

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. JORDAN & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Gleichzeitige Bestimmung von ^3H und ^{14}C im Proportional-Zählrohr, *Radiochim. Acta* (im Druck).
- [2] K. E. WILZBACH, L. KAPLAN & W. G. BROWN, *Science* 77, 522 (1953).
- [3] H. SIMON, H. DANIEL & J. F. KLEBE, *Angew. Chem.* 71, 303 (1959).
- [4] P. JORDAN & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Präzisionsmethode zur Routinebestimmung von ^{14}C und ^3H im Proportional-Zählrohr, erscheint demnächst in *Int. J. appl. Rad. Isotopes*. – P. JORDAN, P. KÖBERLE & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Betriebserfahrungen bei der Proportionalzählrohrbestimmung von ^3H und ^{14}C in organischen Verbindungen, erscheint demnächst in *Mikrochim. ichnoanal. Acta*.

64. Über die Bindung der Wassermolekel in den Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$:

I. Strukturuntersuchungen

(Me^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn)

von H. R. Oswald

(23. II. 65)

1. *Einleitung*. Unter den Hydraten der Sulfate einer Reihe zweiwertiger Metalle nehmen die Monohydrate eine Sonderstellung ein, indem die letzte Wassermolekel auffallend stark gebunden erscheint und beispielsweise beim Erhitzen im Luftstrom erst bei Temperaturen von 200°C oder mehr entweicht. Die Monohydrate lösen sich in Wasser nur langsam auf und sind verhältnismässig wenig hygroskopisch. Demzufolge kommen einige davon als Mineralien vor: $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Kieserit), $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Szomolnokit), $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Szmikit). Die starke Bindung des «Kristallwassers» kann auf verschiedene Arten erklärt werden:

a) Nach Vorschlägen von MUMMERY [1] bzw. GUARESCHI [2], die auch von WELLS [3] übernommen wurden, könnte die hohe Beständigkeit zum mindesten bei einigen Sulfat-Monohydraten (Cu, Fe, Mn) mit der Auffassung als Hydroxidsalze erklärt werden: z. B. $\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4\text{H})$ anstelle von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b) LENDORMY [4] schliesst aus IR.-spektrographischen Messungen, dass die Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ kein Wasser enthalten, sondern Salze MeH_2SO_5 einer «Mesoschwefelsäure» H_4SO_5 darstellen. Durch Kondensation zweier an Schwefel gebundener OH-Gruppen soll beim Erhitzen auf höhere Temperaturen eine Wassermolekel abgespalten werden, wobei MeSO_4 zurückbleibt.

c) Schliesslich ist es denkbar, dass wirklich eine Kristallwassermolekel vorliegt, die aus strukturellen Gründen, beispielsweise durch Wasserstoffbrücken, besonders stark festgehalten wird.

Mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen haben wir nun versucht, die Art der Wasserbindung abzuklären und die relativ grosse Beständigkeit der Verbindungen zu verstehen. Im Laufe der Arbeit erwies es sich als notwendig, auch eine Reihe von Salzen $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{D}_2\text{O}$ und $\text{MeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bzw. $-\text{D}_2\text{O}$ herzustellen und zu untersuchen.

2. *Herstellung der Verbindungen und Gitterdaten*. Die Verbindungen wurden auf folgende Arten hergestellt:

a) Erhitzen von höheren Hydraten ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) während 12 Stunden an trockener Luft auf 120–150°C (für sämtliche Monohydrate benutzt).

b) Erhitzen von bei Zimmertemperatur gesättigten, wässrigen Lösungen der Me-Sulfate bzw. -Selenate in Ampullen im Einschlussrohr auf 200–250° während 12 Stunden. Anschliessend werden die Ampullen rasch abgekühlt und geöffnet. So wurden $\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

c) Erwärmung auf dem Wasserbad von konzentrierten wässrigen MeSO_4 -Lösungen, denen soviel konz. H_2SO_4 zugesetzt wurde, dass die Lösung ungefähr 50 Gew.-% H_2SO_4 enthielt. Die Methode wurde bei $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (vgl. auch FLORENTIN [5]) verwendet.

Methode a) liefert feinkristalline, meist mehr oder weniger stark fehlgeordnete Produkte, während nach b) Präparate mit grösseren, vollständig geordneten Kriställchen erhalten wurden, die jedoch den Anforderungen für Einkristall-RÖNTGEN-Aufnahmen nicht genügten. $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, die nach a) besonders feinkristallin anfielen, konnten nach c) mit bedeutend höher geordnetem Gitter gewonnen werden. Besonders günstig ist die Methode c) bei $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, indem durch das stark saure Milieu die Oxydation vollständig unterbleibt.

Es wurden ausschliesslich analysenreine oder aus analysenreinen Ausgangsprodukten gewonnene Chemikalien verwendet.

Die Herstellung der Präparate wurde durch RÖNTGEN-Pulveraufnahmen auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF [6] mit CuK_α - bzw. FeK_α -Strahlung überwacht. Geeignete Aufnahmen sämtlicher Verbindungen wurden nach der Methode von DE WOLFF [7] rechnerisch indiziert. Bei der Bestimmung der in Tab. 1 zusammengestellten Gitterkonstanten fand reinstes, getrocknetes KCl als innerer Standard Verwendung (a_{KCl} nach SWANSON & TATGE [8]).

