

# Die Kristallstruktur von Zink-hydroxidsulfat I, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$

VON Y. IITAKA

*Abt. für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern,\*  
Bern, Switzerland*

UND H. R. OSWALD

*Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern,  
Bern, Switzerland*

UND S. LOCCHI

*Abt. für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern,  
Bern, Switzerland*

(Eingegangen am 14. Juni 1961)

Single crystals of  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  have been synthesized and the crystal structure has been determined by X-ray methods. The crystals are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with

$$a = 4,93_7, \quad b = 6,23_1, \quad c = 14,37_6 \text{ \AA}.$$

The structure has been refined by [100] and [010] Fourier and difference-Fourier syntheses. One of the two Zn atoms has an octahedral, the other one a tetrahedral coordination of oxygen atoms. The  $\text{ZnO}_6$  octahedra are linked by shared edges to form chains parallel to  $b$ , while the  $\text{ZnO}_4$  tetrahedra form zigzag chains parallel to  $a$  by sharing corners.

## 1. Einleitung

Die Zink-hydroxidsulfate sind vor allem aus den Arbeiten von Feitknecht (1953) bekannt. Sie wurden kürzlich von Brönnimann (1959) eingehend bearbeitet, wobei für die sulfatreichsten Präparate mit der Bezeichnung Zink-hydroxidsulfat I die Zusammensetzung  $1 \text{ ZnSO}_4 \cdot 1-1,5 \text{ Zn}(\text{OH})_2 \cdot 1-2 \text{ H}_2\text{O}$  gefunden wurde. Dem Pulverdiagramm nach schien es sich dabei jedoch um ein Gemisch mehrerer Verbindungen zu handeln, weshalb wir versuchten, bei höheren Temperaturen möglichst sulfatreiche Verbindungen rein herzustellen.

Durch Umsetzung von ZnO (je 1 g) in  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  (je 20 g) im Einschlussrohr bei 300 °C. während 48-72 Stunden konnten farblose, bis zwei mm. lange Kristalle erhalten werden, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  entspricht:

	Berechnet	Gefunden
$\text{Zn}^{2+}$	50,2%	50,9%
$\text{SO}_4^{-2}$	36,8%	36,6%
$\text{OH}^-$ (Differenz)	13,0%	12,5%
	<u>100,0%</u>	<u>100,0%</u>

Der etwas erhöhte Zinkgehalt dürfte von winzigen, im Mikroskop beobachteten ZnO-Einschlüssen herühren. Die Verbindung ist an Luft gut beständig, zersetzt sich aber in Wasser oder verdünnten  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen.

## 2. Experimentelles

Die farblosen, orthorhombischen Kristalle sind nach der  $b$ -Achse verlängerte, flache Prismen. Zwei Kristalle der ungefähren Grösse 0,07 und 0,2 mm. wurden für die Röntgenaufnahmen verwendet. Der erstere wurde um die  $b$ -Achse gedreht, während der zweite parallel zu der (010)-Ebene geschnitten wurde, um die Proben für die  $a$ - und  $c$ -Achsen zu erhalten. Alle Röntgenaufnahmen wurden mit ungefilterter Kupferstrahlung aufgenommen. Weissenbergaufnahmen um die drei Hauptachsen zeigten, dass die Elementarzelle orthorhombisch ist mit den Dimensionen

$$a = 4,93_7 \pm 0,005, \quad b = 6,23_1 \pm 0,006, \\ c = 14,37_6 \pm 0,015 \text{ \AA}.$$

Aus den systematischen Auslöschungen ergibt sich die Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten  $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4]$ .  $V = 442,3 \text{ \AA}^3$ . Daraus berechnet sich eine Dichte von  $3,92_5 \text{ g.cm.}^{-3}$ , während  $3,93_0 \text{ g.cm.}^{-3}$  gemessen wurden (pyknometrisch bei genau 20 °C.). Der lineare Absorptionskoeffizient für  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung beträgt  $\mu = 151,2 \text{ cm.}^{-1}$ .

Die Intensitäten wurden aus integrierten Weissenbergaufnahmen bestimmt. Nach Berücksichtigung des Lorentz- und Polarisationsfaktors wurden die Absorptionskorrekturen angebracht. Die um die  $b$ -Achse (bzw.  $a$ - oder  $c$ -Achse) gedrehten Kristalle wurden als Zylinder mit  $\mu R = 0,5$  (bzw. 1,5) behandelt. Die korrigierten Intensitäten wurden nach der Wilson-

\* Mitt. Nr. 121.

