

## Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leonhardtite) und $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rozenite)\*

VON WERNER H. BAUR

Mineralogisch Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestr. 16–18, Deutschland

(Eingegangen am 11. August 1961)

Crystals of  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  have the lattice parameters

$$a = 5.92_2, b = 13.60_4, c = 7.90_5 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 51'$$

and

$$a = 5.97_9, b = 13.64_8, c = 7.97_7 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 26'$$

space group  $P2_1/n$ . The structures have been determined by two-dimensional Fourier and ( $F_o - F_c$ ) syntheses. Isolated  $Me_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  rings are linked by hydrogen bonds. Comparison with other salt hydrates which are accurately known reveals that certain details of these structures may be explained in terms of Pauling's electrostatic valence rule. The  $Me-\text{O}$  and  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  distances are altered if this rule fails to hold.

### 1. Einleitung

Die Kristallstrukturen des  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und des  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden aufgeklärt, um neue Aufschlüsse über die Kristallchemie der Salzhydrate einerseits, und über die Kristallchemie des zweiwertigen Eisens andererseits zu erhalten.

$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind als Minerale gefunden worden. Berdesinski (1952) nannte das  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Leonhardtite, Kubisz (1960) das  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Rozenite. Auch andere Bearbeiter haben diese Minerale beschrieben, zum Teil schon vor Berdesinski bzw. Kubisz. Da jedoch die früheren Beschreibungen falsch oder unvollständig waren, sollten die alten Mineralnamen gestrichen werden. Grawe (1945, 1956) hielt das  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  für  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und nannte es Starkeyite. Das Mineral, welches Schrauf (1891) als  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Siderotil, beschrieb, war vermutlich,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Fleischer, 1961). Mit  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind isotyp:  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, 1856), das als Mineral Ilesit genannt wird und  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , die als synthetische Produkte bekannt sind: Hammel (1939) stellte sie dar und identifizierte sie durch Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Es besteht ein Strukturvorschlag für das  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Schmitt, 1959). Die von Schmitt für die Mg-, Mn- und Fe-Sulfattetrahydrate angegebenen Gitterkonstanten stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen überein. Die Raumgruppenbestimmungen sind jedoch miteinander unvereinbar:  $P2_1/m$  bei Schmitt, gegenüber  $P2_1/n$  hier. Das von Schmitt mitgeteilte Pulverdiagramm von  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  widerspricht dem Schmitt'schen Strukturvorschlag, denn

\* Diese Arbeit ist von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen im November 1961 als Habilitationsschrift angenommen worden.

Linien, deren Intensitäten diesem Vorschlag zufolge sich gleich Null berechnen sollten, treten darin mit starker Intensität auf. Die hier abgeleitete Struktur dagegen erlaubt eine widerspruchsfreie Deutung dieses Pulverdiagramms. Da ausserdem in dem Schmitt'schen Modell Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von 1,1 Å vorkommen und der  $R$ -Wert mit 0,46 angegeben ist, muss der Strukturvorschlag von Schmitt (1959) als falsch zurückgewiesen werden.

### 2. Experimentelles

Bei 60 °C wurde eine wässrige, stark schwefelsaure Lösung von  $\text{FeSO}_4$  eingeeengt. Wie schon von Marignac (1856) beschrieben, bildeten sich erst Kristalle des  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dann die des Pentahydrats und schliesslich kristallisierte  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in blassgrünen, gut ausgebildeten Kristallen von einer Länge bis zu 3 mm. Die Hydrate des  $\text{MgSO}_4$  kristallisierten in gleicher Weise bei 50 °C aus der schwefelsauren Lösung (Wyruboff, 1889). Im Falle des  $\text{MgSO}_4$  war die Umwandlung in das Tetrahydrat vollständig, beim  $\text{FeSO}_4$  erhielt man ein Gemenge der verschiedenen Hydrate. Für die Gitterkonstantenbestimmung des  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden Kriställchen aus dem Handelspräparat von Merck (reinst) benutzt. Die Tracht der Kristalle dieser drei Tetrahydrate entsprach völlig der Beschreibung, die Marignac (1856) für das  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gegeben hat. Da die Kristalle sich an der Luft zersetzen, wurden sie in wasserfreiem Xylol aufbewahrt, wo sie sich mehrere Monate lang unverändert hielten. Mittels einer Rasierklinge liessen sich Spaltstücke von ca.  $1 \times 1 \times 0,2 \text{ mm}^3$  parallel den drei Ebenen (100), (010) und (001) abspalten. Diese Spaltplättchen wurden mit einem Film aus Kunstharz überzogen, um sie während der Röntgenaufnahmen vor der Verwitterung zu schützen.

Vom  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden auf der Precession-

kamera mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) Äquator- und Schichtlinienaufnahmen parallel [100], [010] und [001] angefertigt. Aus dem Vergleich mit Aufnahmen der Mn- und der Fe-Verbindung ging hervor, dass die drei Substanzen isotyp sind. Quantitative  $0kl$ - und  $hko$ -Intensitäten wurden von beiden Verbindungen mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) und Ag  $K\alpha$ -Strahlung (Pd-Filter) auf der Precessionkamera ( $\bar{\mu}=30^\circ$ ) gesammelt. Die Schwärzung der Reflexe war wegen der Grösse der Kristallplättchen so einheitlich, dass man sich damit begnügen konnte, die Maximalschwärzung mit einem registrierenden Mikrophoto-meter zu messen. Die Untergrundschwärzung wurde abgezogen. Da jede Reflexintensität im Durchschnitt auf jedem Film dreimal gemessen werden konnte und ausserdem die Messung im Mittel auf vier verschiedenen Filmen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten wiederholt wurde, erhielt man etwa 12 Einzelmessungen pro  $F_{hkl}$ . In den Zonen  $hko$  und  $0kl$  liessen sich beim  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  insgesamt 362 Reflexe vermessen; dasselbe gilt für das  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Reduktion der Intensitäten  $I$  auf die beobachteten Strukturfaktoren erfolgte nach den üblichen Methoden (Waser, 1951). Um einen Anhaltspunkt über die Streuung der Messwerte zu erhalten, wurden die beiden Hälften der  $hko$ -Aufnahmen des  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  getrennt ausgewertet. Der 'R-Wert' der so erhaltenen zwei Sätze,  $F_{o, \text{links}}$  und  $F_{o, \text{rechts}}$ , betrug für die Mo  $K\alpha$ -Daten ( $\sin \theta/\lambda < 0,70 \text{ \AA}^{-1}$ )  $R'_{\text{Mo}} = 0,024$  ( $R' = \sum |F_{o, l}| - |F_{o, r}| / \sum |F_{o, l}|$ ), für die ausserhalb des Mo-Bereichs liegenden Ag  $K\alpha$ -Daten ( $0,70 \text{ \AA}^{-1} < \sin \theta/\lambda < 0,90 \text{ \AA}^{-1}$ ) betrug  $R'_{\text{Ag}} = 0,052$ . Wenn man die Sätze  $F_{o, l}$  und  $F_{o, r}$  einerseits

für die Mo  $K\alpha$ - und andererseits für die Ag  $K\alpha$ -Daten mittelte und den 'R-Wert' für die Reflexe bildete, die sowohl in den Mo  $K\alpha$ - als auch in den Ag  $K\alpha$ -Daten vorkamen, so ergab sich  $R'_{\text{Mo, Ag}} = 0,039$ . Diese Übereinstimmung kann als befriedigend bezeichnet werden.

Alle kristallographischen Berechnungen wurden auf dem Magnettrommel-Rechner IBM 650 ausgeführt. Die Strukturfaktor- und Fouriersynthese-Programme waren von Shiono (1959) geschrieben worden, das Programm zur Berechnung interatomarer Abstände von Templeton (1957) und das Programm zur Reduktion von 2-dimensionalen Precession-Daten von Brown *et al.* (1959). Es erwies sich als nützlich, zu diesen Programmen einige vereinfachende Ergänzungsprogramme zu schreiben.

### 3. Gitterkonstanten und Raumgruppe

In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten und deren mittlere Fehler, die Achsenverhältnisse und die röntgenographischen Dichten angegeben. Zum Vergleich sind einige pyknometrisch bestimmte Dichten und reflexgoniometrisch gewonnene Achsenverhältnisse genannt, die mit den neuen röntgenographischen Werten bis auf einen Fall gut übereinstimmen. Das für  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  von Wyruboff (1889) teilweise und von Bokij (1933) vollständig bestimmte Achsenverhältnis ist unrichtig. Das dürfte damit zusammenhängen, dass die Substanz sich an der Luft sehr rasch zersetzt. Die Dichte des  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde aus den Dichtangaben für das  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ .

Tabelle 1. Gitterkonstanten, Achsenverhältnis, Dichte und optische Eigenschaften von  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$a$	$5,92_2 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$5,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$5,97_9 \pm 0,004 \text{ \AA}$
$b$	$13,60_4 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$13,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$13,64_8 \pm 0,004 \text{ \AA}$
$c$	$7,90_5 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$8,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$7,97_7 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\beta$	$90^\circ 51' \pm 10'$	$90^\circ 48' \pm 10'$	$90^\circ 26' \pm 10'$
$a : b : c$	$0,435_3 : 1 : 0,581_1$	$0,432 : 1 : 0,582$	$0,438_1 : 1 : 0,584_5$
$D_{\text{röntg.}}$	$2,00_7 \text{ g.cm.}^{-3}$	$2,26_3 \text{ g.cm.}^{-3}$	$2,28_8 \text{ g.cm.}^{-3}$
$a : b : c$	$0,450 : 1 : ?$	$0,4321 : 1 : 0,5820$	$0,4373 : 1 : 0,5833$
$\beta$	$90^\circ 11'$	$90^\circ 53'$	$91^\circ 05'$
$a : b : c$	$0,45223 : 1 : 0,63154$		$0,43797 : 1 : 0,58715$
$\beta$	$90^\circ 37'$		$90^\circ 31'$
$D_{\text{pyknom.}}$	$D = 2,01 \text{ g.cm.}^{-3}$ (4)	$D = 2,261 \text{ g.cm.}^{-3}$ (5) $D_4^{25} = 2,201 \text{ g.cm.}^{-3}$ (7)	$D^{15} = 2,227 \text{ g.cm.}^{-3}$ (6) $D_4^{25} = 2,293 \text{ g.cm.}^{-3}$ (7) $D^{21} = 2,2775 \text{ g.cm.}^{-3}$ (3)
Brechungszahlen	$n_\alpha = 1,490 \pm 0,003$ $n_\beta = 1,491 \pm 0,003$ $n_\gamma = 1,497 \pm 0,003$	$n_\alpha = 1,508 \pm 0,003$ $n_\beta = 1,518 \pm 0,003$ $n_\gamma = 1,522 \pm 0,003$	$n_\alpha' = 1,528$ $n_\gamma' = 1,543$
Opt. Achsenwinkel	$2V = 50^\circ$	$2V$ ziemlich gross	$2V = \text{ca. } 90^\circ$
Opt. Charakter	+	-	-

(1) Groth (1908)

(2) Bokij (1933)

(3) Scharizer (1928)

(4) Interpoliert nach Angaben im Gmelin (1939)

(5) Topsoe (1872)

(6) Thorpe & Watts (1880)

(7) Moles & Crespi (1927)

(8) Robson (1927)

(9) Larsen & Glenn (1920)

(10) Kubisz (1960)

6 H<sub>2</sub>O und MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, die in Gmelins Handbuch (1939) verzeichnet sind, interpoliert. Tabelle I enthält auch die optischen Daten der drei Verbindungen.

Aus den systematischen Auslöschungen, 0*kl* nur mit  $k=2n$  und  $h0l$  nur mit  $h+l=2n$  vorhanden, ergibt sich als charakteristische Raumgruppe für alle drei Substanzen  $P2_1/n$ . Der Zellinhalt ist  $Z=4$ .