Die Indizierungen und Gitterdaten basieren auf der von WEINERT [9] an Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) ermittelten und von LEONHARD & WEISS [10] bzw. BAUR [11] ebenfalls für Kieserit verwendeten Elementarzelle in der Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$ in F_1 -Aufstellung. Dagegen haben COING-BOYAT & BASSI [12] für $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sowie PISTORIUS [13] (z. B. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) eine etwas andere, ebenfalls von WEINERT beschriebene Aufstellung verwendet.

Die Übereinstimmung der berechneten Dichten ($D_{\text{röntg.}}$) mit den besten verfügbaren oder neu bestimmten Werten für $D_{\text{exp.}}$ ist bei den gröber kristallinen Produkten gut, während bei feinkristallinen Proben $D_{\text{exp.}}$ oft bedeutend zu niedrig ausfällt.

Aus Tab. 1 geht in Übereinstimmung mit PISTORIUS [13] sowie KOHLER & ZÄSKE [14] klar hervor, dass die Ni-, Co-, Zn-, Fe- und Mn-Sulfat-Monohydrate untereinander und mit Kieserit isotyp sind. Dagegen lässt sich im Gegensatz zu diesen Autoren die Kupferverbindung nicht monoklin indizieren. Mehrere auf verschiedene Arten hergestellte Präparate von $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ergaben unter sich völlig identische Pulverdiagramme. Sie waren zwar ähnlich denjenigen der übrigen $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, zeigten aber eine ganze Reihe von Reflexaufspaltungen, die sich nur mit einer triklinen Elementarzelle erklären lassen. Vergleichsweise ebenfalls für die flächenzentrierte Elementar-

zelle bestimmte Gitterdaten deuten für $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ auf eine von den übrigen $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ nur wenig verschiedene Struktur:

$$\begin{aligned} a &= 7,17_3 \text{ \AA} & b &= 7,24_6 \text{ \AA} & c &= 7,72_8 \text{ \AA} \\ \alpha &= 89^\circ 0_2' & \beta &= 119^\circ 0_2' & \gamma &= 91^\circ 3_0' \\ V_Z &= 351,2 \text{ \AA}^3 & D_{\text{röntg.}} &= 3,35_9 \text{ gcm}^{-3} & D_{\text{exp.}} &= 3,13_8\text{--}3,29_6 \text{ gcm}^{-3} \text{ (d)} \end{aligned}$$

Die festgestellte Symmetrierniedrigung ist angesichts der bekannten kristallchemischen Sonderstellung des zweiwertigen Kupfers durchaus verständlich.

Tabelle 1. Gitterdaten und Dichtewerte der Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V_Z</i>	<i>D_{röntg.}</i>	<i>D_{exp.}</i>	Lit. zu <i>D_{exp.}</i>
$\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	6,84 ₉ Å	7,57 ₉ Å	7,47 ₃ Å	117° 57'	342,7 Å ³	3,34 ₈ gcm ⁻³	3,17 ₇ gcm ⁻³	a)
$\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (synth. Kieserit)	6,89 ₇	7,67 ₆	7,62 ₅	117° 45'	357,3	2,57 ₂	2,571	b)
$\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	6,95 ₈	7,57 ₀	7,62 ₁	118° 41'	352,2	3,26 ₂	3,10 ₀	a)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	6,94 ₁	7,57 ₃	7,70 ₁	118° 37'	355,3	3,35 ₄	3,195	c)
$\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (synth. Szomolnokit)	7,09 ₃	7,56 ₀	7,76 ₃	118° 33'	365,6	3,08 ₈	3,03–3,07	b)
$\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (synth. Szmikit)	7,13 ₉	7,62 ₉	7,94 ₁	118° 18'	380,8	2,94 ₇	3,083	d)
$\text{NiSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	6,96 ₃	7,94 ₃	7,55 ₅	117° 35'	370,3	3,93 ₉	—	e)
$\text{CoSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	7,09 ₇	7,98 ₅	7,70 ₀	118° 33'	383,3	3,81 ₀	3,68 ₁	a)
$\text{ZnSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	7,06 ₀	7,99 ₅	7,71 ₃	118° 10'	383,8	3,91 ₆	3,88 ₁	a)
$\text{MnSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	7,24 ₄	8,16 ₀	7,95 ₆	118° 02'	415,1	3,45 ₄	—	

a) Eigene Bestimmung, pyknometrisch in Dekalin bei 20,0°C.

b) DANA's System of Mineralogy, 7th Ed., Vol. II, Wiley, New York 1957.

c) E. MOLES & M. CRESPI, Z. physikal. Chem. 130, 337 (1927).

d) F. HAMMEL, Ann. Chim. 11, 247 (1939).

e) Handbook of Chemistry and Physics, 34th Ed., Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland 1952.

Tab. 1 zeigt ferner, dass auch $\text{CoSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und die entsprechenden Ni-, Zn- und Mn-Verbindungen mit Kieserit isotyp sind. Dasselbe scheint auch für $\text{FeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ zu gelten, doch genügte die Qualität des Diagramms nicht zur Indizierung. Dagegen nimmt $\text{CuSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ wiederum die bei $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ beschriebene Sonderstellung ein. Es ist geplant, die Kupferverbindungen nach Einkristallmethoden weiter zu untersuchen.

