

starken Reflexen von $\alpha\text{-ZnCl}_2$ 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 ZnCl_2 zur Bildung von Mischkristallen mit den Dichloriden von Mg, Co usw. Der relativ tiefe Schmelzpunkt von ZnCl_2 (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 $\alpha\text{-ZnCl}_2$ wurde aus Pulveraufnahmen mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF bestimmt.

Die von BREHLER kürzlich mitgeteilte Struktur von $\beta\text{-ZnCl}_2$ 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.

ZnBr_2 soll nach Elektronenbeugungsaufnahmen von YAMAGUCHI²⁾ rhomboedrisch kristallisieren, mit der Raumgruppe D_3^7 oder D_{3d}^5 (letztere entspricht dem CdCl_2 - oder C19-Typ).

ZnJ_2 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 ZnJ_2 jedoch tetragonal, ähnlich dem roten HgJ_2 , 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).

Kristalle von wasserfreiem Zinkbromid und -jodid wurden von uns hergestellt:

- durch Sublimation im Vakuum über P_2O_5 ;
- durch Umkristallisation aus heiss gesättigten Lösungen;
- durch Stehenlassen einer gesättigten wässrigen Lösung über P_2O_5 ; Auskristallisation durch langsamen Wasserentzug.

Die Methoden b) und c) müssen bei $ZnBr_2$ bei leicht erhöhter Temperatur (ca. 40°) durchgeführt werden, da sonst $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ auskristallisiert. Bei ZnJ_2 erhält man auch bei Zimmertemperatur noch wasserfreies Salz⁶⁾.

Durch Sublimation wurden bei beiden Verbindungen hauptsächlich glänzende, farblose, vierseitige Nadeln erhalten, aus wässriger Lösung mehr pseudo-oktaedrische Kristalle oder quadratische Platten. Die erhaltenen Formen stimmen völlig mit den Beobachtungen vieler älterer Autoren überein. Die Kristalle stellen tetragonale Bipyramiden dar und erwiesen sich als optisch einachsig, positiv.

Von den sehr hygroskopischen Präparaten wurden in der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF mit Cu-K α -Strahlung Pulveraufnahmen hergestellt, wobei die Verarbeitung unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgte. Teilweise wurde auch direkt in Markröhrchen sublimiert, welche in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera aufgenommen wurden. Die erhaltenen Aufnahmen der verschiedenen Präparationen stimmten für das Bromid und das Jodid unter sich völlig überein, Anzeichen für Polymorphie wurden nicht beobachtet. Die intensiveren Reflexe des Diagramms von ZnJ_2 decken sich mit den Angaben der ASTM-Karte I/1436; für $ZnBr_2$ fehlt eine solche.

Die Indizierung der Aufnahmen erfolgte nach der Methode von DE WOLFF⁷⁾, wobei je 60–65 Reflexe verwendet wurden. Die Diagramme beider Verbindungen zeichnen sich aus durch das Auftreten einer relativ geringen Zahl sehr intensiver Linien neben vielen schwachen, zu deren Sichtbarmachung besondere Aufnahmen mit extrem langer Belichtungszeit nötig waren. Zur Dämpfung der Untergrundschwärzung wurde der Film mit Al-Folie belegt. Die erzielte Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen $\sin^2\theta$ -Werten ist sehr gut. Die genauen Gitterkonstanten wurden aus Eichaufnahmen mit reinstem KCl ermittelt.

Die Elementarzellen der beiden offensichtlich isomorphen Verbindungen sind tetragonal, mit

$$\begin{array}{lll} a = 11,40 \pm 0,02 \text{ \AA}, & c = 21,80 \pm 0,04 \text{ \AA}, & Z = 32 \text{ für } ZnBr_2; \\ a = 12,27 \pm 0,02 \text{ \AA}, & c = 23,54 \pm 0,04 \text{ \AA}, & Z = 32 \text{ für } ZnJ_2. \end{array}$$

Es besteht eine ausgeprägte, beinahe kubische Pseudozelle mit

$$\begin{array}{lll} a' = a/2 = 5,70 \text{ \AA}, & c' = c/4 = 5,45 \text{ \AA}, & Z = 2 \text{ bei } ZnBr_2, \\ a' = a/2 = 6,13 \text{ \AA}, & c' = c/4 = 5,88 \text{ \AA}, & Z = 2 \text{ bei } ZnJ_2, \end{array}$$

welche die intensiven Reflexe erklärt, während nur die schwachen Linien zur Vielfachung der Zelle zwingen.