Methode auf eine absolute Basis gebracht. Es ergab sich ein mittlerer Temperaturfaktor von 1,83 und  $1,81 \text{ \AA}^2$  für die  $(h0l)$ - und  $(0kl)$ -Ebenen.

### 3. Strukturbestimmung

Die Patterson-Projektion entlang der  $b$ -Achse zeigte ein starkes Maximum bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , welches darauf schließen lässt, dass die schweren Atome entlang einer zweizähligen Schraubennachse liegen. Der Abstand zwischen diesen Atomen von  $3,12 \text{ \AA}$  ( $\frac{1}{2}$  des  $b$ -Achsenabschnittes) entspricht einer normalen Zn-Zn-Distanz in Zn-Hydroxidsalzen. Eines der beiden unabhängigen Zn-Atome wurde auf diese zweizählige Schraubennachse gesetzt. In der  $(h0l)$ -Projektion überlagern sich diese entlang der zweizähligen Achse angeordneten beiden Zinkatome, und die Patterson-Synthese konnte weitgehend interpretiert werden als Elektronendichte-Projektion mit einem Symmetriezentrum an diesem Punkt.

Die ersten Fourier-Synthesen, zu denen nahezu ein Drittel der beobachteten Reflexe gebraucht wurden, ergaben die zweiten Zn- und die S-Atome. Bei der Berechnung der Strukturformfaktoren mit den drei schweren Atomen ergaben sich  $R$ -Werte von 39% ( $h0l$ ) und 48% ( $0kl$ ). Die Sauerstofflagen wurden dann bestimmt, indem eine regulär-oktaedrische Anordnung um die  $\text{Zn}_1$  und eine tetraedrische Anordnung um die S-Atome angenommen wurde. Diese Annahme verbesserte jedoch die  $R$ -Werte nur wenig. Selbst sukzessive Verfeinerung konnte für die  $(0kl)$ -Projektion den

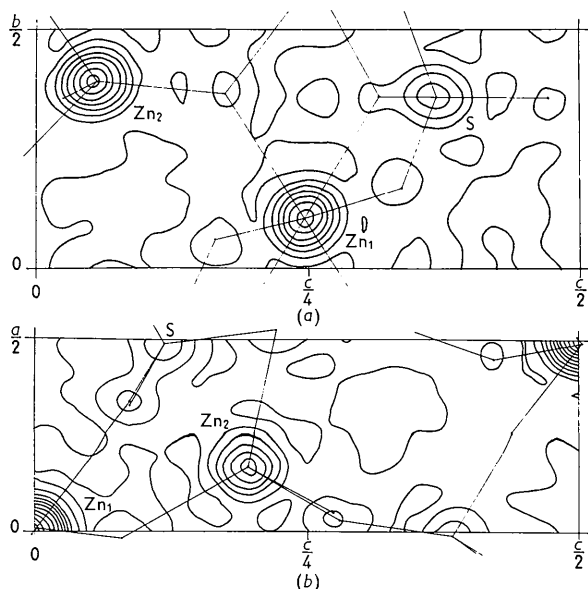


Fig. 1. Elektronendichte-Projektionen entlang der  $a$ -Achse (a) und entlang der  $b$ -Achse (b). (Ursprung auf  $2_1$ , Konturen in relativer Skala).

$R$ -Wert nicht verbessern. Es wurde dann angenommen, dass die Lagen der schweren Atome, welche recht

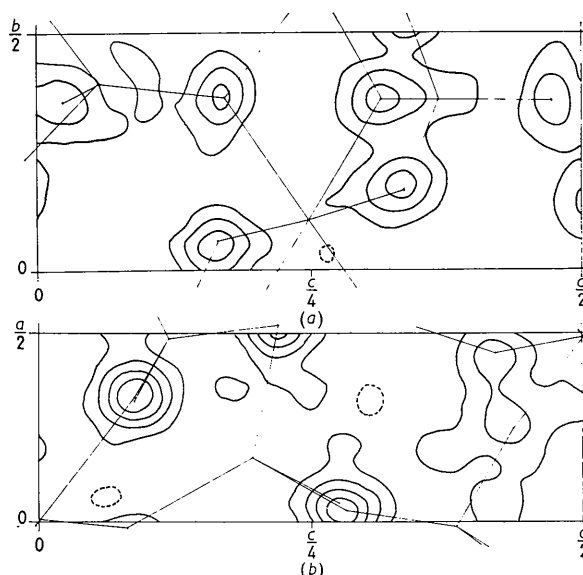


Fig. 2. Differenz-Fourier-Synthesen entlang der  $a$ -Achse (a) und entlang der  $b$ -Achse (b). Die Beiträge der Sauerstoffatome zu den  $F_c$ -Werten wurden weggelassen, um die Maxima der Sauerstoffatome herauskommen zu lassen. (Ursprung auf  $2_1$ ).