#### 4. Gang der Strukturbestimmung

Patterson-Projektionen parallel [100] und [001] wurden für beide Verbindungen berechnet. Durch Vergleich der Patterson-Projektionen parallel [100] konnte die Lage des Mg<sup>2+</sup> bzw. Fe<sup>2+</sup> bestimmt werden. Mit Hilfe der Lage des Metallatoms liessen sich auch ungefähre Parameter für das Schwefelatom finden. Unter Annahme einer tetraedrischen Koordination der Sauerstoffatome um das Schwefelatom und einer oktaedrischen Koordination um das Fe-Atom gab es nun nur eine räumlich mögliche Anordnung der Sauerstoffe der Sulfatgruppe und der Wassermoleküle. Es befinden sich danach alle Atome auf der allgemeinen vierzähligen Punktlage:  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ . Die erste Strukturfaktor-

Rechnung ergab für die 0*kl*-Reflexe im Bereich bis zu  $\sin \theta/\lambda=0,70 \text{ \AA}^{-1}$  für FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O eine ungefähre Übereinstimmung der berechneten Struktur-faktoren  $F_c$  mit den beobachteten Struktur-faktoren  $F_o$ , der  $R$ -Wert betrug  $R=0,45$ . In 10 aufeinanderfolgenden Fourier- und Differenz- $(F_o - F_c)$ -Synthesen konnte der  $R$ -Wert für die Fe-Verbindung im Bereich bis zu  $\sin \theta/\lambda=0,90 \text{ \AA}^{-1}$  auf 0,068 gesenkt werden. Ausgehend von den Parameterwerten der Fe-Verbindung wurden auch die Parameter der Mg-Verbindung parallel [100] in sieben Zyklen von  $(F_o - F_c)$ -Synthesen bis zu einem  $R$ -Wert von 0,080 verfeinert. Fig. 1(a) zeigt für die Mg-Verbindung die absolute Fourier-Synthese, die nach Abschluss der Verfeinerungsrechnung parallel [100] gerechnet wurde. In dieser Projektion sind die Atome gut aufgelöst und die Verfeinerung liess sich ohne Schwierigkeiten durchführen. In der Projektion parallel [001] dagegen überlappen einige Atome, die Verfeinerung war daher etwas schwieriger. Sie konnte erst begonnen werden, nachdem in der Projektion parallel [100] die Bestimmung der Atomkoordinaten abgeschlossen worden war. Die beiden Projektionen gemeinsamen  $y$ -Parameter wurden der [100]-Projektion entnommen und

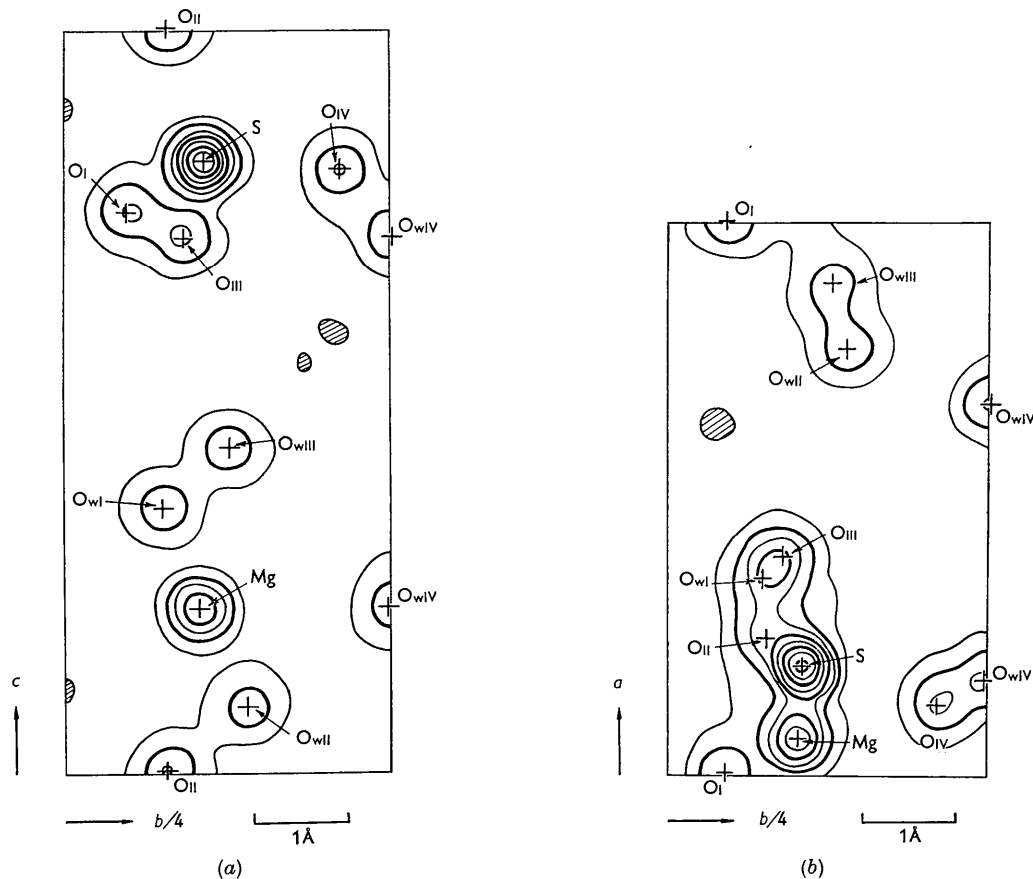


Fig. 1. Absolute Fourierprojektion von MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O parallel [100] (a) und parallel [001] (b). Gerechnet mit einem Konvergenzfaktor  $B=1,0 \text{ \AA}^2$ . Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die Höhenschichtlinien 0, 5, 15, 25 und 35 e.Å<sup>-2</sup> sind schwach ausgezogen, die Höhenschichtlinien 10, 20 und 30 e.Å<sup>-2</sup> sind stärker hervorgehoben. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte sind schraffiert.

bei der Verfeinerung der  $hk0$ -Daten nicht mehr variiert. Auf diese Weise war es möglich (vgl. Fig. 1(b)) auch die  $x$ -Parameter der sehr dicht beieinanderliegenden Atome  $\text{O}_{\text{WI}}$  und  $\text{O}_{\text{III}}$  zu bestimmen. Nach 8 Verfeinerungszyklen ergab sich für die  $hk0$ -Daten ein  $R=0,068$  für  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $R=0,090$  für  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

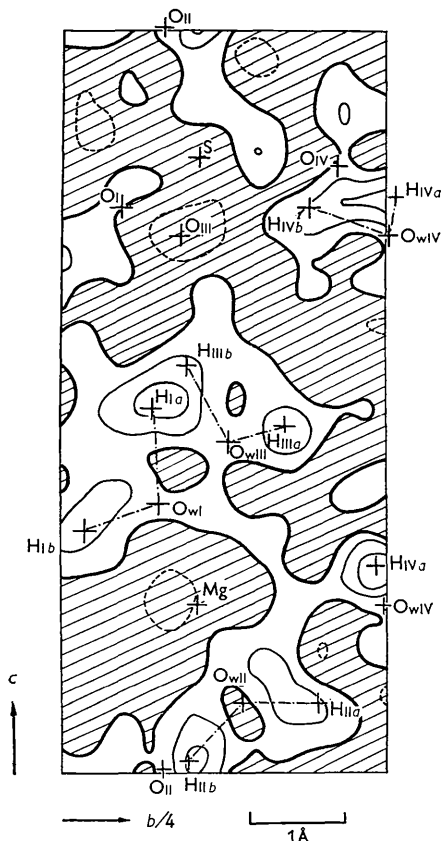


Fig. 2. Differenzsynthese  $[(F_o - F_c)\text{-Synthese}]$  parallel  $[100]$  von  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  $F_c$  sind ohne Berücksichtigung der H berechnet. Nur  $F_{hkl}$  mit  $\sin \theta/\lambda < 0,70 \text{ \AA}^{-1}$  wurden benutzt. Kein Konvergenzfaktor wurde angewendet. Gebiete negativer Differenzdichte sind schraffiert. Die Nulllinie ist stark ausgezogen, die Höhenschichtlinie  $-0,5 \text{ e. \AA}^{-2}$  ist gestrichelt,  $+0,5$  und  $+1,0 \text{ e. \AA}^{-2}$  sind dünn gezeichnet. Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die Wassersauerstoffe sind mit den dazugehörigen Wasserstoffen durch strichpunktierte Linien verbunden.

Jeder Sauerstoff der Wassermoleküle ( $\text{O}_w$ ) im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist zwei Sulfatsauerstoffen, die nicht zum gleichen Koordinationsoktaeder um das Mg gehören, nahe benachbart. Bei diesen Abständen, deren Länge  $2,73 \text{ \AA}$  bis  $3,04 \text{ \AA}$  beträgt, handelt es sich möglicherweise um Wasserstoff-Brückenbindungen. Unter der Annahme eines O-H-Abstandes von  $0,99 \text{ \AA}$ , wurden wahrscheinliche H-Positionen auf den Verbindungslinien der Wassersauerstoffe zu den benachbarten Sulfatsauerstoffen angenommen. Tatsächlich weist die letzte Differenzsynthese parallel  $[100]$  (siehe Fig. 2) in der Nähe der postulierten H-Posi-

tionen positive Elektronendichten von  $0,8$  bis zu  $1,2 \text{ e. \AA}^{-2}$  auf, während die Unruhe des Untergrundes bei  $\pm 0,5 \text{ e. \AA}^{-2}$  liegt. Für die Bestimmung der endgültigen Lagen der Wasserstoffatome wurden vier Punkte berücksichtigt:

1. Die Gestalt des Wassermoleküls musste eingehalten werden. Aus einer Reihe von Neutronenbeugungsuntersuchungen und Messungen der magnetischen Protonenresonanz an Hydraten (McGrath & Silvidi, 1961) ist bekannt, dass das Wassermolekül in Hydraten seine Form wenig ändert. Folgende Größen wurden für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül vorgegeben: O-H  $0,99 \text{ \AA}$ , H-H  $1,58 \text{ \AA}$ , H-O-H  $106^\circ$  (Atoji & Rundle, 1958).

2. Die Stellung des Wassermoleküls zum Mg sollte eine möglichst planare Anordnung  $\text{Mg-O} \left\langle \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$  ergeben, bei der, wegen der gegenseitigen Abstoßung, die H-Atome möglichst weit von dem  $\text{Mg}^{2+}$  entfernt sind (Bernal & Fowler, 1933; Wells, 1954).

3. Die H-Atome sollten in der Nähe der Verbindungslinien zu den nächstbenachbarten Sulfatsauerstoffen liegen.

4. Die Positionen der H-Atome sollten auf die Elektronendichtemaxima der Differenzsynthese parallel  $[100]$  fallen.

Bei Berücksichtigung dieser 4 Kriterien zeigte es sich, dass alle kristallographisch verschiedenen Wasserstoffatome mit Ausnahme von  $\text{H}_{\text{IIa}}$  bei der Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen mitwirken. Der Abstand  $\text{O}_{\text{WII}}-\text{O}_{\text{II}}$  ist mit  $3,04 \text{ \AA}$  deutlich länger als die Wasserstoffbrückenabstände ( $2,73$  bis  $2,89 \text{ \AA}$ ) und die Linie  $\text{O}_{\text{WII}}-\text{O}_{\text{II}}$  bildet mit  $\text{O}_{\text{WII}}-\text{H}_{\text{IIIa}}$  einen Winkel von  $43^\circ$ . Die Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturaktoren mit eingeschlossen. Der  $R$ -Wert für die  $0kl$ -Daten des  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sank dadurch von  $0,080$  auf  $R=0,070$ .