In Fig. 1 sind die Volumina der Elementarzellen einiger $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gegen die Anzahl der $3d$ -Elektronen des betreffenden Metallions aufgetragen. Es stimmt mit den Erwartungen aus der Kristallfeldtheorie überein, dass bei den besonders reaktionsträgen Nickelverbindungen ein ausgeprägtes Minimum in der Raumbeanspruchung auftritt. Trotz kleinerem Ionenradius liegt V_Z für $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bedeutend höher. Die Verhältnisse sind sehr ähnlich wie sie von OSWALD & FEITKNECHT [15] für eine Reihe von Hydroxidhalogeniden $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $-\text{Br}$, und $-\text{J}$ beschrieben wurden.

3. Die Kristallstruktur von $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. In der orientierenden Bestimmung der Kieserit-Struktur durch LEONHARD & WEISS [10] fehlen insbesondere Angaben über Genauigkeit und Atomabstände. Es schien uns daher zweckmässig, durch drei-

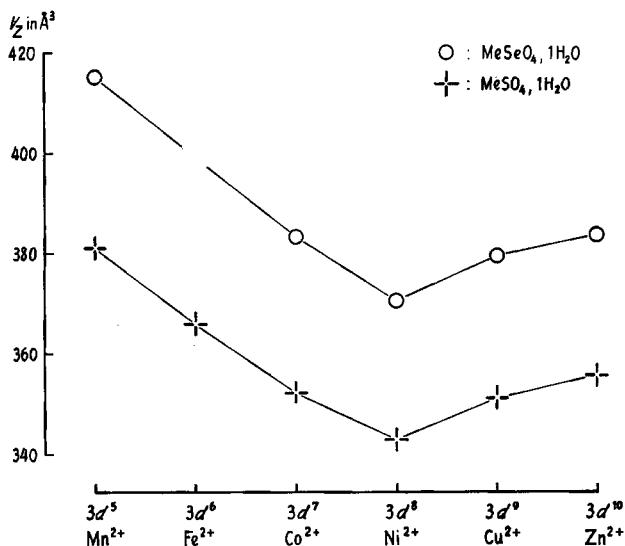


Fig. 1. Elementarzellvolumina V_Z für $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gegen die Anzahl 3d-Elektronen der Me^{2+} -Ionen aufgetragen

dimensionale Kleinst-Quadrate-Verfeinerung eine weitere Struktur aus dieser Gruppe möglichst genau zu bestimmen. Da Einkristalle fehlten, wurden dazu die besonders geeigneten Pulverdiagramme von $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ benützt. Die Intensitäten wurden photometrisch aus mit FeK_α -Strahlung bei steigenden Belichtungszeiten aufgenommenen GUINIER-Filmen ermittelt. Infolge der relativ kleinen Zelle und der zahlreichen Auslöschungen ergaben sich nur ganz wenige Koinzidenzen von Reflexen. Die Berechnung der $|F|_{\text{beob.}}$ aus den Intensitäten erfolgte nach einer von DE WOLFF [16] angegebenen Näherungsformel. Bei nicht aufgelösten Dubletten oder Koinzidenzen

Tabelle 2. Atomparameter und individuelle Temperaturfaktoren für $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (in Klammern: Werte für $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, LEONHARD & WEISS [10])

	x	y	z	B
4 Co in (b) $(0, \frac{1}{2}, 0)$ etc.	0	0,5	0	1,10 $\pm 0,13$
4 S in (e) $(0, y, \frac{1}{4})$ etc.	0	0,1509 $\pm 0,0012$ (0,158)	0,25	0,78 $\pm 0,22$
4 O _W in (e) $(0, y, \frac{1}{4})$ etc.	0	0,6329 $\pm 0,0026$ (0,640)	0,25	1,28 $\pm 0,12$
8 O _I in (f) (x, y, z) etc.	0,1039 $\pm 0,0023$ (0,113)	0,2742 $\pm 0,0017$ (0,273)	0,1587 $\pm 0,0019$ (0,167)	0,97 $\pm 0,24$
8 O _{II} in (f) (x, y, z) etc.	0,1755 $\pm 0,0020$ (0,167)	0,0384 $\pm 0,0016$ (0,043)	0,4076 $\pm 0,0018$ (0,413)	1,16 $\pm 0,23$

Tabelle 3. RÖNTGEN-Pulverdiagramm von $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ Vergleich von gemessenen und berechneten $\sin^2 \Theta \cdot 10^4$ und von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