speziell gewählt worden waren ( $y=1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ ), fehlerhaft sein könnten. Eine sorgfältige Untersuchung der Patterson-Projektion zeigte, dass eine geringe Verlängerung der mit den schweren Atomen zusammenhängenden Maxima von geringen Abweichungen aus solch speziellen Lagen herrühren könnte. Es war jedoch nicht möglich, die Abweichungen aus Fourier-Synthesen zu bestimmen, da die mit einem so einfachen Modell berechneten Strukturformfaktoren keine Vorzeichen derjenigen speziellen Reflexe ergaben, welche für die Abweichungen massgebend sind. Dann wurden zwei alternative Reihen von Strukturformfaktoren berechnet, basierend auf der Annahme, dass das  $\text{Zn}_1$ -Atom in der einen oder andern Richtung aus der Lage mit  $y=1/8$  abweicht. Die eine der Möglichkeiten wurde wegen der schlechten Übereinstimmung der Strukturformfaktoren verworfen.

Tabelle 1. Atomparameter

(Ursprung halbwegs zwischen drei Paaren sich nicht überschneidender Schraubennachsen)

	$x$	$y$	$z$
$\text{Zn}_1$	0,257	0,605	0,003
$\text{Zn}_2$	0,418	0,890	0,196
S	0,739 <sub>5</sub>	0,358	0,117 <sub>5</sub>
$\text{O}_1$	0,001	0,357	0,065
$\text{O}_2$	0,573	0,168	0,085
$\text{O}_3$	0,581	0,557	0,088 <sub>5</sub>
$\text{O}_4$	0,200	0,862	0,079
$\text{O}_5$	0,784	0,356	0,220
$\text{O}_6$	0,800	0,852	0,224

(Der Temperaturfaktor wurde mit  $1,82 \text{ \AA}^{-2}$  eingesetzt).

Die weitere Verfeinerung wurde mit Hilfe von

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Der Ursprung wurde für jede Zone auf der  $2_1$ -Achse gewählt, wie in Fig. 1 dargestellt.  
Die Werte stellen  $\frac{1}{4}$  der Absolutwerte dar