In den Tabellen 2 und 3 sind die Parameterwerte für beide Verbindungen angeführt. Für die H-Atome

Tabelle 2. Parameterwerte für  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$x$	$y$	$z$
Mg	$0,069_4 \pm 6$	$0,102_8 \pm 3$	$0,221_3 \pm 4$
S	$0,195_7 \pm 3$	$0,106_8 \pm 1$	$0,825_9 \pm 2$
O <sub>I</sub>	$0,005_8 \pm 8$	$0,046_1 \pm 4$	$0,759_5 \pm 6$
O <sub>II</sub>	$0,248_5 \pm 8$	$0,077_2 \pm 4$	$0,002_4 \pm 6$
O <sub>III</sub>	$0,398_8 \pm 8$	$0,091_1 \pm 4$	$0,722_7 \pm 6$
O <sub>IV</sub>	$0,129_9 \pm 8$	$0,211_2 \pm 4$	$0,814_5 \pm 6$
O <sub>WI</sub>	$0,355_5 \pm 11$	$0,074_8 \pm 5$	$0,359_1 \pm 8$
O <sub>WII</sub>	$0,771_8 \pm 11$	$0,139_4 \pm 5$	$0,091_0 \pm 8$
O <sub>WIII</sub>	$0,890_7 \pm 11$	$0,127_3 \pm 5$	$0,440_5 \pm 8$
O <sub>WIV</sub>	$0,177_8 \pm 11$	$0,249_1 \pm 5$	$0,219_6 \pm 8$
H <sub>IIa</sub>	$0,36_0$	$0,07_0$	$0,48_5$
H <sub>IIb</sub>	$0,44_4$	$0,01_7$	$0,32_3$
H <sub>IIIa</sub>	$0,68_2$	$0,19_8$	$0,09_2$
H <sub>IIIb</sub>	$0,68_4$	$0,09_8$	$0,01_7$
H <sub>IIIa</sub>	$0,76_6$	$0,17_1$	$0,46_3$
H <sub>IIIb</sub>	$0,93_5$	$0,09_6$	$0,54_7$
H <sub>IVa</sub>	$0,32_2$	$0,24_2$	$0,27_5$
H <sub>IVb</sub>	$0,62_0$	$0,19_0$	$0,75_9$

Die genannten mittleren Fehler der Parameter ergeben sich aus einer Fehlerabschätzung nach Lipson & Cochran (1953). Diese ergab: für Mg  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , für S  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , für O  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , für  $\text{O}_w$   $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  und für H  $60 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ .

Tabelle 3. Parameterwerte für FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe	0,067 <sub>8</sub> ±2	0,102 <sub>6</sub> ±1	0,218 <sub>3</sub> ±2
S	0,197 <sub>9</sub> ±4	0,109 <sub>6</sub> ±2	0,823 <sub>6</sub> ±3
O <sub>I</sub>	0,007 <sub>1</sub> ±9	0,048 <sub>4</sub> ±4	0,755 <sub>4</sub> ±7
O <sub>II</sub>	0,253 <sub>9</sub> ±9	0,076 <sub>6</sub> ±4	0,997 <sub>4</sub> ±7
O <sub>III</sub>	0,395 <sub>0</sub> ±9	0,095 <sub>3</sub> ±4	0,713 <sub>5</sub> ±7
O <sub>IV</sub>	0,130 <sub>0</sub> ±9	0,213 <sub>3</sub> ±4	0,818 <sub>6</sub> ±7
O <sub>wI</sub>	0,358 <sub>5</sub> ±13	0,072 <sub>9</sub> ±6	0,358 <sub>5</sub> ±10
O <sub>wII</sub>	0,768 <sub>8</sub> ±13	0,139 <sub>1</sub> ±6	0,085 <sub>9</sub> ±10
O <sub>wIII</sub>	0,883 <sub>3</sub> ±13	0,125 <sub>4</sub> ±6	0,442 <sub>1</sub> ±10
O <sub>wIV</sub>	0,182 <sub>6</sub> ±13	0,250 <sub>0</sub> ±6	0,216 <sub>0</sub> ±10

Die Fehlerabschätzung ergab: für Fe 1,4·10<sup>-3</sup> Å, für S 2,2·10<sup>-3</sup> Å, für O 5,5·10<sup>-3</sup> Å und für O<sub>w</sub> 7,6·10<sup>-3</sup> Å.

sind wegen der besonderen Art ihrer Bestimmung keine mittleren Fehler angegeben worden; denn die Differenzsynthese parallel [001] ergab keine Anhaltspunkte für ihre Lagen und daher sind die *x*-Parameter nur indirekt erschlossen.

Die mit den Parametern der Tabellen 2 und 3

berechneten Struktur Faktoren *F<sub>c</sub>* sind für beide Substanzen in den Tabellen 4, 5, 6 und 7 den beobachteten Struktur Faktoren *F<sub>o</sub>* gegenübergestellt. Zur Berechnung dieser Struktur Faktoren dienten folgende Streukurven: Fe<sup>2+</sup> nach Freeman & Wood (1959), H und S nach Viervoll & Øgrim (1949) und Mg<sup>2+</sup> und O nach Berghuis *et al.* (1955). Die Streukurven für S und O wurden so modifiziert, dass S die formale Ladung 2+, und Sauerstoff 1- erhielt. Aus den Differenzsynthesen liessen sich individuelle isotrope Temperaturfaktoren ableiten, mit denen die Streukurven multipliziert wurden. Die *B*-Werte dieser Temperaturfaktoren sind in Tabelle 8 verzeichnet. Der mittlere Fehler der *B*-Werte wird auf ±0,1 Å<sup>2</sup> geschätzt. Die Unterschiede in den *B<sub>hko</sub>* und *B<sub>okl</sub>* des MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O sind daher nicht signifikant. In der Berechnung der *F<sub>o</sub>* für FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O ist der Beitrag der H-Atome enthalten. Die Parameter der H-Atome sind die gleichen wie beim MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Die eingeklammerten *F<sub>o</sub>*-Werte sind nicht beobachtet worden. An ihrer Stelle ist der wahr-

Tabelle 4. MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O, Vergleich von *F<sub>o</sub>* und *F<sub>c</sub>* für die Okl Reflexe

<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>k l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>
2 0	32,6	30,7	2 2	7,0	5,4	15 3	20,9	20,9	5 5	29,8	-29,6	18 6	11,0	10,0	11 8	11,7	10,5
4 0	93,4*	-105,3	3 2	33,3	33,0	16 3	9,2	-9,2	6 5	42,2	42,3	19 6	5,3	5,1	12 8	12,3	12,4
6 0	114,8*	-118,6	4 2	12,4	-11,7	17 3	7,4	-7,9	7 5	24,9	-26,1	20 6	(2,0)	-1,4	13 8	16,0	15,7
8 0	31,8	30,1	5 2	15,1	12,8	18 3	(2,2)	-1,4	8 5	23,8	23,2	21 6	(1,8)	-1,4	14 8	7,3	8,7
10 0	37,0	38,4	6 2	57,6	58,6	19 3	25,1	-24,4	9 5	28,5	-28,2	2 7	27,7	27,6	16 8	(2,1)	1,9
12 0	(1,5)	-1,4	7 2	11,5	-10,4	20 3	(2,2)	-2,7	11 5	13,6	13,8	3 7	(1,5)	1,7	17 8	7,2	-6,4
14 0	25,2	-22,8	8 2	15,7	-15,3	21 3	(2,2)	-2,7	12 5	22,3	-22,4	4 7	2,6	-2,7	18 8	8,6	-8,7
16 0	10,6	-9,3	9 2	19,6	-19,3	22 3	(2,0)	5,1	12 5	14,6	-13,9	5 7	3,3	-1,1	1 9	3,1	2,6
18 0	9,5	7,3	10 2	28,9	-31,5	23 3	8,0	9,2	13 5	2,7	-2,2	6 7	20,1	-20,7	2 9	4,6	-5,9
20 0	17,5	14,9	11 2	20,4	20,3	0 4	46,0	48,6	14 5	5,1	5,1	7 7	25,9	25,9	3 9	2,7	3,0
22 0	8,9	-5,0	12 2	(1,5)	0,2	1 4	11,5	-12,0	15 5	12,3	-12,6	7 7	25,9	-25,2	4 9	3,0	-0,0
1 1	28,6	27,2	13 2	2,9	-1,4	2 4	13,8	13,2	16 5	5,3	5,2	8 7	4,9	-4,9	5 9	(1,5)	1,5
2 1	18,2	19,8	14 2	36,0	37,1	3 4	6,6	-5,5	17 5	9,4	-8,8	9 7	(1,5)	-1,0	5 9	(1,5)	-0,1
3 1	22,1	-19,9	15 2	5,6	-6,4	4 4	8,5	5,9	18 5	4,9	4,5	10 7	11,5	11,7	6 9	(1,5)	-0,1
4 1	8,0	7,5	16 2	14,1	-15,2	5 4	4,4	4,4	19 5	14,5	13,5	11 7	2,6	2,4	7 9	(1,4)	2,1
5 1	12,5	-11,6	17 2	10,3	-9,3	6 4	33,9	-34,0	20 5	10,9	-9,7	12 7	17,0	17,1	8 9	15,6	15,6
6 1	36,4	34,7	18 2	14,1	-14,3	7 4	8,0	-8,5	21 5	(2,0)	-4,2	13 7	3,5	2,5	9 9	10,5	-10,8
7 1	11,0	-10,7	19 2	9,7	9,5	8 4	4,2	-3,6	22 5	6,9	-7,1	14 7	(2,2)	2,6	10 9	2,0	2,4
8 1	15,2	-13,3	20 2	21,3	-21,1	9 4	8,5	8,8	0 6	7,2	5,8	15 7	(2,2)	2,6	11 9	5,7	-4,9
9 1	13,8	13,3	21 2	7,8	7,0	10 4	2,7	2,7	1 6	9,4	-8,8	16 7	8,4	-8,2	12 9	5,4	-5,9
10 1	10,4	9,8	22 2	(2,1)	2,9	11 4	15,6	-16,0	2 6	4,8	2,6	17 7	(2,2)	0,2	13 9	6,3	5,8
11 1	6,8	6,4	23 2	(1,9)	-3,5	12 4	9,2	8,5	3 6	15,1	-15,4	18 7	7,8	-7,3	14 9	(2,1)	-3,2
12 1	12,4	12,9	1 3	17,8	-18,2	13 4	8,0	7,6	4 6	8,4	-6,9	19 7	5,6	-5,1	15 9	9,4	7,7
13 1	3,1	-2,5	2 3	59,2	-58,7	14 4	12,2	-11,6	5 6	16,6	-17,1	20 7	11,1	10,2	16 9	(2,0)	0,3
14 1	5,3	-4,1	3 3	48,5	47,2	15 4	2,8	-0,4	6 6	18,1	-17,9	21 7	3,8	-2,3	17 9	(1,8)	-0,8
15 1	7,9	-7,8	4 3	11,9	-9,9	16 4	4,6	-4,3	7 6	20,0	20,5	0 8	10,0	-11,0	0 8	2,4	3,3
16 1	11,7	-13,7	5 3	9,4	9,0	17 4	12,7	11,9	8 6	5,9	-5,9	1 9	31,5	31,5	1 9	22,5	-23,9
17 1	2,8	-2,8	6 3	7,5	-6,3	18 4	(2,2)	-2,3	9 6	13,2	13,3	2 8	12,2	13,3	2 10	4,0	-5,7
18 1	14,3	-13,1	7 3	17,1	-16,8	19 4	5,0	-4,6	10 6	26,0	26,3	3 8	29,7	30,0	3 10	20,0	-19,4
19 1	10,5	8,6	8 3	48,9	-51,6	20 4	8,8	5,3	11 6	9,5	10,3	4 8	15,6	14,7	4 10	(1,3)	-0,4
20 1	8,8	7,1	9 3	17,5	-17,5	21 4	8,1	-8,5	12 6	4,7	3,9	5 8	4,2	-3,0	5 10	3,7	1,7
21 1	(2,1)	1,7	10 3	4,6	-6,0	22 4	4,4	3,6	13 6	18,1	-18,9	6 8	3,5	-2,6	6 10	2,5	-2,1
22 1	(2,1)	2,7	11 3	3,0	2,4	1 5	39,1	40,2	14 6	2,5	-3,2	7 8	33,6	-36,0	7 10	29,4	30,8
23 1	6,0	-5,2	12 3	17,3	18,1	2 5	33,8	-32,1	15 6	2,2	-2,3	8 8	21,3	-20,7	8 10	(2,2)	1,3
0 2	93,1*	-103,4	13 3	32,8	35,2	3 5	9,5	-10,5	16 6	4,2	-3,9	9 8	7,9	-6,5	9 10	10,5	8,7
1 2	29,3	26,9	14 3	9,9	9,9	4 5	16,2	14,7	17 6	(2,2)	-1,2	10 8	15,9	-16,2	10 10	(2,1)	3,3