Die beobachteten Reflexe sind sämtliche vereinbar mit den Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe D_{4h}^{20} - $I4_1/acd$.

Zwischen experimentell ermittelten und berechneten Dichtewerten herrscht gute Übereinstimmung:

$$\begin{array}{ll} ZnBr_2: D_4^{25} \text{ gem.} = 4,20^8) & D_{\text{röntg.}} = 4,22 \\ ZnJ_2: D_4^{25} \text{ gem.} = 4,74^8) & D_{\text{röntg.}} = 4,78 \end{array}$$

Die gefundene Pseudozelle deutet mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine leicht deformiert kubisch-flächenzentrierte, d. h. dichtest gepackte Anordnung der Anionen. Nach den bei $ZnCl_2$ gemachten Erfahrungen dürften die Zink-Ionen in einer noch zu

⁶⁾ R. DIETZ, Z. anorg. allg. Chem. 20, 240 (1899).

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

⁸⁾ W. BILTZ & E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. 134, 125 (1924).

ermittelnden Weise regelmässig auf die Tetraederlücken verteilt sein, was die schwachen Reflexe und damit die Vervielfachung der Pseudozelle zur Folge hat. Das Pulverdiagramm des mit $a = 12,25 \text{ \AA}$ kubisch kristallisierenden SnJ_4 , dessen Anionen ebenfalls kubisch dichtest gepackt angeordnet sind⁹⁾, zeigt in seinen starken Reflexen sehr grosse Ähnlichkeit zum Diagramm von ZnJ_2 .

Nach unserem Vorschlag umgeben die Halogenid-Ionen die Zink-Ionen in einem ganz schwach tetragonal deformierten Tetraeder, mit Zn-Br-Abständen von $2,43 \text{ \AA}$, Zn-J-Abständen von $2,62 \text{ \AA}$, was, wie bei den beiden ZnCl_2 -Modifikationen mit tetraedrischer Koordination ($\text{Zn-Cl} = 2,28 - 2,30 \text{ \AA}$), genau der Summe der tetraedrischen Standardradien von PAULING¹⁰⁾ entspricht. Eine Anordnung der Zink-Ionen in den Oktaederlücken wird ferner unwahrscheinlich gemacht, indem die Zn-Halogen-Abstände in diesem Falle die Summe der oktaedrischen Ionenradien wesentlich übersteigen würden.

Bei den von uns untersuchten Diagrammen können die von YAMAGUCHI bzw. PINSKER ermittelten hexagonalen Zellen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Auch die Morphologie der Kristalle steht in Widerspruch zur Annahme eines hexagonalen Schichtgitters, da die entsprechenden Verbindungen in dünnen Plättchen kristallisieren. Es bleibt offen, ob diese Autoren andere Modifikationen untersucht haben, doch könnte auch folgende Erklärung gegeben werden:

Die Kristalle zeigen beim Eintrocknen der Mutterlauge Tendenz, sich mit der $[111]$ -Fläche parallel der Unterlage abzuschneiden. Bei senkrechter Durchstrahlung dieser Platten ergeben die stark streuenden Jodid-Ionen ein pseudohexagonales Netz, dessen schwache Verzerrung durch Elektronenbeugung kaum feststellbar sein dürfte. Beim C19-Typ sind die Anionen ebenfalls kubisch dichtest gepackt, und die Abänderung durch unseren Strukturvorschlag besteht nur in der leichten Verzerrung und der Anordnung der Zink-Ionen in den Tetraederlücken statt den Oktaederlücken, wodurch das hexagonale Schichtengitter zu einem tetragonalen Raumgitter wird. Wenn man unserer Anionenpackung ein «hexagonales» a zuordnet, erhält man für ZnBr_2 $3,94 \text{ \AA}$, für ZnJ_2 $4,25 \text{ \AA}$, was mit den Werten von YAMAGUCHI und PINSKER ($3,94$ bzw. $4,25 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Für diese Erklärung spricht auch noch folgende Tatsache: Trägt man die a - oder c/a -Werte der Bromide oder Jodide von Ni, Co, Fe, Mn, Cd, welche alle in hexagonalen Schichtengittern kristallisieren, gegen die Ionenradien der betreffenden Metalle auf, so erhält man einigermaßen stetige Kurven. Die Punkte für die Zellen von YAMAGUCHI und PINSKER fallen jedoch total aus diesen Kurven heraus.