hk	$1/4 F_o 1/4 F_c$	k l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	k l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	k l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	k l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	h l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	h l	$1/4 F_o 1/4 F_c$	
20	20.8	-22.3	0 2	9.6	-9.8	3 1	8.9	7.3	6 0	4.2	-3.9	114	7.1	5.5
40	14.8	15.8	0 4	14.6	18.5	3 2	11.3	-11.3	6 1	3.8	-2.8	115	12.0	13.2
60	19.7	-15.9	0 6	0	-4.4	3 3	6.3	5.3	6 2	2.6	2.9	116	4.3	-5.5
11	14.6	-14.4	0 8	0	1.2	3 4	12.6	-11.7	6 3	16.7	-16.6	117	0	0.7
21	12.5	13.9	010	34.1	-35.8	3 5	4.1	3.5	6 4	9.4	-9.2	118	2.0	2.1
31	7.2	-4.7	012	7.3	3.6	3 6	16.3	-16.0	6 5	7.3	3.5	2 0	19.9	22.3
41	12.2	10.8	014	10.0	-11.3	3 7	6.8	-5.6	6 6	9.8	11.3	2 1	13.1	-16.0
51	6.0	4.5	016	10.8	12.0	3 8	5.0	-4.9	6 7	13.3	-13.2	2 2	16.6	18.8
61	1.6	-0.8	018	0	-2.2	3 9	12.2	-12.7	6 8	0	-0.2	2 3	24.3	24.8
02	5.1	-4.2	1 1	12.7	-12.5	310	6.5	4.6	6 9	0	0.5	2 4	15.5	16.3
12	26.8	22.0	1 2	3.4	1.7	311	2.7	2.3	610	5.1	6.3	2 5	4.9	2.8
22	0	-0.7	1 3	22.1	-20.3	312	8.8	8.5	611	3.9	-2.2	2 6	10.7	11.9
32	35.0	-42.3	1 4	20.6	-18.6	313	2.5	1.7	612	3.6	-3.3	2 7	14.8	-13.8
42	0	0.8	1 5	3.3	1.7	314	0	1.4	7 1	0	1.2	2 8	28.3	31.4
52	10.1	6.9	1 6	18.0	-18.1	315	4.8	-4.2	7 2	3.8	5.0	2 9	5.6	6.3
62	2.4	2.2	1 7	13.4	12.9	316	8.5	7.6	7 3	3.5	-2.3	210	10.9	9.7
13	21.3	19.2	1 8	0	-0.8	317	3.3	2.1	7 4	4.9	5.4	211	9.8	-9.9
23	2.5	2.1	1 9	14.7	15.2	4 0	46.1	-47.8	7 5	3.4	-2.3	212	5.7	6.1
33	3.8	1.4	110	6.2	4.3	4 1	10.9	-10.9	7 6	7.4	6.3	213	6.2	4.9
43	4.1	2.4	111	0	2.1	4 2	4.0	2.0	7 7	3.7	2.4	214	6.2	6.3
53	7.6	-5.5	112	7.3	5.9	4 3	9.2	9.1	7 8	1.8	1.6	215	5.0	3.0
04	46.5	-47.8	113	3.3	3.2	4 4	11.8	-11.4	h l			216	4.8	4.9
14	1.4	0.6	114	0	0.3	4 5	0	0.3	217	3.6	-2.8	6 0	19.1	15.9
24	15.6	14.0	115	1.7	-0.9	4 6	9.3	8.7	0 2	10.2	9.8	6 1	2.1	-0.5
34	4.7	6.3	116	9.0	6.8	4 7	7.5	6.7	0 4	15.6	18.5	6 2	1.3	1.5
44	11.1	-10.6	117	4.3	-3.1	4 8	5.5	-2.5	0 6	2.4	4.4	6 3	4.6	4.2
54	0.7	-0.1	2 0	4.7	4.2	4 9	8.0	-8.4	0 8	3.2	1.2	6 4	3.3	2.5
15	1.9	0.8	2 1	1.2	-2.7	410	18.5	20.1	010	36.0	35.8	6 5	1.6	-1.2
25	9.7	-8.7	2 2	3.8	-4.1	411	0	0.9	012	6.3	3.6	3 5	5.5	-3.6
35	4.5	3.4	2 3	51.9	49.1	412	0	0.5	014	9.5	11.3	3 6	2.9	-3.5
45	6.2	-8.1	2 4	6.1	5.6	413	4.6	-5.8	016	10.8	12.0	3 7	3.9	3.2
06	3.9	3.9	2 5	3.0	0.3	414	7.1	6.4	018	2.8	2.2	3 8	3.0	-4.3
16	12.3	-8.5	2 6	8.5	-8.2	5 1	9.7	9.0	1 1	15.2	19.6	3 9	3.1	2.5
26	0	0.3	2 7	30.1	34.0	5 2	9.7	-7.0	1 2	15.6	-17.9	310	2.4	0.8
36	12.3	13.8	2 8	0	0.6	5 3	10.3	8.9	1 3	28.1	28.6	311	9.4	10.8
46	0	-1.0	2 9	4.5	-4.7	5 4	9.9	7.6	1 4	19.6	17.0	312	0	-1.2
17	5.0	-6.6	210	5.4	-5.7	5 5	1.9	-2.3	1 5	35.3	33.7	313	17.7	20.2
27	0	0.3	211	10.8	12.2	5 6	8.2	7.9	1 6	10.6	-9.0	314	2.6	2.7
37	1.2	0.4	212	2.7	2.9	5 7	7.1	-7.3	1 7	19.0	15.1	315	0	0.1
			213	19.5	-20.3	5 8	4.2	-2.7	1 8	7.7	9.0	4 0	14.6	15.8
			214	0	-1.4	5 9	8.6	-9.4	1 9	2.0	2.1	4 1	7.8	6.6
			215	0	-1.3	510	3.3	-2.7	4 2	14.3	4.3	4 2	14.3	16.2
			216	2.3	1.8	511	2.6	-3.4	4 3	3.1	-3.2	4 3	3.1	-3.2
			217	4.3	-2.7	512	0	0.2	4 4	7.7	6.4	4 4	7.7	6.4
						513	3.0	-3.2	4 5	5.5	-4.6	4 5	5.5	-4.6

Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen entlang der  $a$ - und  $b$ -Achsen ausgeführt. Die letzten Elektronendichte-Projektionen sind in Fig. 1(a), (b) abgebildet. In einem späteren Stadium wurden Korrekturen für sekundäre Extinktion angebracht, deren Koeffizient durch Auftragen von  $\ln(I_c/I_o)$  gegen  $I_c$  bestimmt wurde. Nun wurden alle Sauerstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen klar angezeigt, für welche die Beiträge der Sauerstoffatome bei  $F_c$  weggelassen wurden, und es wurde deutlich, dass die angenommene Verteilung der Sauerstoffatome stark verzerrt sein muss (Fig. 2(a), (b)). Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 enthält die Liste der beobachteten Struktur Faktoren und der endgültigen Werte der berechneten Struktur Faktoren. Es ergaben sich daraus  $R$ -Werte für die  $(0kl)$ -,  $(h0l)$ - und  $(hk0)$ -Ebenen von 14,2, 13,3 und 16,9%. Der mittlere Fehler ('standard deviation') der Elektronendichten und der Atomkoordinaten wurden mit Hilfe der Gleichung von Lipson & Cochran (1953) bestimmt:

$$\sigma(\rho) = 1,28 e \cdot \text{\AA}^{-2},$$

$$\sigma(r)_{Zn} = 0,011, \quad \sigma(r)_S = 0,020, \quad \sigma(r)_O = 0,040 \text{ \AA}.$$

#### 4. Diskussion der Struktur

Fig. 3(a), (b) zeigen die Projektionen der Struktur entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse. Die Struktur enthält sowohl oktaedrische wie auch tetraedrische Anordnungen von Sauerstoffatomen um Zinkatome. Aus Fig. 3(a) ist ersichtlich, dass Ketten von Zink-Sauerstoff-Oktaedern parallel der  $b$ -Achse gebildet werden. Jedes Oktaeder hat mit den benachbarten Oktaedern auf beiden Seiten eine gemeinsame Kante, genau wie bei der Verknüpfung der Titan-Sauerstoff-Oktaeder im Rutil. Diese Oktaederketten sind seitlich durch  $SO_4$ -Tetraeder zu Schichten verknüpft. Ein ähnliches Prinzip kann in der Struktur von Sillimanit ( $Al_2SiO_5$ ) gefunden werden. Es bestehen auch Beziehungen zu den von Lundgren (1959) bearbeiteten Hydroxidsulfaten vierwertiger Metalle ( $Ce^{IV}$ ,  $Th^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$  u. a.). Ein Ver-

gleich mit dem Strukturvorschlag von Feitknecht & Hugl-Carmes (1954) für das hexagonal kristallisierende Zinkhydroxidchromat I  $\beta$  ( $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) zeigt, dass dort ein etwas anderes Bauprinzip verwirklicht ist.

Fig. 4(a) enthält eine teilweise Projektion der Struktur längs  $c$ , welche die von den oktaedrisch koordinierten Zn-Atomen und  $\text{SO}_4$ -Gruppen gebildete Schicht zeigt.

Das zweite Zn-Atom ist von vier Sauerstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben. Diese Tetraeder sind über ihre Ecken zu Zickzack-Ketten entlang der  $a$ -Achse verknüpft. Die Anordnung der Tetraeder ist in Fig. 4(b) gezeigt und entspricht der Anordnung in der orthorhombischen Form von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Corey & Wyckoff, 1933).