Tabelle 5. MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O, Vergleich von *F<sub>o</sub>* und *F<sub>c</sub>* für die hko-Reflexe

<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>h k</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>
0 2	30,5*	30,7	1 17	4,7	5,3	2 20	(1,9)	2,2	4 3	4,6	-5,7	5 9	5,0	3,6	6 16	6,2	4,2
0 4	85,9*	-105,2	1 18	11,7	11,0	2 21	18,4	-16,9	4 4	0,9	-0,2	5 10	3,0	3,5	6 17	8,7	8,1
0 6	105,7*	-118,4	1 19	17,5	15,8	2 22	8,5	-8,1	4 5	4,8	4,7	5 11	5,9	6,1	6 18	5,9	5,0
0 8	25,4	29,1	1 20	12,8	-11,8	3 1	4,0	6,3	4 6	11,3	10,0	5 12	16,2	-9,5	7 1	18,4	-17,7
0 10	34,6	36,9	1 21	8,2	2,8	3 2	22,7	-22,6	4 7	19,7	-19,7	5 13	6,8	-7,3	7 2	10,9	-11,0
0 12	(1,0)	-1,4	1 22	6,9	-5,3	3 3	37,6	38,2	4 8	4,1	-4,1	5 14	4,0	-3,3	7 3	11,3	11,1
0 14	24,4	-22,1	1 23	4,6	-2,7	3 4	1,5	1,5	4 9	4,6	4,1	5 15	13,6	-11,9	7 4	(1,0)	-0,6
0 16	10,4	-9,9	2 0	47,5*	-47,0	3 5	2,8	3,5	4 10	15,6	-15,9	5 16	8,1	5,9	7 5	25,9	28,0
0 18	9,3	7,1	2 1	31,9	-31,8	3 6	3,1	-2,2	4 11	5,7	7,9	5 17	(1,9)	2,1	7 6	14,8	15,9
0 20	17,1	14,5	2 2	27,3	26,8	3 7	15,0	-18,2	4 12	4,0	-1,6	5 18	(1,9)	0,6	7 7	3,2	-2,8
0 22	7,0	-4,2	2 3	39,8	41,7	3 8	11,7	12,1	4 13	9,9	9,6	5 19	7,7	7,7	7 8	(0,9)	-1,5
1 1	36,5*	35,8	2 4	23,5	23,0	3 9	33,8	-34,9	4 14	7,8	-6,3	5 20	1,1	-1,1	7 9	14,3	-15,4
1 3	12,2	-11,4	2 5	12,8	-12,1	3 10	(1,0)	-0,1	4 15	10,3	-9,8	6 0	1,6	1,6	-17,2	7 10	13,5
1 4	72,1*	-76,2	2 6	25,6	25,7	3 11	(1,0)	-0,4	4 16	2,4	2,1	6 2	5,1	-4,8	7 11	11,1	-12,2
1 5	11,4	-16,7	2 8	17,1	-16,9	3 12	3,8	-3,4	4 17	(2,0)	-3,6	6 3	34,6	-36,8	7 12	7,3	-7,3
1 6	10,9	-11,1	2 9	2,6	3,8	3 13	12,0	-12,0	4 18	(1,9)	1,7	6 4	18,7	19,9	7 13	(1,9)	5,9
1 7	6,1	6,0	2 10	3,9	-2,5	3 14	7,8	8,0	4 19	(1,9)	1,2	6 5	3,0	-1,2	7 14	6,0	5,8
1 8	71,3*	76,9	2 11	28,2	-29,0	3 15	16,9	17,5	4 20	(1,8)	1,9	6 6	(1,0)	1,7	7 15	(0,9)	-1,5
1 9	28,0	-37,4	2 12	13,9	-10,6	3 16	(1,0)	0,1	4 21	7,8	-6,3	6 7	27,9	27,3	7 16	11,4	10,3
1 10	12,2	-12,0	2 13	16,8	-17,2	3 17	11,4	11,4	4 22	5,8	-5,8	6 8	(1,0)	-1,5	8 0	7,6	-5,8
1 11	11,9	-15,0	2 14	1,9	-3,8	3 18	10,4	-8,8	5 2	2,1	-5,8	6 9	8,0	7,2	8 1	1,4	-1,4
1 12	28,6	-30,2	2 15	14,8	13,5	3 20	3,3	3,5	4 15	0,0	-15,2	6 11	11,5	-10,3	8 3	6,8	5,3
1 13	26,3	-27,4	2 16	6,0	-5,0	3 21	4,9	3,6	5 5	21,5	-22,2	6 12	5,0	-5,4	8 4	12,0	12,7
1 14	13,6	-14,8	2 17	21,2	21,4	4 0	11,3	-10,9	5 6	9,1	8,8	6 13	18,8	-17,1	8 5	(2,0)	8,7
1 15	13,7	-12,0	2 18	1,5	2,1	4 1	15,9	15,8	5 7	3,7	-4,0	6 14	7,9	-6,8	8 6	7,1	8,9
1 16	15,1	13,8	2 19	(2,0)	0,6	4 2	19,1	19,0	5 8	6,4	6,1	6 15	11,8	10,5	8 7	3,4	-3,8

Tabelle 6.  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ , Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$  für die Okl-Reflexe

k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$	k l	$F_o$	$F_c$
2 0	44,8	43,1	4 2	26,6	25,7	19 3	31,1	-30,1	10 5	32,4	-30,7	4 7	(1,7)	0,4	2 9	(1,8)	-2,7	5 11	(2,7)	-0,4	5 11	(2,7)	-0,4
4 0	152,0*	-149,5	5 2	18,2	17,5	20 5	(2,16)	6,3	11 5	25,0	24,6	5 7	27,5	26,3	3 9	(1,8)	-1,7	6 11	(2,7)	8,0	6 11	(2,7)	8,0
6 0	149,0	-151,0	6 2	88,0*	84,8	21 3	(2,5)	-1,4	13 5	33,9	-32,8	6 7	23,4	-23,6	4 9	(1,8)	0,2	7 11	(2,7)	-0,4	7 11	(2,7)	-0,4
8 0	51,6	51,9	7 2	6,5	6,5	22 3	12,2	12,9	14 5	(1,7)	-0,4	7 7	6,1	4,4	5 9	20,7	-19,2	8 11	10,0	9,8	8 11	10,0	9,8
10 0	65,8	66,2	8 2	32,4	-32,5	23 3	12,9	12,8	14 5	(1,7)	-0,4	8 7	29,4	-29,3	6 9	(1,8)	0,5	9 11	(2,7)	1,1	9 11	(2,7)	1,1
12 0	(1,7)	-5,2	9 2	10,8	-9,5	0 4	73,0*	74,5	15 5	25,3	-24,6	9 7	18,8	-19,1	7 9	5,4	-4,2	10 11	(2,6)	-4,3	10 11	(2,6)	-4,3
14 0	47,2	-44,5	10 2	56,0	-56,3	1 4	6,7	8,7	16 5	19,2	18,0	10 7	15,2	13,8	8 9	12,4	12,5	11 11	(2,6)	-7,1	11 11	(2,6)	-7,1
16 0	21,2	-14,5	11 2	13,8	12,0	2 4	24,5	21,8	17 5	9,0	8,2	11 7	11,8	-11,5	9 9	(1,6)	2,9	12 11	(2,4)	-2,9	12 11	(2,4)	-2,9
18 0	25,6	23,3	12 2	(1,8)	0,9	3 4	25,0	25,8	18 5	9,3	9,0	12 7	19,1	19,5	10 9	(1,5)	0,2	13 11	(2,4)	-2,9	13 11	(2,4)	-2,9
20 0	25,9	25,2	13 2	15,6	-15,9	4 4	23,6	6,2	19 5	24,5	23,2	13 7	10,3	9,8	11 9	8,7	8,9	14 11	(2,1)	-0,7	14 11	(2,1)	-0,7
22 0	13,1	-9,7	14 2	54,5	56,0	5 4	7,6	6,2	20 5	14,2	-11,7	14 7	4,4	2,7	12 9	(2,7)	-4,7	15 11	10,9	10,3	15 11	10,9	10,3
1 1	36,3	33,2	15 2	6,9	-6,9	6 4	51,4	-49,7	21 5	10,8	-9,3	15 7	17,2	16,8	13 9	(2,7)	0,8	16 11	(2,7)	-1,9	16 11	(2,7)	-1,9
2 1	31,2	-26,1	16 2	21,5	22,4	7 4	31,4	8,1	22 5	10,8	-9,3	16 7	10,1	-10,1	14 9	(2,6)	-1,5	17 11	(2,7)	0,6	17 11	(2,7)	0,6
3 1	28,1	-25,3	17 2	(1,6)	0,1	8 4	8,1	6,2	0 6	(1,6)	1,9	17 7	7,7	-6,1	15 9	5,4	-6,1	18 11	(2,7)	0,6	18 11	(2,7)	0,6
4 1	21,7	-21,8	18 2	25,2	-26,7	9 4	8,6	-7,4	1 6	27,7	-28,2	18 7	7,7	-6,1	16 9	5,4	-6,1	19 11	(2,7)	0,6	19 11	(2,7)	0,6
5 1	16,6	-18,9	19 2	16,3	17,1	10 4	18,7	20,4	2 6	(1,6)	-1,6	19 7	15,6	-15,9	17 9	(2,5)	0,5	20 11	(2,7)	0,6	20 11	(2,7)	0,6
6 1	56,3	55,5	20 2	30,9	-32,0	11 4	5,1	-3,2	3 6	36,8	-39,1	20 7	13,8	11,8	18 9	(2,5)	0,5	21 11	(2,7)	0,6	21 11	(2,7)	0,6
7 1	11,9	-9,6	21 2	(2,5)	0,0	12 4	13,0	10,4	4 6	(1,6)	0,4	21 7	13,8	11,8	19 9	(2,5)	0,5	22 11	(2,7)	0,6	22 11	(2,7)	0,6
8 1	16,5	18,5	22 2	7,2	5,2	13 4	27,0	27,2	5 6	(1,6)	0,4	22 7	13,8	11,8	20 9	(2,5)	0,5	23 11	(2,7)	0,6	23 11	(2,7)	0,6
9 1	20,1	19,0	23 2	10,7	-10,6	14 4	25,1	-24,8	6 6	15,2	-15,1	23 7	13,8	11,8	21 9	(2,5)	0,5	24 11	(2,7)	0,6	24 11	(2,7)	0,6
10 1	12,5	11,6	1 3	36,1	-34,1	15 4	(1,7)	-1,4	7 6	40,8	-41,3	24 7	13,8	11,8	22 9	(2,5)	0,5	25 11	(2,7)	0,6	25 11	(2,7)	0,6
11 1	8,2	7,2	2 3	28,5	-22,7	16 4	10,6	-11,7	8 6	6,6	-6,0	25 7	13,8	11,8	23 9	(2,5)	0,5	26 11	(2,7)	0,6	26 11	(2,7)	0,6
12 1	16,6	-18,9	3 3	59,9	56,4	17 4	(1,4)	-3,0	9 6	22,2	21,7	26 7	13,8	11,8	24 9	(2,5)	0,5	27 11	(2,7)	0,6	27 11	(2,7)	0,6
13 1	5,5	-4,4	4 3	5,9	9,2	18 4	(2,6)	4,7	10 6	19,1	18,4	27 7	13,8	11,8	25 9	(2,5)	0,5	28 11	(2,7)	0,6	28 11	(2,7)	0,6
14 1	18,9	-16,8	5 3	30,6	30,4	19 4	15,8	-13,2	11 6	5,7	-3,8	28 7	13,8	11,8	26 9	(2,5)	0,5	29 11	(2,7)	0,6	29 11	(2,7)	0,6
15 1	10,6	-9,4	6 3	27,0	-22,2	20 4	16,8	-15,8	12 6	(1,6)	0,4	29 7	13,8	11,8	27 9	(2,5)	0,5	30 11	(2,7)	0,6	30 11	(2,7)	0,6
16 1	(1,7)	-2,8	7 3	15,7	-15,7	21 4	(2,4)	0,4	13 6	33,0	-32,2	30 7	13,8	11,8	28 9	(2,5)	0,5	31 11	(2,7)	0,6	31 11	(2,7)	0,6
17 1	(1,7)	-1,8	8 3	38,4	-39,2	22 4	(2,1)	3,6	14 6	(1,7)	-1,7	31 7	13,8	11,8	29 9	(2,5)	0,5	32 11	(2,7)	0,6	32 11	(2,7)	0,6
18 1	5,0	4,5	9 3	69,7	-68,5	23 4	10,4	8,8	15 6	(1,5)	0,8	32 7	13,8	11,8	30 9	(2,5)	0,5	33 11	(2,7)	0,6	33 11	(2,7)	0,6
19 1	11,4	9,8	10 3	6,0	-6,1	1 5	60,1	62,0	16 6	(1,0)	1,5	33 7	13,8	11,8	31 9	(2,5)	0,5	34 11	(2,7)	0,6	34 11	(2,7)	0,6
20 1	8,5	1,2	11 3	6,5	-4,4	2 5	48,9	-50,0	17 6	13,5	13,7	34 7	13,8	11,8	32 9	(2,5)	0,5	35 11	(2,7)	0,6	35 11	(2,7)	0,6
21 1	(2,5)	1,2	12 3	30,0	36,5	3 5	21,5	-21,2	18 6	10,0	7,8	35 7	13,8	11,8	33 9	(2,5)	0,5	36 11	(2,7)	0,6	36 11	(2,7)	0,6
22 1	11,5	-10,3	13 3	41,9	43,0	4 5	11,9	9,3	19 6	10,7	12,0	36 7	13,8	11,8	34 9	(2,5)	0,5	37 11	(2,7)	0,6	37 11	(2,7)	0,6
23 1	7,6	-6,0	14 3	19,5	19,3	5 5	57,5	-57,3	20 6	8,4	-8,3	37 7	13,8	11,8	35 9	(2,5)	0,5	38 11	(2,7)	0,6	38 11	(2,7)	0,6
0 2	124,0*	-146,8	15 3	29,9	28,8	6 5	52,1	54,2	21 6	12,2	-11,1	38 7	13,8	11,8	36 9	(2,5)	0,5	39 11	(2,7)	0,6	39 11	(2,7)	0,6
1 2	17,5	12,5	16 3	14,7	-15,9	7 5	29,0	-27,8	22 6	29,0	-27,4	39 7	13,8	11,8	37 9	(2,5)	0,5	40 11	(2,7)	0,6	40 11	(2,7)	0,6
2 2	7,0	-5,6	17 3	11,7	-11,9	8 5	34,4	34,5	2 7	30,7	32,7	40 7	13,8	11,8	38 9	(2,5)	0,5	41 11	(2,7)	0,6	41 11	(2,7)	0,6
3 2	15,9	11,5	18 3	13,5	-13,3	9 5	46,4	47,9	3 7	11,0	11,8	41 7	13,8	11,8	39 9	(2,5)	0,5	42 11	(2,7)	0,6	42 11	(2,7)	0,6