Index	d gcm.	$\sin^2 \Theta \cdot 10^4$		Strukturfaktoren		Bemerkungen
		beobachtet	berechnet	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	
11 $\bar{1}$	4,814	404,3	404,2	50,6	55,1	
110	4,748	415,6	415,0	57,4	64,0	
020	3,783	654,7	654,1	57,0	67,0	
11 $\bar{2}$	3,396	812,6	812,7	123,4	129,7	
002	—	—	838,5	< 10	13,0	n. beob.
111	3,330	845,1	845,0	57,2	— 63,2	
021	3,294	863,4	863,7	75,9	68,9	
20 $\bar{2}$	—	—	962,8	< 10	4,0	n. beob.
200	3,050	1007	1006	124,6	135,4	
22 $\bar{1}$	2,559	1431	1429	66,1	— 71,3	
022	2,506	1492	1492	115,0	122,8	
22 $\bar{2}$	2,406	1619	1617	19,6	20,9	
11 $\bar{3}$	2,390	1641	1640	14,7	16,6	
220	2,377	1658	1660	19,8	26,6	
112	2,353	1693	1694	30,6	36,0	
13 $\bar{1}$	—	—	1712	< 10	13,4	n. beob.
130	2,332	1723	1723	64,0	64,7	
31 $\bar{2}$	2,194	1946	1943	90,8	93,8	
31 $\bar{1}$	2,177	1977	1975	12,5	— 22,2	
13 $\bar{2}$	2,102	2121	2121	57,9	62,6	
131	2,086	2154	2153	46,4	46,6	
22 $\bar{3}$	2,052	2226	2224	73,3	75,4	
221	2,015	2308	2310	29,2	26,6	
31 $\bar{3}$	—	—	2330	< 10	7,1	n. beob.
310	1,966	2425	2427	86,2	88,3	
023	1,920	2542	2541	35,6	— 35,6	
20 $\bar{4}$	1,896	2607	2597	66,2	77,8	Dublett, verbreitert
040			2616	53,8	67,2	
202	—	—	2726	< 14	— 4,2	n. beob.
041	—	—	2826	< 10	6,9	n. beob.
11 $\bar{4}$	1,802	2887	2887	76,0	77,7	
13 $\bar{3}$	1,782	2950	2949	19,7	— 14,8	
113	1,779	2962	2963	25,0	26,2	
132	1,767	3002	3002	23,6	30,0	
40 $\bar{2}$	1,739	3099	3099	65,1	60,5	
31 $\bar{4}$	1,728	3139	3136	15,8	25,0	
22 $\bar{4}$	1,697	3253	3251	68,6	68,0	Koinzidenz
33 $\bar{2}$			3251	34,6	31,6	
33 $\bar{1}$	—	—	3283	< 12	9,4	n. beob.
311	1,686	3298	3298	26,3	— 18,0	
004	1,671	3356	3354	67,8	64,9	
222	1,666	3376	3380	127,0	110,5	
24 $\bar{1}$	—	—	3391	< 12	19,0	n. beob.
042	1,648	3451	3455	88,5	93,4	
242	1,618	3580	3579	109,0	97,8	
240	—	—	3622	< 13	14,3	n. beob.
333	1,605	3639	3638	42,6	— 40,2	
330	1,585	3731	3735	101,3	99,7	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Index	<i>d</i> gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 10^4$		Strukturfaktoren		Bemerkungen
		beobachtet	berechnet	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	
42 $\bar{2}$	1,580	3752	3753	77,5	63,5	
40 $\bar{4}$	1,559	3854	3851	140,9	128,9	
42 $\bar{3}$	1,546	3918	3919	41,9	47,0	
42 $\bar{1}$	1,528	4012	4006	39,8	– 38,3	Koinzidenz und Dublett, verbreitert
024			4008	48,7	43,9	
400			4024	72,1	66,7	
24 $\bar{3}$	1,495	4192	4186	22,2	– 20,5	Dublett
13 $\bar{4}$			4196	110,8	101,5	
133			4271	21,2	– 19,7	
241	1,481	4270	4273	31,7	– 30,5	Koinzidenz
15 $\bar{1}$			–	4329	< 15	
150	1,469	4343	4339	55,6	54,7	
31 $\bar{5}$	–	–	4361	< 15	17,7	n. beob.
33 $\bar{4}$	1,452	4443	4444	66,6	60,9	
043	1,442	4508	4503	47,5	42,1	Koinzidenz
42 $\bar{4}$			4505	67,9	55,6	
11 $\bar{5}$	–	–	4554	< 16	– 11,6	n. beob.
312	1,429	4590	4588	84,3	70,4	
331	–	–	4606	< 16	8,9	n. beob.
114	1,419	4652	4651	48,3	33,2	
420	1,415	4678	4678	63,7	53,6	
22 $\bar{5}$	1,412	4698	4697	41,6	– 33,0	
15 $\bar{2}$	1,406	4738	4737	67,1	66,4	
151	–	–	4769	< 16	13,1	n. beob.
223	1,387	4869	4869	34,1	– 37,2	

wurden die gemessenen Summen der Intensitäten im Verhältnis der aus den $F_{\text{ber.}}$ rückwärts berechneten Intensitäten aufgespalten. Dieses Verfahren wurde im Laufe der Verfeinerung mehrmals wiederholt. Die Atomformfaktoren wurden nach der dreiteiligen GAUSS'schen Entwicklungsformel (FORSYTH & WELLS [17]) berechnet.

Mit den Atomlagen der Tab. 2 und rohen Parametern wurden vorerst die Struktur-faktoren für alle innerhalb des $\sin^2 \theta$ -Bereiches bis 0,5 möglichen 73 Reflexe berechnet, wobei sich durch Vergleich mit den $|F|_{\text{beob.}}$ ein Zuverlässigkeitsindex R von 30% ergab. Durch systematisches Probieren («trial and error») gelang es, den R -Wert auf 15% zu senken. Die anschließende Verfeinerung erfolgte mit einem dreidimensionalen Kleinst-Quadrate-Programm, das von ITAKA [18] für die Rechenanlage «Bull Gamma AET» geschrieben wurde, um die Funktion $\sum W(hkl) [F_{\text{beob.}}^2(hkl) - F_{\text{ber.}}^2(hkl)]^2$ unter Anwendung diagonaler Näherungen zu minimalisieren. Dabei ist die Verfeinerung eines individuellen, isotropen Temperaturfaktors für jedes Atom eingeschlossen. Den einzelnen Reflexen wurden folgende «Gewichte» zugeordnet:

$$W_{(hkl)} = \frac{1}{F_{\text{beob.}}^4(hkl)}, \quad \text{wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| > 4 F_{\text{beob. min.}}$$

$$W_{(hkl)} = \frac{1}{256 F_{\text{beob. min.}}^4}, \quad \text{wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| \leq 4 F_{\text{beob. min.}}$$

Als kleinster beobachteter Wert, $F_{\text{beob. min.}}$, wurde 10,0 eingesetzt.

