulverdiagramm dieser Autoren weist, mit Ausnahme des fehlenden ersten Reflexes, sehr grosse Ähnlichkeit mit den

¹³⁾ H. F. MCMURDIE, Trans. electrochem. Soc. 86, 313 (1944).

Indizierung von α -ZnCl₂Vergleich von gemessenen und berechneten $\sin^2 \Theta \cdot 10^4$ und von berechneten und gemessenen Intensitäten

Index	d gemessen	$\sin^2 \Theta \cdot 10^4$		Intensitäten ($\cdot 10^{-4}$)	
		gemessen	berechnet	berechnet	gemessen
011	4,79	259,1	259,2	177	170
112	3,08	629,0	629,6	274	266
013	2,903	704,1	704,0	57	56
020	—	—	814,4	< 1	< 3
004	—	—	889,7	< 1	< 3
022	—	—	1037	0*)	n. beob.
121	2,351	1073	1074	66	64
123	1,975	1520	1519	41	42
015	1,928	1596	1594	19	18
220	1,910	1627	1629	70	65
024	1,866	1703	1704	131	126
031	1,773	1887	1888	15	13
130	—	—	2036	0*)	n. beob.
132	1,621	2259	2259	85	82
033	1,595	2332	2333	11	13
125 }	1,569	2410	2408 }	21 }	61
116 }			2409 }	39 }	
224	—	—	2519	< 1	< 3
231	1,482	2701	2703	17	18
026	—	—	2816	0*)	n. beob.
134	—	—	2926	0*)	n. beob.
017	1,423	2930	2928	8	9
233	1,374	3143	3147	14	12
035	1,357	3220	3223	7	8
040	1,350	3257	3258	24	26
042	—	—	3480	0*)	n. beob.
141	1,299	3517	3517	11	11
008	1,290	3562	3559	11	11
127	1,259	3744	3743	10	11
332	1,236	3884	3887	18	18
143	1,225	3957	3962	9	8
235 }	1,212	4037	4037 }	9 }	41
136 }			4038 }	35 }	
240	—	—	4072	< 1	< 3
044	—	—	4147	< 1	< 3
242	—	—	4295	0*)	n. beob.
028	—	—	4373	< 1	< 3
037	—	—	4557	4	< 4
019	—	—	4708	3	< 4
145	1,105	4856	4852	6	4
244	1,094	4956	4962	50	45

*) Dadurch, dass die Zn-Atome eine Lage mit zusätzlicher Auslöschung einnehmen (4a) und auch die Cl-Atome eine Lage mit speziellen Parametern besetzen, werden die berechneten Intensitäten einiger Reflexe gleich null.

starken Reflexen von α -ZnCl₂ auf. Da der C19-Typ ebenfalls eine fast kubisch dichteste Anionenpackung besitzt und nur aus Analogie zu andern Dichloriden zweiwertiger Metalle vorgeschlagen wurde, liegt die Möglichkeit einer Fehlinterpretation nahe. Darauf deutet auch die geringe Tendenz von ZnCl₂ zur Bildung von Mischkristallen mit den Dichloriden von Mg, Co usw. Der relativ tiefe Schmelzpunkt von ZnCl₂ (313°) sowie die Morphologie der verschiedenen Modifikationen sprechen ebenfalls gegen eine rhomboedrische Schichtstruktur.

Herrn Prof. W. FEITKNECHT möchten wir für seine wertvolle Unterstützung und für die Diskussion dieser Arbeit bestens danken. Dem Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bern verdanken wir die Benützung der elektronischen Rechenmaschine.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden drei Modifikationen von wasserfreiem Zinkchlorid morphologisch und röntgenographisch untersucht.

Die Struktur von α -ZnCl₂ wurde aus Pulveraufnahmen mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF bestimmt.

Die von BREHLER kürzlich mitgeteilte Struktur von β -ZnCl₂ wurde durch unabhängige Untersuchungen bestätigt.

In beiden Fällen ist das Zink tetraedrisch von vier Chlorid-Ionen koordiniert.

Universität Bern, Institut für
anorganische, analytische und physikalische Chemie

9. Zur Struktur der wasserfreien Zinkhalogenide

II. Zinkbromid und Zinkjodid¹⁾

von H. R. Oswald

(29. X. 59)

Im Anschluss an die vorangehende Arbeit haben wir auch die Strukturen des wasserfreien Zinkbromids und Zinkjodids untersucht.

ZnBr₂ soll nach Elektronenbeugungsaufnahmen von YAMAGUCHI²⁾ rhomboedrisch kristallisieren, mit der Raumgruppe D₃⁷ oder D_{3d}⁵ (letztere entspricht dem CdCl₂- oder C19-Typ).

ZnJ₂ besitzt nach demselben Autor³⁾ hexagonale Struktur (Raumgruppe D_{3d}³). PINSKER und Mitarb.⁴⁾ geben, ebenfalls aus Elektronenbeugungsaufnahmen, den C19-Typ an. Nach Pulveraufnahmen von BALCONI⁵⁾ soll ZnJ₂ jedoch tetragonal, ähnlich dem roten HgJ₂, kristallisieren.

¹⁾ I. Mitteilung: H. R. OSWALD & H. JAGGI, *Helv.* **43**, 72 (1960).

²⁾ S. YAMAGUCHI, *Sci. Pap. Inst. Tokyo* **39**, 291 (1941/42).

³⁾ S. YAMAGUCHI, *Sci. Pap. Inst. Tokyo* **39**, 357 (1941/42).

⁴⁾ S. G. PINSKER *et al.*, *Ž. Fiz. Chim. russ.* **20**, 1401 (1946); S. G. PINSKER, *Acta physicochim. URSS* **18**, 477 (1943).

⁵⁾ M. BALCONI, *Rendic. Soc. mineralog.* **5**, 49 (1948).