Tabelle 7.  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ , Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$  für die  $hk0$ -Reflexe

h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$	h k	$F_o$	$F_c$
0 2	47,9	43,1	1 17	7,3	6,6	2 20	12,6	13,3	4 1	2,7	-4,1	5 9	2,6	-3,5	6 16	14,6	13,2	8 8	23,0	-23,3	8 8	23,0	-23,3
0 4	152,0*	-149,5	1 18	13,3	12,9	2 21	23,8	-22,8	4 2	16,6	16,1	5 10	(1,6)	-0,3	6 17	14,2	15,2	8 9	5,5	-5,6	8 9	5,5	-5,6
0 6	149,0	-151,0	1 19	29,5	27,7	2 22	11,8	10,4	4 3	38,8	-39,6	5 11	5,3	-3,8	6 18	(2,2)	-0,6	8 10	22,2	-25,9	8 10	22,2	-25,9
0 8	50,7	51,9	1 20	18,2	-18,5	2 23	5,1	4,2	4 4	2,8	2,0	5 12	23,6	-27,1	7 1	31,8	-33,5	8 11	8,1	7,5	8 11	8,1	7,5
0 10	67,9	66,2	1 21	7,5	7,8	3 1	17,1	18,1	4 5	4,8	4,8	5 13	7,1	-7,1	7 2	13,2	-15,0	8 12	(2,4)	-2,8	8 12	(2,4)	-2,8
0 12	(1,5)	-5,2	1 22	8,7	-9,5	3 2	61,0	-59,0	4 6	12,5	12,0	5 14	8,4	-8,4	7 3	18,2	-18,2	8 13	4,2	6,7	8 13	4,2	6,7
0 14	45,0	-44,5	1 23	8,9	-8,8	3 3	37,5	34,9	4 7	6,1	5,9	5 15	3,5	-1,8	7 4	(1,5)	-1,7	8 14	27,8	29,8	8 14	27,8	29,8
0 16	16,7	-14,5	2 0	22,4	-20,1	3 4	21,2	-17,6	4 8	4,9	-5,1	5 16	17,7	16,6	7 5	42,3	46,3	9 1	7,9	-6,8	9 1	7,9	-6,8
0 18	25,8	23,3	2 1	54,7	-51,6	3 5	10,0	-8,6	4 9	21,8	20,4	5 17	8,7	7,2	7 6	16,3	18,7	9 2	20,2	21,5	9 2	20,2	21,5
0 20	12,5	-9,7	2 2	37,4	-37,4	3 6	19,0	18,6	4 10	20,1	-18,7	5 18	10,9	10,1	7 7	(1,5)	-0,5	9 3	(2,5)	2,1	9 3	(2,5)	2,1
0 22	12,5	-9,7	2 3	16,5	15,4	3 7	7,7	6,9	4 11	7,0	-4,4	5 19	(2,3)	3,2	7 8	(1,5)	0,2	9 4	9,2	7,6	9 4	9,2	7,6
1 1	87,6	89,7	2 4	3,7	0,1	3 8	38,1	36,9	4 12	4,3	-1,6	5 20	2,4	-2,4	7 9	30,0	-31,0	9 5	13,9	14,1	9 5	13,9	14,1
1 3	97,7	-97,5	2 5	9,3	-8,5	3 9	33,0	-30,0	4 13	9,2	-8,8	5 21	29,0	-29,0	7 10	15,8	-13,8	9 6	22,2	-24,6	9 6	22,2	-24,6
1 5	50,3	-46,5	2 6	5,4	-4,3	3 10	4,5	-3,4	4 14	3,9	-1,6	6 0	20,9	-19,0	7 11	20,7	-21,9	9 7	6,2	5,2	9 7	6,2	5,2
1 7	83,8	-84,1	2 7	52,0	50,2	3 11	7,4	9,0	4 15	9,9	-10,7	6 3	48,1	-50,3	7 12	8,4	-9,3	9 8	14,4	-14,1	9 8	14,4	-14,1
1 9	4,5	2,6	2 8	16,5	-13,2	3 12	23,7	-22,9	4 16	7,4	4,9	6 4	35,5	-34,9	7 13	12,9	14,0	9 9	12,6	-10,6	9 9	12,6	-10,6
1 11	5,7	-4,1	2 9	10,9	-9,9	3 13	12,9	12,7	4 17	13,5	11,4	6 5	(1,6)	2,2	7 14	8,6	7,3	9 10</					

Tabelle 9. *R*-Werte

	<i>R</i> <sub>I</sub> mit Berücksichtigung der H-Atome		<i>R</i> <sub>II</sub> ohne Berücksichtigung der H-Atome	
	nur für die beobachteten Reflexe	unter Einschluss aller Reflexe	nur für die beobachteten Reflexe	unter Einschluss aller Reflexe
MgSO <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O				
[100]	0,070	0,082	0,080	0,092
[001]	0,087	0,093	0,090	0,096
FeSO <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O				
[100]	0,063	0,078	0,068	0,083
[001]	0,063	0,070	0,068	0,075

5. Beschreibung der Strukturen und Diskussion

Fig. 3 zeigt eine schematische Projektion der Struktur des MgSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O parallel [100]. Die wesentlichen Bauelemente dieser Struktur sind in der Zeichnung hervorgehoben. Das Magnesium ist von vier Wasser-sauerstoffen und zwei Sulfatsauerstoffen leicht verzerrt oktaedrisch umgeben, die Sulfatgruppe ist, wie üblich, von tetraedrischer Gestalt. Jeweils zwei Koordinationsoktaeder um das Magnesium und zwei Sulfattetraeder sind über Sulfatsauerstoffe so miteinander verknüpft, dass Ringe der Formel Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O entstehen. Die Abstände Mg-S innerhalb des Ringes betragen 3,23 und 3,27 Å (Fe-S: 3,25 und

3,32 Å). Die Verbindung dieser Ringe untereinander erfolgt über Wasserstoffbrücken, die im Mittel 2,82 Å lang sind. Die Verteilung der H-Bindungen erklärt gut die beobachtete Spaltbarkeit der Substanzen: parallel (010) spalten sie gut, parallel (100) deutlich und parallel (001) schlecht. Dem entsprechen vier H-Bindungen pro Ring, die parallel (010) getrennt werden müssen, während es parallel (100) fünf sind und parallel (001) sechs. Die Wasserstoffe liegen in keinem Fall genau auf der Verbindungslinie vom Wasser-sauerstoff zum Sulfatsauerstoff. Der Winkel O<sub>w</sub>-O zu O<sub>w</sub>-H variiert von 3° bis 39° und beträgt im Mittel 19°. Diese Abweichungen von der Linearität der Wasserstoff-Brückenbindung sind nicht ungewöhnlich; Bacon

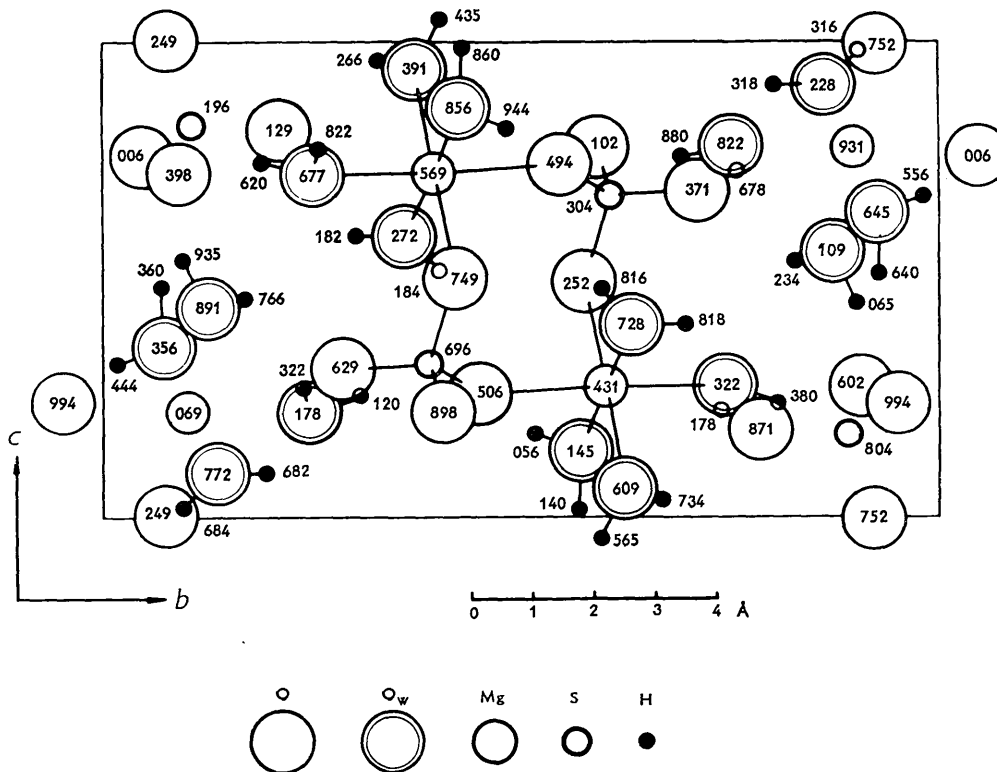


Fig. 3. Schematische Projektion der Elementarzelle von MgSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O parallel [100]. Die Höhen der Atome sind angegeben als Bruchteile (abgerundet) der *a*-Gitterkonstante (*a* = 1000). Die Zahlenwerte der Höhen sind *in* die Kreise geschrieben, die die O, O<sub>w</sub> und Mg-Atome bezeichnen, und *neben* die Kreise, die die S und H-Atome bezeichnen. Das Ringdoppelmolekül ist durch Verbindungslinien von S bzw. Mg zu O bzw. O<sub>w</sub> hervorgehoben.