Die dreidimensionale Kleinst-Quadrate-Verfeinerung brauchte vier Zyklen, wobei der R -Wert von 15% auf 10,9% fiel. Unter Weglassung der 14 nicht beobachteten Reflexe ergibt sich $R = 9,8\%$. In Tab. 3 sind die beobachteten und zuletzt berechneten Strukturformfaktoren zusammengestellt. Die endgültigen Atomparameter, die Temperaturfaktoren und die aus den Koeffizienten der Normalgleichungen im letzten Kleinst-Quadrate-Verfeinerungszyklus berechneten mittleren Fehler («Standard deviations») sind in Tab. 2 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Parameter für

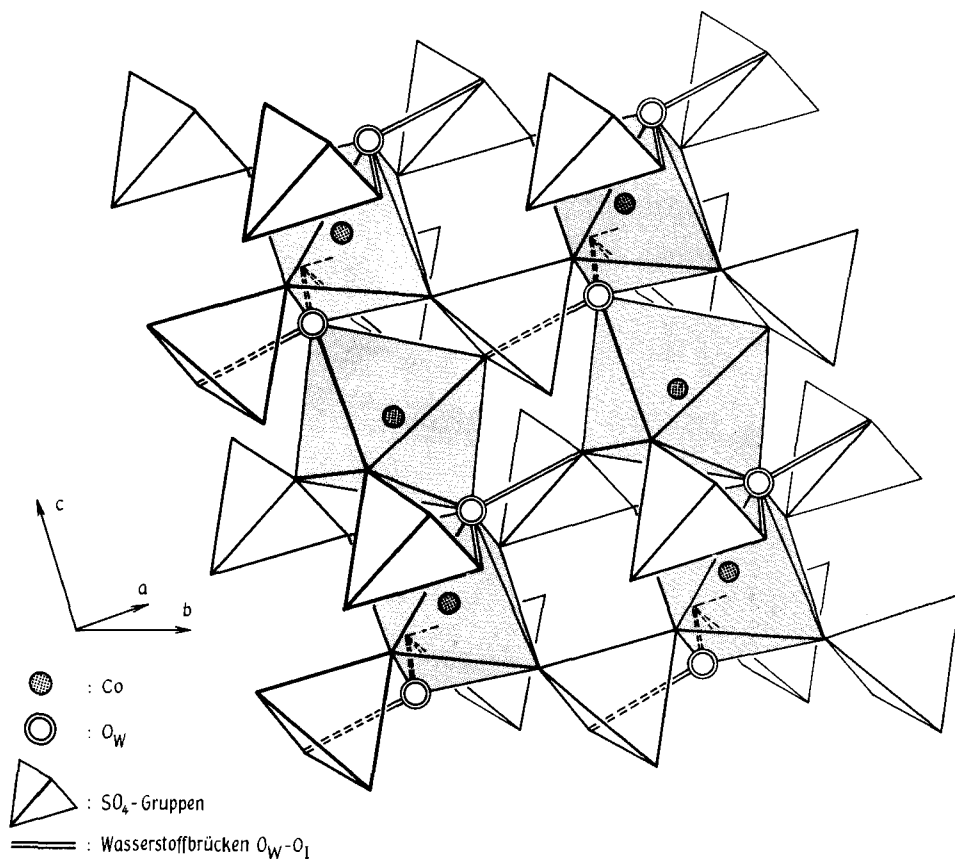


Fig. 2

$MgSO_4 \cdot 1H_2O$ nach LEONHARD & WEISS [10] beigefügt. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit besteht in den Atomparametern, die COING-BOYAT *et al.* [12] kürzlich aus 31 Pulverreflexen von $CoSO_4 \cdot 1H_2O$ in einer etwas anderen Aufstellung ermittelt haben. Über deren Genauigkeit werden jedoch keine Angaben gemacht, und es treten bei grundsätzlicher Übereinstimmung der Strukturen verglichen mit den vorliegenden Resultaten beträchtliche Abweichungen in Parametern und Abständen auf.

Beschreibung der Struktur: Die Struktur von $CoSO_4 \cdot 1H_2O$ ist, in Übereinstimmung mit der des Kieserits $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ und, wie die Pulverdaten zeigen, auch der gleichartig kristallisierenden Sulfate und Selenate weiterer Metalle, aus SO_4 -Tetraedern

und deformiert oktaedrisch koordinierten Kobaltatomen aufgebaut. Nach Fig. 2 sind diese leicht hervorgehobenen Koordinationsoktaeder über die zwei gegenüberliegende Ecken besetzenden O_W zu geknickten Oktaederketten längs [001] verknüpft. Die übrigen vier Ecken bilden Sulfat-Sauerstoffatome, wobei jedes einem anderen SO_4 -Tetraeder angehört. Die zwischenatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 4 zusammengefasst. Die mittleren Fehler der Atomabstände betragen: $Co-O_{I,II}$: 0,02; $Co-O_W$: 0,03; $S-O_{I,II}$: 0,03; $O_{I,II}-O_{I,II}$: 0,04; $O_{I,II}-O_W$: 0,05 Å. Es fällt auf, dass die vier $Co-O_I$ - bzw. O_{II} -Abstände mit 2,02 bzw. 2,04 Å bedeutend kürzer sind als die zwei $Co-O_W$ mit 2,15 Å. Die ersteren sind eher kürzer als der Summe der Ionenradien ($0,72 + 1,40 = 2,12$ Å) oder Literaturangaben entspricht (z.B. $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, 6 Abstände $Co-O_W$ zwischen 2,05 und 2,14 Å, siehe ZALKIN, RUBEN & TEMPLETON [19]).

