

- [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.

Lage der wichtigsten IR.-Absorptionen der untersuchten Verbindungen

	A	B	C	D
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3100 (st)	1520 (m)	1150 (sst) 1090 (sst) 1022 (m)	928 (m)
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3160 (st)	1525 (m)	1175 (sst) 1120 (sst) 1045 (m)	889 (m)
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *	3205 (st)	1506 (m)	1140 (sst) 1100 (sst) 1020 (m)	875 (m)
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3215 (st)	1508 (m)	1150 (sst) 1100 (sst) 1020 (m)	872 (m)
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3250 (st)	1500 (m)	1150 (sst) 1090 (st) 1020 (m)	835 (m)
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *	3340 (st)	1498 (m)	1140–1110 (sst) 1020 (m)	828 (m)
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3350 (st) 3180 (st)	1700 (sschw) 1510 (m)	1200 (sst) 1120–1070 (sst) 1020 (m)	865 (m) 805 (m) 676 (m)
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{1D}_2\text{O}$	2500 (st) 2350 (st)	verdeckt durch C	1200 (sst) 1120–1060 (sst) 1020 (m)	690 (m)
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{1D}_2\text{O}$	2402 (st)	verdeckt durch C	1150 (sst) 1090 (sst) 1020 (m)	685 (m)
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{1D}_2\text{O}$ *	2380 (st)	verdeckt durch C	1149 (sst) 1100 (sst) 1020 (st)	689 (m)
$\text{CoSeO}_4 \cdot \text{1H}_2\text{O}$ *	3170 (sst)	1540 (m-s)	902 (sst) 851 (sst)	verdeckt durch C
$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{1H}_2\text{O}$	3180 (st)	1535 (m)	905 (sst) 850 (sst)	verdeckt durch C
$\text{CoSeO}_4 \cdot \text{1D}_2\text{O}$	2370 (st)	1125 (m-s)	896 (sst) 865 (st) 850 (st)	670 (m)
$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{1D}_2\text{O}$	2330 (st)	1125 (m)	898 (sst) 855 (st) 840 (st)	672 (m)

*) BECKMAN IR.-9-Spektren.

Bei einigen Verbindungen wurden auch die entsprechenden Monodeuterate hergestellt, und zwar in einer geschlossenen Apparatur durch Auflösung der wasserfreien Sulfate in 99,9-proz. D_2O , Eindampfen und Erhitzen der erhaltenen höheren Deuterate auf geeignete Temperaturen. Wenn nötig wurde nach Entfernung der D_2O -Molekel durch noch höheres Erhitzen der Prozess wiederholt. Die Monodeuterate unterschieden sich röntgenographisch nicht von den Monohydraten.

3. *IR.-Resultate.* Es werden lediglich die wichtigsten Absorptionsmaxima im Wellenzahlbereich ($\bar{\nu}$) zwischen 660 und 3500 cm^{-1} diskutiert. Insbesondere wird auf eine Diskussion der schwachen Absorptionen bei $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ verzichtet, die nach HARTERT & GLEMSER [5] bzw. LECOMTE [6] analog zu der entsprechenden Bande des flüssigen Wassers bei $4,7\ \mu$ als Kombinationsfrequenzen der inneren Deformationschwingung des H_2O (ν_2 bei $6,2\ \mu$) mit einer gehinderten Rotation der ganzen Molekel gedeutet werden können. In die gleiche Zone können aber auch Oberschwingungen der SO_4 -Absorptionen bei ca. $9\ \mu$ fallen.

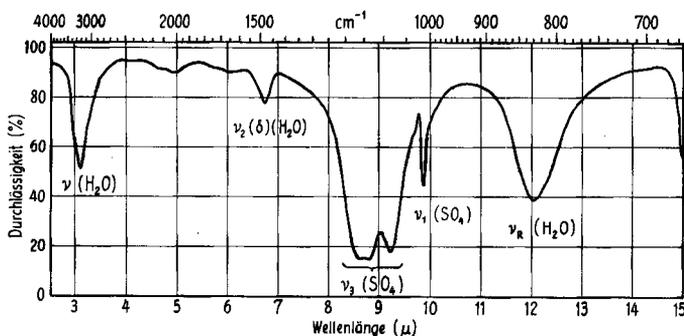


Fig. 1. IR.-Spektrum von $FeSO_4 \cdot 1H_2O$ (in KBr)

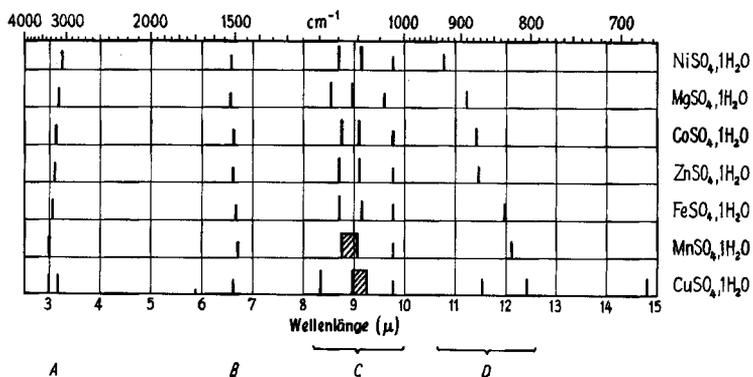


Fig. 2. Übersicht der wichtigsten IR.-Absorptionen der Verbindungen $MeSO_4 \cdot 1H_2O$

Die Messresultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt als Beispiel ein Übersichtsspektrum von $FeSO_4 \cdot 1H_2O$. Eine schematische Zusammenfassung der $MeSO_4 \cdot 1H_2O$ -Spektren ist in Fig. 2 gegeben, während in Fig. 3 die IR.-Spektren der Co- und Zn-Sulfat- bzw. Selenat-Monohydrate mit denjenigen der entsprechenden Deuterate verglichen werden.