Zu der erwähnten ZnJ_2 -Zelle von BALCONI ist zu bemerken, dass in den starken Reflexen natürlich eine Ähnlichkeit mit dem Typ des roten HgJ_2 besteht, da man auch dort eine kubisch dichteste Anionenpackung hat. Weiter geht jedoch die Analogie nicht.

Herrn Prof. W. FEITKNECHT sei bestens gedankt für seine rege Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Prof. P. M. DE WOLFF, Delft, sowie Herrn Dr. H. JAGGI für die Diskussion der Ergebnisse.

⁹⁾ Strukturbericht 7, 234 (1931).

¹⁰⁾ L. PAULING & M. L. HUGGINS, Z. Krystallogr. 87, 205 (1934).

ZUSAMMENFASSUNG

Wasserfreies ZnBr_2 und ZnJ_2 wurde morphologisch und röntgenographisch untersucht.

Die Diagramme wurden rechnerisch indiziert. Die Elementarzellen sind tetragonal. Beide Salze sind isostrukturell.

Die Anionen sind in einer leicht deformiert kubisch dichtesten Packung angeordnet, wobei die Zink-Ionen in einer noch zu beschreibenden, regelmässigen Weise auf die Tetraederlücken verteilt sind.

Es wird eine Erklärung für die abweichenden Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen vorgeschlagen.

Universität Bern, Institut für
anorganische, analytische und physikalische Chemie

10. Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen ^{16}O und ^{18}O bei der Rektifikation von leichtem und schwerem Wasser

von Peter Baertschi und Max Thürkauf

(29. X. 59)

1. Einleitung

Bei unsern Untersuchungen über die Isotopentrennung bei der Rektifikation von Wasser¹⁾ wurde festgestellt, dass unter gleichen Bedingungen die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen bei der Destillation von H_2O etwas stärker ist als bei der Destillation von D_2O . Abgesehen vom allgemeinen Interesse, das diesem Unterschied der Trennparameter der Systeme $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ zukommt, ist er auch von praktischer Bedeutung für die Auslegung von Trennkaskaden für die Gewinnung von H_2^{18}O . Bei diesen findet eine rasch fortschreitende Konzentrierung des D_2O statt, so dass bei den höhern Stufen, die im wesentlichen D_2O verarbeiten, mit einem kleineren Trennfaktor für die ^{18}O -Konzentrierung gerechnet werden muss als für die Anfangsstufen, in denen H_2O destilliert wird.

Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, die Grösse dieses Isotopie-Effektes der Trennfaktoren von $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ bzw. $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Dabei wurden auch neue Werte für den bereits von verschiedenen Autoren²⁾ gemessenen Trennfaktor des Systems $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ gefunden, was in Anbetracht der sehr starken Schwankungen der besagten Literaturwerte als wünschenswert erschien.

¹⁾ P. BAERTSCHI & W. KUHN, Proceedings of the 1. Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 8, 411 (1956).

²⁾ G. N. LEWIS & R. F. CORNISH, J. Amer. chem. Soc. 55, 2616 (1933); M. H. WAHL & H. C. UREY, J. chem. Physics 3, 411 (1935); F. H. RIESENFELD & T. L. CHANG, Z. physik. Chem. B 33, 127 (1936); I. DOSTROVSKI, I. GILLIS, D. R. LLEWELLYN & B. H. VROMEN, J. chem. Soc. 1952, 673; ZHAVARONKOV, UVAROV & SEVRYNGOVA, Primenenie Mechanykh Atomov v Anal. Khim. Akad. Nauk SSSR 1955, 223; MCWILLIAMS, PRATT, DELL & IONES, Trans. Instr. chem. Engrs. 34, 24 (1956). – Vgl. Zusammenfassung der Resultate bei I. DOSTROVSKI & A. RAVIV, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North Holland Publ. Co. 1958, S. 336.