Tabelle 4. *Atomabstände und Winkel in der Kristallstruktur von $CoSO_4 \cdot 1H_2O$*

a) <i>Koordinationsoktaeder um Co^{2+}:</i>								
$Co-O_I$	(2×)	2,01 ₉ Å	O_I-O_{II}	(2×)	3,02 ₀ Å	$\sphericalangle O_I-Co-O_{II}$	(2×)	96,1 ^o
$Co-O_{II}$	(2×)	2,04 ₁ Å	$O_I-O_{II'}$	(2×)	2,71 ₅ Å	$\sphericalangle O_I-Co-O_{II'}$	(2×)	83,9 ^o
$Co-O_W$	(2×)	2,15 ₅ Å	O_I-O_W	(2×)	2,97 ₉ Å	$\sphericalangle O_I-Co-O_W$	(2×)	91,0 ^o
Mittelwert		2,07 ₂ Å	$O_I'-O_W$	(2×)	2,92 ₇ Å	$\sphericalangle O_I'-Co-O_W$	(2×)	89,0 ^o
			$O_{II}-O_W$	(2×)	2,81 ₅ Å	$\sphericalangle O_{II}-Co-O_W$	(2×)	84,2 ^o
			$O_{II'}-O_W$	(2×)	3,11 ₄ Å	$\sphericalangle O_{II'}-Co-O_W$	(2×)	95,8 ^o
			Mittelwert		2,92 ₈ Å	Mittelwert		90,0 ^o
b) <i>Sulfattetraeder:</i>								
$S-O_I$	(2×)	1,53 ₄ Å	O_I-O_I		2,43 ₈ Å	$\sphericalangle O_I-S-O_I$		105,3 ^o
$S-O_{II}$	(2×)	1,50 ₂ Å	$O_{II}-O_{II}$		2,46 ₉ Å	$\sphericalangle O_{II}-S-O_{II}$		110,6 ^o
Mittelwert		1,51 ₈ Å	O_I-O_{II}	(2×)	2,47 ₇ Å	$\sphericalangle O_I-S-O_{II}$	(2×)	109,9 ^o
			$O_I-O_{II'}$	(2×)	2,50 ₃ Å	$\sphericalangle O_I-S-O_{II'}$	(2×)	111,1 ^o
			Mittelwert		2,47 ₈ Å	Mittelwert		109,5 ^o
c) <i>Umgebung von O_{II}:</i>								
$Co-O_{II}$	(2×)	2,15 ₅ Å	O_W-O_I	(2×)	2,71 ₆ Å	$\sphericalangle Co-O_W-Co$		124,2 ^o
			(Wasserstoffbrücke)			$\sphericalangle O_I-O_W-O_I'$		133,7 ^o
						$\sphericalangle Co-O_W-O_I$	(2×)	112,8 ^o
						$\sphericalangle Co-O_W-O_I'$	(2×)	88,7 ^o
						Mittelwert		110,1 ^o

Die Deformation des Oktaeders lässt sich auch aus den Daten von LEONHARD & WEISS [10] für $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ nachweisen (4O in 2,07 bzw. 2,05 Å, $2O_W$ in 2,18 Å Abstand von Mg). BAUR [20] hat in Zusammenhang mit der genauen Strukturbestimmung an $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ auf diese Tatsache hingewiesen und sie im Lichte der elektrostatischen Valenzregel von PAULING [21] diskutiert. Die Summe der Bindungsstärken ($\sum S_i$), die jedes Anion von den umgebenden Kationen erhält, soll nach PAULING in einer stabilen heteropolaren Kristallstruktur durch die Ladung dieses Anions kompensiert werden. $\sum S_i$ stellt ein ungefähres Mass für das Potential der positiven Gitterbestandteile auf dem gemeinsamen Eckpunkt ihrer Koordinationspolyeder dar. In der vorliegenden Struktur erhält jedes O_W unter Zugrundelegung der Ladungsverteilung in der H_2O -Molekel nach BERNAL & FOWLER [22] $2 \times 2/6$ Valenzstärken vom Mg^{2+} bzw. Co^{2+} und $2 \times 1/3$ von den H, insgesamt $\sum S_i = 1,33$, gegenüber seiner eigenen Ladung von -1 . Ein besserer Ladungsausgleich (Verringerung des Potentials der

Kationen auf dem Punkt O_W) wird durch die festgestellte Verlängerung der $Me-O_W$ -Abstände erreicht.