(1961, und persönliche Mitteilung) gibt an, dass im  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  bei einer Neutronenbeugungsuntersuchung Winkelabweichungen bis zu  $17^\circ$  gefunden worden sind.

In Tabelle 10 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel zusammengefasst, Tabelle 11 gibt die mittleren Fehler dieser Abstände und Winkel an. Allerdings könnten systematische Fehler in den  $F_{hkl}$ , z.B. Extinktion oder Umweganregung, Abweichungen der Abstände bedingen, die grösser sind als die angegebenen mittleren Fehler. Aus der maximalen Steigung in den letzten ( $F_o - F_c$ )-Synthesen kann man schliessen, dass der maximale Fehler etwa doppelt so gross wie der mittlere Fehler sein kann. Grösser als der mittlere Fehler angibt sind möglicherweise die Fehler der Abstände, an denen  $O_{wI}$  und  $O_{wII}$  beteiligt sind. Diese beiden Atome sind in den Projektionen parallel  $[001]$  nur etwa  $0,34 \text{ \AA}$  voneinander entfernt, während alle anderen Abstände in den Projektionen mehr als  $0,5 \text{ \AA}$  betragen. Die  $x$ -Parameter von  $O_{wI}$  und  $O_{wII}$  sind daher als weniger zuverlässig anzusehen und der Unterschied in den Abständen  $Me-O_{wI}$  gegenüber den anderen  $Me-O, O_w$ -Abständen ist somit nicht signifikant. Ein Unterschied der Atom-

Tabelle 10. *Atomabstände und Winkel im  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$  und  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$*

(a) Koordinationsoktaeder um  $Me^{2+}$

	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
$Me-O_I$	2,08 <sub>0</sub> Å	2,12 <sub>0</sub> Å
$Me-O_{II}$	2,07 <sub>2</sub>	2,12 <sub>0</sub>
$Me-O_{wI}$	2,03 <sub>7</sub>	2,09 <sub>3</sub>
$Me-O_{wII}$	2,08 <sub>8</sub>	2,12 <sub>9</sub>
$Me-O_{wIII}$	2,07 <sub>1</sub>	2,12 <sub>7</sub>
$Me-O_{wIV}$	2,09 <sub>1</sub>	2,12 <sub>6</sub>
Mittelwert	2,07 <sub>6</sub> Å	2,12 <sub>2</sub> Å
$O_I-O_{wI}$	2,84 <sub>6</sub> Å	2,88 <sub>3</sub> Å
$O_I-O_{wII}$	3,07 <sub>5</sub>	3,15 <sub>0</sub>
$O_I-O_{wIII}$	2,91 <sub>0</sub>	2,92 <sub>4</sub>
$O_I-O_{II}$	2,95 <sub>1</sub>	3,04 <sub>7</sub>
$O_{wIV}-O_{wI}$	2,81 <sub>3</sub>	2,86 <sub>7</sub>
$O_{wIV}-O_{wII}$	2,99 <sub>5</sub>	3,07 <sub>4</sub>
$O_{wIV}-O_{wIII}$	2,96 <sub>3</sub>	3,06 <sub>4</sub>
$O_{wIV}-O_{II}$	2,93 <sub>4</sub>	2,97 <sub>0</sub>
$O_{wI}-O_{II}$	2,88 <sub>1</sub>	2,94 <sub>4</sub>
$O_{wI}-O_{wIII}$	2,92 <sub>5</sub>	3,00 <sub>8</sub>
$O_{wII}-O_{II}$	3,03 <sub>9</sub>	3,10 <sub>8</sub>
$O_{wII}-O_{wIII}$	2,84 <sub>6</sub>	2,92 <sub>4</sub>
Mittelwert	2,93 <sub>2</sub> Å	2,99 <sub>7</sub> Å
$\Delta \Delta O_I-Me-O_{wI}$	87,5°	86,2°
$\Delta \Delta O_I-Me-O_{wII}$	95,1	95,7
$\Delta \Delta O_I-Me-O_{wIII}$	89,0	87,0
$\Delta \Delta O_I-Me-O_{II}$	90,6	91,9
$\Delta \Delta O_{wIV}-Me-O_{wI}$	85,9	85,5
$\Delta \Delta O_{wIV}-Me-O_{wII}$	91,5	92,5
$\Delta \Delta O_{wIV}-Me-O_{wIII}$	90,8	92,2
$\Delta \Delta O_{wIV}-Me-O_{II}$	89,6	88,8
$\Delta \Delta O_{wI}-Me-O_{II}$	89,0	88,5
$\Delta \Delta O_{wI}-Me-O_{wIII}$	90,8	90,7
$\Delta \Delta O_{wII}-Me-O_{II}$	93,8	94,0
$\Delta \Delta O_{wII}-Me-O_{wIII}$	86,3	86,8
Mittelwert	90,0°	90,0°

Tabelle 10 (Fortsetzung)

(b) Sulfattetraeder

	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
$S-O_I$	1,48 <sub>5</sub> Å	1,51 <sub>2</sub> Å
$S-O_{II}$	1,48 <sub>1</sub>	1,49 <sub>2</sub>
$S-O_{III}$	1,47 <sub>6</sub>	1,48 <sub>8</sub>
$S-O_{IV}$	1,47 <sub>7</sub>	1,47 <sub>3</sub>
Mittelwert	1,48 <sub>0</sub> Å	1,49 <sub>2</sub> Å
$O_I-O_{II}$	2,41 <sub>9</sub> Å	2,45 <sub>1</sub> Å
$O_I-O_{III}$	2,42 <sub>5</sub>	2,43 <sub>1</sub>
$O_I-O_{IV}$	2,39 <sub>9</sub>	2,42 <sub>0</sub>
$O_{II}-O_{III}$	2,40 <sub>2</sub>	2,43 <sub>6</sub>
$O_{II}-O_{IV}$	2,44 <sub>9</sub>	2,45 <sub>6</sub>
$O_{III}-O_{IV}$	2,40 <sub>3</sub>	2,41 <sub>4</sub>
Mittelwert	2,41 <sub>6</sub> Å	2,43 <sub>5</sub> Å
$\Delta \Delta O_I-S-O_{II}$	109,3°	109,4°
$\Delta \Delta O_I-S-O_{III}$	110,0	108,3
$\Delta \Delta O_I-S-O_{IV}$	108,2	108,3
$\Delta \Delta O_{II}-S-O_{III}$	108,6	109,7
$\Delta \Delta O_{II}-S-O_{IV}$	111,8	111,8
$\Delta \Delta O_{III}-S-O_{IV}$	108,9	109,3
Mittelwert	109,5°	109,5°

(c) Wasserstoffbrückenbindungen

	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
$O_{wI}-O_{III}$	2,89 <sub>0</sub> Å	2,85 <sub>5</sub> Å
$O_{wI}-O_{III}'$	2,76 <sub>9</sub>	2,79 <sub>0</sub>
$O_{wII}-O_{IV}$	2,83 <sub>1</sub>	2,86 <sub>7</sub>
$O_{wIII}-O_I$	2,82 <sub>7</sub>	2,80 <sub>5</sub>
$O_{wIII}-O_{IV}$	2,85 <sub>9</sub>	2,84 <sub>5</sub>
$O_{wIV}-O_{III}$	2,73 <sub>3</sub>	2,72 <sub>3</sub>
$O_{wIV}-O_{IV}$	2,81 <sub>7</sub>	2,83 <sub>7</sub>
Mittelwert	2,81 <sub>8</sub> Å	2,81 <sub>7</sub> Å
$O_{wII}-H$		
$\Delta \Delta O_{III}-O_{wI}-O_{III}$	104,8°	104,8°
$\Delta \Delta O_I-O_{wIII}-O_{IV}$	137,2	137,2
$\Delta \Delta O_{III}-O_{wIV}-O_{IV}$	114,7	117,3
$O_{wII}-O_{II}^*$	3,04 <sub>0</sub> Å	3,02 <sub>3</sub> Å
$O_{wII}-O_{II}^*$	3,27 <sub>8</sub>	3,26 <sub>7</sub>

Tabelle 11. *Mittlere Fehler der Atomabstände und Winkel*

	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
$Me-O$	0,009 Å	0,009 Å
$Me-O_w$	0,010	0,011
$S-O$	0,007	0,008
$O-O$	0,011	0,012
$O_w-O$	0,012	0,013
$O_w-O_w$	0,013	0,015
$\Delta \Delta O-Me-O$	2,2°	2,4°
$\Delta \Delta O-S-O$	1,0	1,1
$\Delta \Delta O-O_w-O$	3,0	3,3

abstände vom  $Me^{2+}$  zum Sulfatsauerstoff einerseits und zum Wassersauerstoff andererseits besteht nicht. Deutlich ausserhalb der Fehlergrenzen liegt der Unterschied in den Mittelwerten der Abstände  $MgO, O_w = 2,076 \text{ \AA}$  und  $Fe-O, O_w = 2,122 \text{ \AA}$ . (Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde den Abständen  $Me-O_{wI}$  und  $S-O_{III}$  nur halbes Gewicht gegeben). Zum Vergleich seien einige entsprechende Abstände aus der Literatur



genannt: Mg–O = 2,06 Å (Mittelwert aus 4 verschiedenen Abständen) im Langbeinit  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  (Zemann & Zemann, 1957); Mg–O,  $O_w$  = 2,07 Å (Mittel aus 3) im Blödit  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  (Rumanowa & Malizkaja, 1959); Fe–O,  $O_w$  = 2,11 Å (Mittel aus 3) im Humboldtinit  $Fe_2O_4 \cdot 2 H_2O$  (Mazzi & Garavelli, 1957); Fe–O<sub>w</sub> = 2,09 Å im  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$  (Penfold & Grigor, 1959). Die Differenzen zu diesen Literaturwerten liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der Bestimmungen. — Die Streuung der O–O-, O–O<sub>w</sub>- und O<sub>w</sub>–O<sub>w</sub>-Abstände und der dazugehörigen Winkel in den Koordinationsoktaedern übersteigt den dreifachen Wert der mittleren Fehler und ist somit als signifikant zu bezeichnen.

Die S–O-Abstände im  $MgSO_4 \cdot 4 H_2O$  variieren nur sehr wenig. Im  $FeSO_4 \cdot 4 H_2O$  scheinen die beiden S–O-Abstände zu den Sauerstoffen O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub>, die auch dem Fe koordiniert sind, im Mittel (1,50<sub>2</sub> Å) länger zu sein, als die Abstände S–O<sub>III</sub> und S–O<sub>IV</sub> (1,48<sub>1</sub> Å). Da jedoch der Abstand S–O<sub>III</sub>, wegen des unsicheren  $x$ -Parameters von O<sub>III</sub>, weniger genau ist als die anderen drei S–O-Abstände im Sulfattetraeder, ist diese Aussage nicht sehr sicher. Der Unterschied in den Mittelwerten der S–O-Abstände der Sulfatgruppen beider Verbindungen ist nicht signifikant. Die mittleren S–O-Abstände passen mit S–O = 1,48<sub>0</sub> bzw. 1,49<sub>2</sub> Å sehr gut zu genauen Bestimmungen anderer Autoren: S–O = 1,48<sub>8</sub> Å (Mittelwert aus 2 verschiedenen Abständen) im Gips,  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  (Atoji & Rundle, 1958); S–O = 1,48<sub>6</sub> Å im  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  (Singer & Cromer, 1959); S–O = 1,47<sub>8</sub> (Mittel aus 2) in  $(CH_3NH_3)Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  (Okaya *et al.*, 1957); S–O = 1,48<sub>5</sub> Å (Mittel aus 4) in  $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$  (Rama Rao, 1961). Der Mittelwert dieser sechs Bestimmungen ist S–O = 1,48<sub>5</sub> Å.