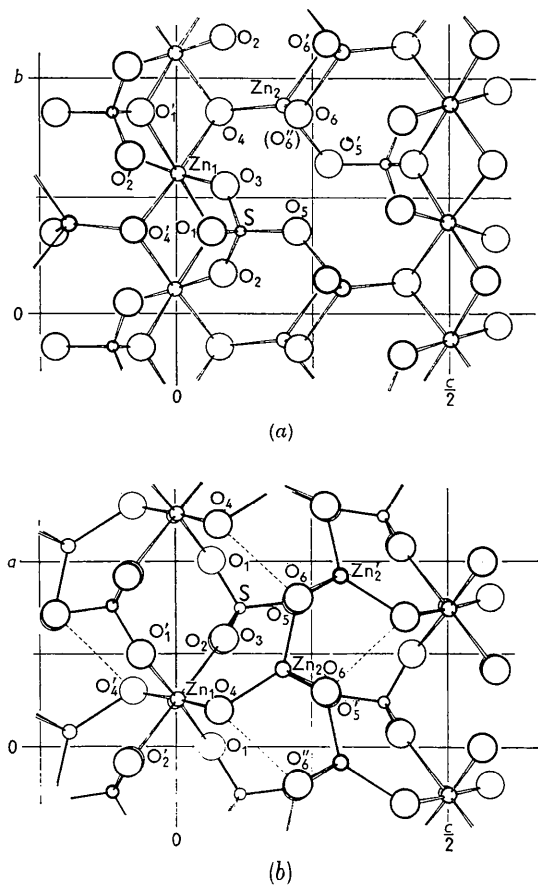


Fig. 3. Projektionen der Struktur entlang der  $a$ -Achse (a) und entlang der  $b$ -Achse (b).

Es handelt sich bei  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  um den zweiten Fall, dass oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Zinkatome in ein und demselben Kristallgitter auftreten, da Nowacki & Silverman (1961) bei der Strukturbestimmung von Zinkhydroxidchlorid II ( $4 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ganz analoge Verhältnisse angetroffen haben. Dort liegen drei oktaedrisch koordinierte Zinkatome in einer hexagonalen Schicht von

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ , während die restlichen zwei Zinkatome beidseitig aus der Hauptschicht herausgeschoben sind und je von drei  $\text{OH}^-$ - und einem Chloridion tetraedrisch koordiniert sind. Dies führt zu der Schreibweise ( $\text{Zn}_3(\text{OH})_8\text{Zn}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Die erwähnten Oktaederketten bei der Struktur von  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  können formell als letzter Überrest einer  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht aufgefasst werden.

Die Abstände und Winkel zwischen den Atomen eines Oktaeders, eines Tetraeders und des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sowohl das Zn-Sauerstoff-Oktaeder, als auch das Zn-Sauerstoff-Tetraeder sind stark deformiert, während das  $\text{SO}_4$ -Tetraeder annähernd regulär ist.

Tabelle 3. Atomabstände und Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder

<b>Zn<sub>1</sub> (Oktaeder)</b>					
Zn-O <sub>1</sub>	2,19 Å	O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	3,14 Å	∠ O <sub>1</sub> -Zn <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	96,0°
Zn-O <sub>3</sub>	2,04	O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	3,30	∠ O <sub>1</sub> -Zn <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	105,5
Zn-O <sub>4</sub>	1,96	O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	2,68	∠ O <sub>3</sub> -Zn <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	84,1
Zn-O <sub>1</sub> '	2,20	O <sub>1</sub> '-O <sub>2</sub> '	3,07	∠ O <sub>1</sub> '-Zn <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> '	91,2
Zn-O <sub>2</sub> '	2,10	O <sub>1</sub> '-O <sub>4</sub> '	3,24	∠ O <sub>1</sub> '-Zn <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> '	103,2
Zn-O <sub>4</sub> '	1,93	O <sub>2</sub> '-O <sub>4</sub> '	2,65	∠ O <sub>2</sub> '-Zn <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> '	82,2
		O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> '	2,92	∠ O <sub>1</sub> -Zn <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> '	85,9
		O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> '	2,54	∠ O <sub>1</sub> '-Zn <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	86,9
		O <sub>3</sub> -O <sub>1</sub> '	2,92		
		O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> '	3,03		
		O <sub>4</sub> -O <sub>1</sub> '	2,54		
		O <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> '	2,97		
<b>Zn<sub>2</sub> (Tetraeder)</b>					
Zn <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	2,00 Å	O <sub>4</sub> -O <sub>6</sub>	3,62 Å	∠ O <sub>4</sub> -Zn <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> '	104,8°
Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	1,94	O <sub>4</sub> -O <sub>6</sub> '	3,38	∠ O <sub>4</sub> -Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	133,2
Zn <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> '	2,06	O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> '	3,22	∠ O <sub>4</sub> -Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> '	112,6
Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> '	2,06	O <sub>5</sub> '-O <sub>6</sub>	2,97	∠ O <sub>5</sub> '-Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	95,7
		O <sub>5</sub> '-O <sub>6</sub> '	3,14	∠ O <sub>5</sub> '-Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> '	99,4
Zn <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	2,48	O <sub>6</sub> -O <sub>6</sub> '	3,17	∠ O <sub>6</sub> -Zn <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> '	104,7
Zn <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,71				
<b>SO<sub>4</sub>-Gruppe</b>					
S-O <sub>1</sub>	1,50 Å	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,44 Å	∠ O <sub>1</sub> -S-O <sub>2</sub>	108,0°
S-O <sub>2</sub>	1,52	O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,44	∠ O <sub>1</sub> -S-O <sub>3</sub>	108,0
S-O <sub>3</sub>	1,52	O <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	2,47	∠ O <sub>1</sub> -S-O <sub>5</sub>	111,8
S-O <sub>5</sub>	1,49	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,42	∠ O <sub>2</sub> -S-O <sub>3</sub>	105,8
		O <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	2,49	∠ O <sub>2</sub> -S-O <sub>5</sub>	112,2
		O <sub>3</sub> -O <sub>5</sub>	2,48	∠ O <sub>3</sub> -S-O <sub>5</sub>	110,7