Die SO_4 -Gruppen weichen etwas von der idealen Tetraedersymmetrie ab. Während die Abstände $S-O_{II}$ mit 1,50 Å sehr nahe dem Normalwert liegen (1,49 Å als Mittel aus 6 Strukturen in [23]) oder 1,48₀ bzw. 1,49₂ als Mittelwerte bei $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bzw. $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ nach BAUR [20], sind die $S-O_I$ -Abstände mit 1,53 Å deutlich länger. Möglicherweise steht diese Tatsache damit in Zusammenhang, dass nur die O_I an den Wasserstoffbrücken teilnehmen. Nach COING-BOYAT [12] beträgt der Abstand $S-O_I$ ebenfalls 1,53 Å, während $S-O_{II}$ mit 1,40 Å ausserordentlich kurz erscheint.

Von besonderem Interesse ist die verzerrt tetraedrische Umgebung des O_W : Es hat als nächste Nachbarn zwei Co im Abstand von 2,15₅ Å, sowie zwei verschiedenen SO_4 -Gruppen angehörende O_I im Abstand von 2,71₆ Å. Es liegt nahe, die letzteren beiden, symmetrisch verlaufenden Bindungen als Wasserstoffbrücken zu interpretieren. Der Winkel $O_I-O_W-O'_I$ ist mit 133,7° überraschend gross, stimmt aber mit dem Winkel von 134,9° überein, der sich bei einer H-Brückenlänge von 2,64 Å aus den Parametern für $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ nach LEONHARD & WEISS [10] berechnet. Nach COING-BOYAT [12] beträgt der Winkel sogar 137,5°, bei 2,74 Å H-Brückenlänge.

Neuere, sehr genaue Untersuchungen an Hydratstrukturen haben gezeigt, dass Winkel $O-O_W-O$ der Grössenordnung 130° nichts Aussergewöhnliches darstellen. So wurde mittels Neutronenbeugung an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ von BACON & CURRY [24] ein solcher Winkel von 130° gefunden, und an $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ von BAUR [25] 137,5 und sogar 146,8°. Dabei bleibt aber der Winkel $H-O-H$ mit 108,5–111,0° für die verschiedensten $O-O_W-O$ Winkel sehr konstant. In unserem Fall würde demnach die Bindungsrichtung O_W-H beidseitig um 12–13° von der Verbindungslinie O_W-O_I bzw. O'_I abweichen.

Die Länge der H-Brückenbindung von 2,71₆ Å ist deutlich kürzer als die Mittelwerte für die H-Brücken in $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bzw. $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ nach BAUR [20]: 2,81₈ bzw. 2,81₇ Å. Auch der Mittelwert aus 16 anorganischen, wasserhaltigen Salzstrukturen nach [23] liegt mit 2,74 Å noch höher (vgl. auch FULLER [26]). Durch die Verkürzung der H-Brücken von 2,82 auf 2,65–2,70 Å wird nach dem Korrelationsdiagramm der O-H- und der OH...O-Abstände (ATOJI & RUNDLE [27]) der O-H-Abstand von ungefähr 0,97 Å auf 1,01–1,03 Å erhöht. Diese Erhöhung bewirkt, gleich wie die Erhöhung der $Me-O_W$ -Abstände, eine Verringerung des Potentials der positiven Gitterbestandteile auf dem Punkt O_W .

4. *Schlussfolgerungen.* Die unter 1. aufgeführten drei Erklärungen für die besonders starke Bindung der Wassermolekel in den Salzen $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ können auf Grund der strukturellen Untersuchung wie folgt beurteilt werden:

a) Die Auffassung als Salze MeH_2SO_5 der «Mesoschwefelsäure» H_4SO_5 wird durch die Strukturdaten klar widerlegt. Der Schwefel ist lediglich von vier Sauerstoffatomen in ca. 1,5 Å Abstand leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert, das fünfte O (O_W) befindet sich nirgends näher als ca. 3,5 Å an einem Schwefel. Es nimmt aber gemeinsam mit vier an S gebundenen Sauerstoffatomen an der deformiert oktaedrischen Metallkoordination teil.

b) Die Formulierung als Salze $Me(OH)HSO_4$ ist schwieriger auszuschliessen. Falls sie zutrifft, müssten die beiden H-Atome ungleichwertig sein, indem eines davon

stärker an O_W , das andere stärker an einen der Sulfatsauerstoffe gebunden wäre. Da die H-Atome röntgenographisch nicht lokalisiert werden konnten, kann diese Auffassung nicht direkt widerlegt werden. Die symmetrische Anordnung zweier gleich langer Bindungen O_W-O_I bzw. O'_I spricht indessen eher für die dritte Möglichkeit, dass O_W doch eine Wassermolekel darstellt. Die Lage der O_W als Verknüpfungspunkt je zweier Koordinationsoktaeder um die Me-Atome, die annähernd tetraedrische Ladungsverteilung um O_W sowie das Vorhandensein zweier relativ kurzer Wasserstoffbrücken dürfte vollständig zur Erklärung der starken Bindung der Wassermolekel genügen.

In einer folgenden Arbeit soll versucht werden, mit Hilfe der Infrarotspektrographie, ergänzt durch Messung der kernmagnetischen Resonanz, weitere Aufschlüsse über die Bindung der Wassermolekel zu erhalten.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein Interesse und wertvolle Diskussionen bestens danken. Herrn Prof. Dr. W. NEF verdanken wir die Erlaubnis zur Benützung der elektronischen Rechenanlage des Instituts für angewandte Mathematik der Universität Bern. Für die Überlassung von Rechenprogrammen sind wir Herrn Prof. Dr. Y. IITAKA sehr zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The monohydrates of the sulphates of bivalent Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn and some of the corresponding selenates have been prepared and the unit cell dimensions tabulated. All except the copper compounds have the monoclinic $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ (Kieserite) structure. $CuSO_4 \cdot 1H_2O$ and $CuSeO_4 \cdot 1H_2O$ have a very similar triclinic crystal structure. The lattice parameters of $CoSO_4 \cdot 1H_2O$ have been determined by a least square refinement with 73 powder X-ray reflections, and the interatomic distances and angles are given. It is shown that these monohydrates are not to be formulated as salts MeH_2SO_5 of a «meso sulfuric acid».