Der Mittelwert der Längen der sieben Wasserstoff-Brückenbindungen beträgt 2,82 Å. Das achte Wasserstoffatom ist zwei deutlich weiter entfernten Sulfatsauerstoffen benachbart. In Tabelle 10 sind diese weiteren Abstände mit einem Stern gekennzeichnet. Bernal & Fowler (1933) und Wells (1954) diskutierten die Regel, nach der in Hydratstrukturen die Wassersauerstoffe tetraedrisch von zwei Kationen und zwei Anionen, zu denen eine Wasserstoff-Brückenbindung besteht, umgeben sein sollen; ist der Wassersauerstoff einem 2- oder 3-wertigen Kation benachbart, so kann diese Koordination auch zu einer planaren Dreierumgebung verzerrt werden. Dieser zweite Fall liegt im  $MgSO_4 \cdot 4 H_2O$  und  $FeSO_4 \cdot 4 H_2O$  vor.

In der Reihe der bisher bekanntesten Strukturen der Verbindungen  $MeSO_4 \cdot nH_2O$ , worin  $Me^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ , und  $Cu$  sein kann, und  $n$  von eins bis sieben variiert, ist das hier beschriebene Tetrahydrat die erste Struktur, in der isolierte Doppelmoleküle  $Me_2(SO_4)_2 \cdot 8 H_2O$  auftreten. Im Retgersit,  $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$  (Beever & Lipson, 1932) und im Morenosit,  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$  (Beever & Schwartz, 1935) ist das  $Ni^{2+}$  von sechs  $H_2O$  voll hydratisiert, im Chalcantit,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  (Beever & Lipson, 1934) wird das  $Cu^{2+}$

von 4  $H_2O$  koplanar umgeben; isolierte Doppelmoleküle treten nicht auf. Im Kieserit  $MgSO_4 \cdot H_2O$  (Leonhardt & Weiss, 1957) reicht das eine  $H_2O$  pro Formeleinheit nicht aus, um isolierte Moleküle zu ermöglichen. — Man kann vermuten, dass diese Ringmoleküle schon in der wässrigen Lösung vorhanden sind. Tatsächlich zeigen bereits bei geringen Konzentrationen wässrige Lösungen der Sulfate, der oben erwähnten zweiwertigen Ionen  $Me^{2+}$ , ein von anderen Elektrolyten abweichendes Verhalten. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich folgern, dass bereits bei einer Konzentration von 0,1 Mol  $MgSO_4$ /liter  $H_2O$  die Assoziation des  $MgSO_4$  beträchtlich ist, da die experimentellen Werte mit den berechneten Werten nach der Debye–Hückel-Onsagerschen Gleichung nicht übereinstimmen (Onsager, 1927). Auffällig sind ferner die Löslichkeitsverhältnisse im ternären System  $H_2O$ – $H_2SO_4$ – $MgSO_4$  (D'Ans & Freund, 1960a). Mit steigendem  $H_2SO_4$ -Gehalt nimmt zuerst die Löslichkeit des  $MgSO_4$  wegen des gleichionigen Zusatzes ab, um dann wieder grösser zu werden. Man könnte hier also Assoziation vermuten. Es ist aber unsicher, ob die hier angenommenen Komplexe eine Ähnlichkeit mit dem Ringmolekül des Tetrahydrats haben.

## 6. Salzhydrate und die elektrostatische Valenzregel von Pauling

Die elektrostatische Valenzregel von Pauling (1960) verlangt, dass die Summe der Bindungsstärken ( $\sum s_i$ ), die ein Anion in einer heteropolaren Struktur von den umgebenden Kationen erreichen, gleich der Ladung dieses Anions ist. Diese Regel ist bisher auf Salzhydrate noch nicht konsequent angewendet worden; auch nicht in den Diskussionen der von Beever & Lipson (z. B. 1932, 1934) untersuchten Hydrate. In den 'elektrostatischen Valenzdiagrammen' dieser Autoren wurde angenommen, dass die Ladungen der Kationen durch die  $H_2O$  'weitergereicht' würden, wobei die Aufteilung der Ladungen ziemlich willkürlich erfolgte. Da inzwischen aus Bestimmungen mit Neutronenbeugung die Lagen der Wasserstoffe in einigen Hydraten genau bekannt sind, lässt sich heute ein vollständigeres Bild geben. Um die elektrostatische Valenzregel in Hydraten prüfen zu können, muss jedoch eine Annahme über die Ladungsverteilung im  $H_2O$ -Molekül gemacht werden. Es soll mit Bernal & Fowler (1933) angenommen werden, dass den H-Atomen eine effektive Ladung von je  $+0,5e$  zukomme, während der Wassersauerstoff eine Ladung von  $-1e$  aufweise. Die Ladung des H-Atoms wird zwischen dem Wassersauerstoff und dem Akzeptorsauerstoff der H-Bindung im umgekehrten Verhältnis der O–H-Abstände aufgeteilt. Da nach dem Korrelationsdiagramm der O–H- und der O–H...O-Abstände (Atoji & Rundle, 1958) zu einem O–H...O-Abstand von 2,82 Å ein O–H-Abstand von ungefähr 0,97 Å gehört, ist dieses Verhältnis etwa 3:1. Das heisst,

dass von dem 2 mal  $1/2$  Ladungen der H eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls  $2/3$  dem Wassersauerstoff und je  $1/6$  den beiden Akzeptorsauerstoffen der H-Bindung zugeordnet werden. Die Sulfatgruppe wird formal als rein heteropolar aufgefasst. Das ist sicher so nicht richtig, aber in diesem Zusammenhang gleichgültig, da es in der folgenden Diskussion nur darauf ankommt, dass jeder Sulfatsauerstoff eine vom S nicht kompensierte effektive Ladung von  $-0,5e$  besitzt. Der Ladungsausgleich ist für das  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Tabelle 12) für alle Sauerstoffe sehr gut, mit Ausnahme des  $\text{O}_{\text{II}}$ , das an keiner Wasserstoff-Brückenbindung beteiligt ist. Der effektive Ladungsausgleich für das  $\text{O}_{\text{II}}$  ist sogar besser als es aus Tabelle 12 hervorgeht, da  $\text{O}_{\text{II}}$  zweimal dem  $\text{H}_{\text{IIa}}$  benachbart ist, in allerdings größerem Abstand als die anderen Sulfatsauerstoffe. Untersucht man in gleicher Weise die Kristallstrukturen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Beevers & Lipson, 1932, 1934; Beevers & Schwartz, 1935) so ergeben sich für die Kompensation der Ladungen Abweichungen bis zu  $\pm 0,17$ , es werden aber alle H-Atome zur Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen herangezogen. Dass dies im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nicht der Fall ist, könnte ein Grund für die geringe Stabilität dieses Gitters sein. Von den sechs isotypen Tetrahydraten ist nur eines im binären System mit  $\text{H}_2\text{O}$  und im ternären System mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabil, nämlich das  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das aber auch nur einen schmalen Stabilitätsbereich zwischen  $57$  und  $64$  °C. hat. Die anderen Tetrahydrate treten nur metastabil auf (D'Ans & Freund, 1960b).

Tabelle 12. *Elektrostatische Valenzverteilung im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

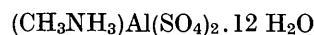
	Mg	S	H	$\Sigma s_i$
$\text{O}_{\text{I}}$	2/6	6/4	1/6	2,0
$\text{O}_{\text{II}}$	2/6	6/4	—	1,83
$\text{O}_{\text{III, IV}}$	—	6/4	$3 \times 1/6$	2,0
$\text{O}_{\text{wI, II, III, IV}}$	2/6	—	$2 \times 1/3$	1,0

Durch den unvollständigen Ladungsausgleich werden die Strukturen des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nicht instabil. Wie diese Beobachtung zu erklären ist, kann an diesen Strukturen schlecht gezeigt werden, da sie zu ungenau bestimmt sind. Besser eignet sich dazu der Kieserit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Im Kieserit (Leonhardt & Weiss, 1957) gehört jeder Wassersauerstoff zu zwei Koordinationsoktaedern um das  $\text{Mg}^{2+}$ . Er erhält also  $2 \times 2/6$  Valenzstärken vom  $\text{Mg}^{2+}$  und  $2 \times 1/3$  von den H, insgesamt  $\Sigma s_i = 1,33$  gegenüber seiner eigenen Ladung von  $-1$ . Pauling (1960) interpretiert die elektrostatische Valenzregel so: die Summe der Bindungsstärken, die an dem gemeinsamen Eckpunkt mehrerer Koordinationspolyeder zusammentreffen, gibt uns ein ungefähres Mass für das Potential der positiven Gitterbestandteile auf diesen Punkt. Reicht die Ladung des Anions an dieser Stelle zur Kompensation nicht aus, so wird das Potential der Kationen auf diesen Punkt durch eine Dehnung der Umgebung verringert, und damit der

effektive Ladungsausgleich verbessert. Pauling hat diese Art der Verzerrung der Koordinationspolyeder nicht diskutiert, sondern nur Verzerrungen für verschiedene Koordinationspolyeder mit gemeinsamen Kanten oder Flächen betrachtet, wobei die Ladungskompensation durchaus gewahrt sein kann, wie z. B. im Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die hier gefolgerte Dehnung der Koordination ist im Kieserit vorhanden: die Abstände  $\text{Mg}-\text{O}_{\text{w}}$  betragen  $2,18$  Å, gegenüber dem Abstand  $\text{Mg}-\text{O} = 2,08$  Å, der gut zum Abstand  $\text{Mg}-\text{O}, \text{O}_{\text{w}} = 2,07_6$  Å im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  passt. Ausserdem haben die H-Bindungen im Kieserit nur eine Länge von  $2,64$  Å. Nach dem Korrelationsdiagramm von Atoji & Rundle (1958) gehört dazu ein O-H-Abstand von  $1,02$  bis  $1,03$  Å. Der Quotient  $\text{O}-\text{H}/\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  ist hier also  $\approx 0,39$  gegenüber  $\approx 0,34$  bei den H-Bindungen im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mithin sind sowohl die Abstände des Wassersauerstoffs zu den  $\text{Mg}^{2+}$ , als auch die zu den Wasserstoffatomen, im Vergleich mit den Abständen im  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , länger.

Als weitere Beispiele seien genannt:

1. Der Monomethylammoniumalaun



(Okaya *et al.*, 1957). Hier gibt es zwei Arten von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen. Bei der einen ist die Ladung des Sauerstoffs kompensiert  $\Sigma s_i = 1$ , die H-Bindungen sind im Mittel  $2,79$  Å lang. Bei den Wassersauerstoffen, die zum Koordinationsoktaeder um das Al gehören, ist  $\Sigma s_i = 1,17$ , die H-Bindungen sind im Mittel  $2,64$  Å lang.

2. Im Kröhnkit  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rama Rao, 1961) ist für den Wassersauerstoff  $\Sigma s_i = 1,14$ . O-H  $\cdots$  O ist gleich  $2,64$  Å.