Es ist sehr interessant festzustellen, dass vier der sechs O-Atome die zum Oktaeder gehören, von den  $\text{SO}_4$ -Gruppen stammen (Fig. 3(a)), wobei die ziemlich kompakten  $\text{SO}_4$ -Gruppen für die Deformation des Oktaeders verantwortlich sind. Die verbleibenden beiden Sauerstoffatome O<sub>4</sub> und O<sub>4</sub>' stellen wahrscheinlich  $\text{OH}$ -Gruppen dar und sind je an ein weiteres Zn-Atom gebunden, wodurch die Zink-Sauerstoff-Tetraeder gebildet werden. Diese Tetraeder haben, wie aus Fig. 4(b) ersichtlich ist, je zwei Sauerstoffatome O<sub>6</sub> und O<sub>6</sub>' gemeinsam, während das dritte Sauerstoffatom O<sub>5</sub>' zur  $\text{SO}_4$ -Gruppe gehört und das vierte Sauer-

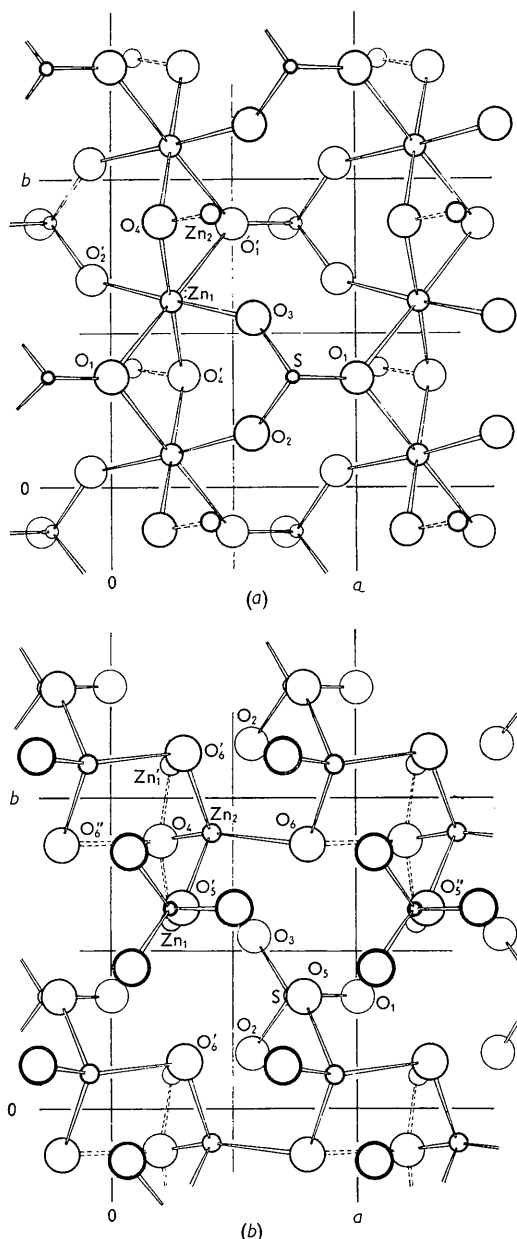


Fig. 4. Teilprojektionen der Struktur entlang der  $c$ -Achse um die Verknüpfung: (a) der Zn-Sauerstoff-Oktäeder und  $\text{SO}_4$ -Gruppen, (b) der Zn-Sauerstoff-Tetraeder und  $\text{SO}_4$ -Gruppen zu zeigen.

stoffatom  $\text{O}_4$  an ein anderes, oktaedrisch koordiniertes Zn-Atom gebunden ist. Wir schliessen, dass die beiden nicht aus  $\text{SO}_4$ -Gruppen gebildeten Sauerstoffatome  $\text{O}_4$  und  $\text{O}_6$  die OH-Gruppen sind.