Universität Bern
Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. S. MUMMERY, *J. Soc. chem. Ind.* **32**, 892 (1913).
- [2] I. GUARESCHI, *Atti Acad. Torino* **50**, 1125 (1915).
- [3] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd Ed. p. 560, Clarendon, Oxford (1962).
- [4] N. LENDORMY, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **253**, 1804 (1961); *Chimie analyt.* **1962**, 255.
- [5] D. FLORENTIN, *Bull. Soc. chim. France* **13**, 364 (1913).
- [6] P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **1**, 207 (1948).
- [7] P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **10**, 590 (1957).
- [8] H. E. SWANSON & E. TATGE, *Standard X-Ray Diffr. Powder Patterns*, NBS Circular 539, Vol. I, 65 (1953).
- [9] G. WEINERT, *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **75**, 297 (1939).
- [10] J. LEONHARD & R. WEISS, *Naturwiss.* **44**, 338 (1957).
- [11] W. H. BAUR, *Beitr. Min. Petr.* **6**, 399 (1959).
- [12] J. COING-BOYAT & G. BASSI, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **256**, 1482 (1963).
- [13] C. W. F. T. PISTORIUS, *Acta crystallogr.* **14**, 534 (1961).
- [14] K. KOHLER & P. ZÄSKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 7 (1964).
- [15] H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 272 (1964).

- [16] P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953).
 [17] J. B. FORSYTH & M. WELLS, Acta crystallogr. 7, 412 (1959).
 [18] Y. IITAKA, IUCr. World List of Crystallographic Computer Programs, 14 (1962).
 [19] A. ZALKIN, H. RUBEN & D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. 15, 1219 (1962).
 [20] W. H. BAUR, Acta crystallogr. 15, 815 (1962).
 [21] L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Pr., Ithaca 1960.
 [22] J. D. BERNAL & R. H. FOWLER, J. chem. Physics 1, 515 (1933).
 [23] Int. Tables for X-Ray Cryst., Vol. III, p. 272, 273, Kynoch, Birmingham 1962.
 [24] G. E. BACON & N. A. CURRY, Proc. Roy. Soc. [A] 266, 95 (1962).
 [25] W. H. BAUR, Acta crystallogr. 17, 863 (1964).
 [26] W. FULLER, J. phys. Chemistry 63, 1705 (1959).
 [27] M. ATOJI & R. E. RUNDLE, J. chem. Physics 29, 1306 (1958).

65. Über die Bindung der Wassermolekel in den Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

II. Infrarotspektrographische und kernmagnetische Resonanz-Untersuchungen

(Me^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn)

von H. R. Oswald

(23. II. 65)

1. *Einleitung.* In der vorhergehenden Arbeit [1] wurde für die Sulfat-Monohydrate der obenstehenden Metalle sowie für einige der entsprechenden Selenate mit Hilfe hochaufgelöster Pulver-RÖNTGEN-Diagramme gezeigt, dass mit Ausnahme von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alle untersuchten Salze isotyp mit der monoklinen Kieserit-Struktur ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LEONHARD & WEISS [2]) kristallisieren. Die Abweichung der Kupfersalze mit einer sehr ähnlichen, triklinen Struktur erscheint angesichts der bekannten strukturechemischen Sonderstellung des zweiwertigen Kupfers leicht verständlich.

Während der Vorschlag von LENDORMY [3] zur Formulierung als Salze einer «Mesoschwefelsäure», MeH_2SO_5 , durch die Kristallstruktur klar widerlegt wird, ist dies für die Schreibweise $\text{Me}(\text{OH})\text{HSO}_4$ (vgl. WELLS [4]) nicht ohne weiteres möglich, indem die Lagen der H-Atome röntgenographisch nicht zugänglich sind. Es ist jedoch mit Hilfe der IR.- und protonenmagnetischen Resonanz-Spektren möglich, weitere Aussagen über die Wasserbindung zu machen.

2. *Experimentelles.* – Die Aufnahme der IR.-Spektren erfolgte teilweise auf einem BECKMAN IR-9, teilweise mit einem PERKIN-ELMER «Infracord», Mod. 137, IR.-Spektrometer. Nach den in [1] beschriebenen Methoden hergestellte Präparate wurden mit der KBr-Pastillentechnik untersucht, doch wurde vergleichsweise auch die Einbettung in Nujol verwendet. Wesentliche Abweichungen in den Resultaten nach den beiden Arbeitsweisen ergaben sich lediglich bei den Kupferverbindungen, die infolge der eintretenden Präparateveränderungen nicht nach der KBr-Technik untersucht werden können. Die Probenverarbeitung erfolgte unter bestmöglichem Feuchtigkeitsschluss, obschon sich die Proben entsprechend der hohen Beständigkeit der Verbindungen nur als wenig hygroskopisch erwiesen. Identität und Reinheit sämtlicher untersuchter Verbindungen wurden während der ganzen Untersuchung röntgenographisch überwacht.