3. Im Blödit  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Rumanowa & Malizkaja, 1959) haben die zwei kristallographisch verschiedenen Wassersauerstoffe beide ein  $\Sigma s_i = 1,17$ . Bei dem einen wird dies durch Bildung von kürzeren H-Bindungen (Mittelwert  $2,69$  Å) und einen leicht vergrößerten Na-O<sub>w</sub>-Abstand von  $2,48$  (statt etwa  $2,40$  Å) kompensiert, bei dem zweiten Wassersauerstoff erfolgt der Ausgleich durch Verlängerung des Na-O<sub>w</sub>-Abstandes auf  $2,60$  Å, wobei die H-Bindungen nicht verkürzt sind (Mittel  $2,90$  Å). — Als Gegenbeispiel sei der Mirabilit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ruben *et al.*, 1961) genannt; hier ist die Ladungskompensation vollständig und dementsprechend treten keine Verzerrungen der Koordinationspolyeder auf, der Mittelwert der Längen der Wasserstoff-Brückenbindungen beträgt  $2,83$  Å. — Die Abstandsänderungen infolge unvollständigen Ladungsausgleichs lassen sich nicht nur bei Hydraten nachweisen, sondern auch in einer Reihe anderer gut belegter, vorwiegend heteropolarer Strukturen. Besonders interessant sind Fälle mit verringerten Abständen Kation-Anion, weil  $\Sigma s_i$  kleiner als erforderlich ist. Im  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Singer & Cromer, 1959) sind zwei der Sulfatsauerstoffe nur dem S der Sulfatgruppe koordiniert. Der S-O-Abstand für

sie beträgt 1,44<sub>8</sub> Å, während der S–O-Abstand der Sauerstoffe, die ausserdem zum Koordinationspolyeder um das Zr gehören, 1,48<sub>6</sub> Å lang ist. Ähnlich ist es im Zr(JO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; dort hat der Sauerstoff, der nicht dem Zr koordiniert ist, den kürzesten Abstand zum Jodatome der eigenen JO<sub>3</sub>-Gruppe, und ausserdem kommt er einem Jod einer benachbarten Jodatgruppe sehr nahe (Larson & Cromer, 1961).

Der Vergleich von MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O und FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O zeigt, dass das Fe<sup>2+</sup> sich genauso verhält wie das Mg<sup>2+</sup>. Der Wirkungsradius ist zwar für das Fe<sup>2+</sup>-Ion um 0,05 Å grösser als für das Mg<sup>2+</sup>, aber eine Verzerrung des Koordinationsoktaeders in der Art wie sie beim FeF<sub>2</sub> (Baur, 1958) beobachtet worden ist, und auf Grund des Jahn–Teller-Effektes von Dunitz & Orgel (1960) für theoretisch möglich gehalten wird, ist im FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O nicht vorhanden. Eine 2+4-Koordination ähnlich derjenigen im FeF<sub>2</sub> wird auch im Anapait Ca<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (Rumanowa & Snamjenskaja, 1960) beschrieben. Im Koordinationsoktaeder um das Fe<sup>2+</sup> sind zwei Phosphatsauerstoffe je 2,00 Å vom Fe entfernt, während je zwei Abstände Fe–O<sub>w</sub>=2,21 Å bzw. 2,31 Å betragen, mit deutlichem Unterschied zu Fe–O<sub>w</sub>=2,12 Å im FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Diese Differenzen lassen sich jedoch genauso deuten wie beim Kieserit MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.  $\Sigma s_i$  ist für beide Wassersauerstoffe gleich 1,29. Entsprechend sind die Abstände auf Fe–O<sub>wI</sub>=2,21 bzw. Fe–O<sub>wII</sub>=2,31 Å vergrössert, während die H-Bindungen des O<sub>wI</sub> im Mittel 2,58 Å, und die des O<sub>wII</sub> 2,75 Å lang sind; der Phosphatsauerstoff, dessen Abstand zum Fe<sup>2+</sup> nur 2,00 Å beträgt, hat dagegen ein  $\Sigma s_i=1,83$ . — Im FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (Penfold & Grigor, 1959) ist das Fe<sup>2+</sup> oktaedrisch von je zwei H<sub>2</sub>O im Abstand von 2,09 und 2,59 Å und von zwei Cl in 2,38 Å Entfernung umgeben, es handelt sich also um eine 4+2-Koordination im Gegensatz zur 2+4-Koordination im Anapait. Sie wird von Penfold & Grigor damit erklärt, dass aus räumlichen Gründen nur so es möglich sei H-Bindungen vom Wassersauerstoff zum Chlor zu bilden.

## 7. Schlussfolgerungen

Dem Vergleich der Strukturen des MgSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O und des FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O mit einer Reihe weiterer Hydratstrukturen kann man entnehmen, dass die Strukturen der Salzhydrate in guter Näherung als heteropolar aufgefasst werden können; dies gilt auch für die Verbindungen des Fe<sup>2+</sup>. Es muss ausserdem die wichtige Rolle betont werden, die den Wasserstoff-Brückenbindungen zukommt. Die Strukturen sind in der Regel derart aufgebaut, dass alle H-Atome Wasserstoff-Brückenbindungen bilden können, auch wenn dadurch das Koordinationspolyeder um das Kation deformiert wird (siehe FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O); wenn eine H-Bindung nicht gebildet werden kann, scheint dies zur geringeren Stabilität des Gitters beizutragen (MeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O).

Die Länge und mithin auch die Stärke der Wasser-

stoff-Brückenbindungen, die ein Wassermolekül bildet, hängt von der Summe der Bindungsstärken ab, die es von den umgebenden Kationen (einschliesslich der H) erhält. Ist  $\Sigma s_i=1$ , so beträgt die Länge der H-Bindungen ca. 2,85±0,10 Å, ist  $\Sigma s_i$  grösser als 1 (in den obigen Beispielen 1,14 bis 1,33) so sind die H-Bindungen etwa 2,65±0,05 Å lang, falls der effektive Ladungsausgleich nicht durch einen grösseren Abstand vom Metallion zum Wassersauerstoff erreicht werden kann. 2,85 Å entspricht ungefähr dem doppelten Wirkungsradius eines O<sup>2-</sup> (=2,80 Å, Pauling, 1960). 2,65 Å ist also demgegenüber deutlich verkürzt. Die beobachtete maximale Summe der Bindungsstärken, die ein Wassersauerstoff erhalten kann, ist  $\Sigma s_i=1,33$  (im MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O).

Kristallstrukturen, die die elektrostatische Valenzregel von Pauling schlecht zu erfüllen scheinen, brauchen deshalb nicht instabil zu sein. Der effektive Ladungsausgleich kann auch durch Veränderung der Kation–Anion-Abstände erreicht werden. Bei der Interpretation unterschiedlich langer Kation–Anion-Abstände sollte daher Vorsicht geübt werden. Es muss sich dabei nicht immer um einen Hinweis auf kovalente Bindung handeln, denn auch bei heteropolarer Bindung können die Gleichgewichtsabstände innerhalb eines einzigen Koordinationspolyeders deutlich verschieden lang sein.

Ich danke den Herren Professoren Dr. G. A. Jeffrey und Dr. R. Shiono, Pittsburgh, Professor Dr. D. H. Templeton, Berkeley und Professor Dr. E. C. Lingafelter, Seattle, für die Überlassung von kristallographischen Rechenprogrammen für die IBM 650. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die dem Institut zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

## Literatur

- D'ANS, J. & FREUND, H. E. (1960a). *Kali u. Steinsalz*, **3**, 31.  
 D'ANS, J. & FREUND, H. E. (1960b). *Z. Elektrochem.* **64**, 517.  
 ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.  
 BACON, G. E. (1961). Vortrag, 6. Diskussionstagung Sekt. Kristallkunde, DMG. 1. III. 1961 in Hamburg.  
 BAUR, W. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 488.  
 BEEVERS, C. A. & LIPSON, H. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 123.  
 BEEVERS, C. A. & LIPSON, H. (1934). *Proc. Roy. Soc., London*, **A**, **146**, 570.  
 BEEVERS, C. A. & SCHWARTZ, C. M. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 157.  
 BERDESINSKI, W. (1952). *Neues Jb. Miner. Mh.*, p. 8.  
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BERNAL, J. D. & FOWLER, R. H. (1933). *J. Chem. Phys.* **1**, 515.  
 BOKIJ, G. B. (1933). *Zapiski Rossijskogo mineralog. Obscestva* **2**, **62**, 147.

- BROWN, B. W., LINGAFELTER, F. C., STEWART, J. M. & JENSEN, L. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 350.
- DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1.
- FLEISCHER, M. (1961). *Amer. Min.* **46**, 242.
- FREEMAN, A. J. & WOOD, J. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 271.
- GELLER, S. & BOOTH, D. P. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 117.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1939). Magnesium, Teil B, System 27, 8. Aufl. Berlin: Chemie.
- GRAWÉ, O. R. (1945). *Pyrite Deposits of Missouri*. Rolla: Missouri Geol. Surv. and Water Resources, p. 209.
- GRAWÉ, O. R. (1956). *Amer. Min.* **41**, 662.
- GROTH, P. (1908). *Chemische Kristallographie*, Bd. 2. Leipzig: Engelmann.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HAMMEL, F. (1939). *Ann. Chimie* **11**, **11**, 247.
- KUBISZ, J. (1960). *Bull. Acad. Pol. Ser. geol. geogr.* **8**, 107.
- LARSEN, E. S. & GLENN, M. L. (1920). *Amer. J. Sci.* **50**, 225.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 126.
- LEONHARDT, J. & WEISS, R. (1957). *Naturwiss.* **44**, 338.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 288. London: Bell.
- MARIGNAC, CH. DE (1856). *Ann. Mines, Mémoires*, **5**, **9**, 1.
- MAZZI, F. & GARAVELLI, C. (1957). *Period. Miner.* **26**, 269.
- MCGRATH, J. W. & SILVIDI, A. A. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 322.
- MOLES, E. & CRESPI, M. (1927). *Z. phys. Chem.* **130**, 337.
- OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367.
- ONSAGER, L. (1927). *Trans. Faraday Soc.* **23**, 341.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Pr.
- PENFOLD, B. R. & GRIGOR, J. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 850.
- RAMA RAO, B. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 738.
- ROBSON, H. L. (1927). *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2772.
- RUBEN, H. W., TEMPLETON, D. H., ROSENSTEIN, R. D. & OLOVSSON, J. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 820.
- RUMANOWA, J. M. & MALIZKAJA, G. I. (1959). *Kristallografija*, **4**, 510.
- RUMANOWA, J. M. & SNAMJENSKAJA, M. N. (1960). *Kristallografija*, **5**, 681.
- SCHARIZER, R. (1928). *Festschr. f. V. Goldschmidt*. Heidelberg: Winter.
- SCHMITT, M. (1959). Dissertation, Heidelberg.
- SCHRAUF, A. (1891). *Jb. geol. Reichsanst. (Bundesanst.) Wien*, **41**, 349.
- SHONO, R. (1959). Univ. of Pittsburgh Computation and Data Processing Center, Techn. Rep. Nr. 9.
- SINGER, J. & CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 719.
- TEMPLETON, D. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 384.
- THORPE, T. E. & WATTS, J. I. (1880). *J. Chem. Soc., London*, **37**, 102.
- TOPSØE, M. H. (1872). *Bibl. Universelle, Arch. sci. phys. nat., nouv. période*, **45**, 223.
- VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
- WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563.
- WELLS, A. F. (1954). *Quart. Rev. Chem. Soc. London*, **8**, 380.
- WYROUBOFF, G. (1889). *Bull. Soc. Franç. Min.* **12**, 69, 366.
- ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 409.

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 826

## La Structure des Colloïdes d'Association. VI. Polymorphisme des Groupes Polaires dans les Phases Mésomorphes des Savons Alcalins Purs

PAR B. GALLOT ET A. E. SKOULIOS

*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, Strasbourg, France*

(Reçu le 9 décembre 1961)

An X-ray diffraction study has been carried out on the mesomorphic phases of some alkaline soaps. All of the soaps which have been examined exhibit a structure corresponding to the aggregation of the polar groups into ribbons, but they differ from each other in the arrangement of the ribbons in space. This is due to the different habits of 'crystallization' of the polar groups within the ribbons.

The lamellar structures occurring at temperatures just below the melting point are related to the 'melting' of the polar groups.

### Introduction

Un mémoire récent de cette série (cf. III: Skoulios & Luzzati, 1961), décrivait la structure des phases mésomorphes de quelques savons purs de sodium à température élevée. Il montrait l'existence de deux types de structures caractéristiques: l'un à rubans, l'autre à feuillettes, dont la différence fondamentale

réside dans l'état physique des groupes polaires. Contrairement aux chaînes paraffiniques qui sont 'liquides', les groupes polaires peuvent être soit 'fondus' (structure à feuillettes), soit 'cristallisés' (structures à rubans), et à l'état cristallin adopter des formes polymorphiques différentes (phases 'waxy' et phase 'sub-neat').

Les groupes polaires paraissent conserver dans les