Diese tetraedrisch koordinierten Zinkatome haben zwei weitere Sauerstoffatome als Nachbarn ( $\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$ ). Deren Abstände (2,48 Å und 2,71 Å) scheinen jedoch zu lang, um auch hier eine deformiert-

oktaedrische Koordination anzunehmen. Die grösste Annäherung von Sauerstoffatomen, die zu benachbarten Koordinationspolyedern gehören, ist, wie in Tabelle 4 angegeben, immer der Packungsabstand von rund 3 Å.

Tabelle 4. Andere kurze Atomabstände

$\text{Zn}_1 - \text{Zn}_1$	3,12 Å	$\text{O}_2 - \text{O}_6'$	3,06 Å
$\text{Zn}_1 - \text{Zn}_2$	3,39	$\text{O}_3 - \text{O}_5'$	3,17
$\text{Zn}_2 - \text{Zn}_2$	3,22	$\text{O}_3 - \text{O}_6$	2,89
$\text{Zn}_1 - \text{S}$	3,28	$\text{O}_4 - \text{O}_6''$	2,87*
$\text{Zn}_2 - \text{S}$	3,84	$\text{O}_5 - \text{O}_6$	3,09
$\text{Zn}_2' - \text{S}$	3,22	$\text{O}_5 - \text{O}_5'$	3,17
$\text{Zn}_2 - \text{O}_6''$	3,09	$\text{O}_5 - \text{O}_6''$	2,84
		$\text{O}_6 - \text{O}_2$	3,02

\* Vermutete Wasserstoffbrückenbindung.

Das von uns aufgenommen IR-Absorptionsspektrum von  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  enthält zwei verschiedene OH-Valenzschwingungen: Eine scharfe Bande bei 3600  $\text{cm}^{-1}$  und eine verbreiterte bei 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Die erste muss von einer praktisch freien OH-Gruppe herrühren, entsprechend einer  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Distanz von ca. 3,0 Å, während die zweite auf eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand von ca. 2,7 Å schliessen lässt. Ein kurzer Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand wurde zwischen den beiden Sauerstoffatomen  $\text{O}_4$  und  $\text{O}_6'$  gefunden (Fig. 3(b), 4(b)). Eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen würde eine nahezu tetraedrische Anordnung von Bindungen um  $\text{O}_4$  ergeben ( $\text{O}_4 - \text{Zn}_1$ ,  $\text{O}_4 - \text{Zn}_1'$ ,  $\text{O}_4 - \text{Zn}_2$ ,  $\text{O}_4 - \text{O}_6'$ ). Überdies würden diese Wasserstoffbrücken die vorher erwähnten Ketten von tetraedrisch koordinierten Zinkatomen entlang  $a$  stabilisieren.

Herrn Prof. Dr. W. Nowacki danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der Weissenberg-Kamera und für die Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht sei bestens gedankt für anregende Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. H. Jaggi verdanken wir die Mithilfe bei der Berechnung von Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen. Dem Institut für angewandte Mathematik der Universität Bern (Herrn Prof. Dr. W. Nef, Herrn Dr. R. Hüssler) danken wir für die Benützung der elektronischen Rechenmaschine Bull Gamma AET.

#### Literatur

- BRÖNNIMANN, M. (1959). Dissertation Universität Bern.  
 COREY, R. B. & WYCKOFF, R. W. (1933). *Z. Kristallogr.* **86**, 8.  
 FEITKNECHT, W. (1953). *Fortschr. chem. Forsch.* **2**, 670.  
 FEITKNECHT, W. & HUGI-CARMES, L. (1954). *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2107.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Crystalline State*, Vol. III, p. 288. London: Bell.  
 LUNDGREN, G. (1959). *Svensk kem. Tidskr.* **71**, 200.  
 NOWACKI, W. & SILVERMAN, J. N. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 21.