Zuordnung und Diskussion der Schwingungen. Kolonne A in Tab. 1 enthält die Valenzschwingungen $\nu(\text{H}_2\text{O})$ der Wassermolekel. Ihre Verschiebung nach längeren Wellen bei den deuterierten Produkten entspricht den Erwartungen:

$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{D}_2\text{O})$ für Co-Sulfate = 1,33, für Zn-Sulfate = 1,35,
für Co-Selenate = 1,34, für Zn-Selenate = 1,36,
für Cu-Sulfate = 1,34 bzw. 1,35.

Der theoretische Wert beträgt 1,37, praktisch werden meist 1,30–1,37 gefunden (GLEMSER [7]).

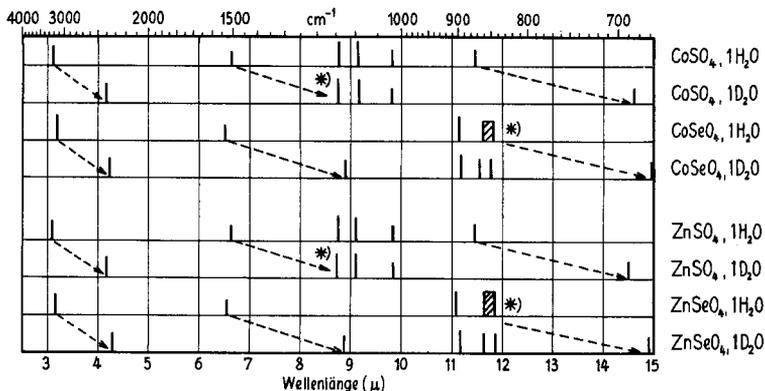


Fig. 3. Vergleich der wichtigsten IR.-Absorptionen einiger Monohydrate mit denjenigen von entsprechenden Monodeuteraten

[*] Durch sehr intensive Banden verdeckte Absorptionen]

Die Absorptionen $\nu(\text{H}_2\text{O})$ sind gegenüber dem Wert für flüssiges Wasser (3428 cm^{-1}) mehr oder weniger erniedrigt, was auf Wasserstoffbrückenbindung schließen lässt. Nach einer – allerdings für Hydroxide gegebenen – Zusammenstellung von SCHWARZMANN [8] entspricht der für $\text{CoSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gefundene Wert von 3205 cm^{-1} einem 0...0-Abstand von ca. $2,74\text{ \AA}$, was mit dem röntgenographisch ermittelten Wert von $2,72\text{ \AA}$ gut übereinstimmt, während für $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ mit 3160 cm^{-1} auf einen kürzeren 0...0-Abstand von ca. $2,69\text{ \AA}$ geschlossen wird (röntgenographisch: $2,65\text{ \AA}$, nach LEONHARD & WEISS [2]). Noch kürzer ist der 0...0-Abstand bei $\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, bedeutend länger bei $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Beim Selenat-Monohydrat ist verglichen mit dem Sulfat-Monohydrat desselben Metalls der 0...0-Abstand leicht verkürzt.

In Übereinstimmung mit der röntgenographischen Untersuchung weicht $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (bzw. D_2O) deutlich von den entsprechenden Verbindungen der übrigen Metalle ab, indem die $\nu(\text{H}_2\text{O})$ - bzw. $\nu(\text{D}_2\text{O})$ -Absorptionen verdoppelt sind.

Kolonne B in Tab. 1 enthält die Absorptionen, die der inneren Deformationsschwingung ν_2 (bzw. δ) der H_2O (bzw. D_2O)-Molekel entsprechen. Fig. 3 zeigt, dass diese Bande wirklich mit der Wassermolekel zusammenhängt. Sie verschwindet beim Übergang von Co (bzw. Zn) $\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ zu Co (bzw. Zn) $\text{SO}_4 \cdot 1\text{D}_2\text{O}$, doch ist die Zone, wo die zu erwartende Absorption des Deuterats auftreten dürfte, durch sehr starke

Sulfatabsorptionen verdeckt. Bei der Untersuchung der entsprechenden Selenate, in deren Spektrum die betreffende Zone frei ist, treten die entsprechend verschobenen Deuteratfrequenzen wirklich auf:

$$\nu_2(\delta)(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\delta)(\text{D}_2\text{O}): \text{für Co-Selenate: } 1,37; \text{ für Zn-Selenate: } 1,36.$$

Die $\nu_2(\delta)$ Schwingung der freien Wassermolekel liegt bei 1595 cm^{-1} und wird durch Wasserstoffbrückenbindung im flüssigen Wasser nach 1637 cm^{-1} , im Eis nach 1644 cm^{-1} verschoben. Die bisherigen Erfahrungen an zahlreichen Salzhydraten haben ergeben, dass die Lage der ν_2 -Absorption durch die Bindung des Wassers im Gitter nur wenig beeinflusst wird (vgl. z. B. LUCCHESI & GLASSON [9]). Nach HARTERT [10] soll durch Wasserstoffbrückenbindung zu Anionen und Aufweitung des Valenzwinkels eine leichte Verschiebung nach *höheren Wellenzahlen* eintreten. Die Bande soll um so breiter sein, je stärker unsymmetrisch die H_2O -Molekel durch H-Brücken verzerrt ist.

Bei den vorliegenden Salzen ist die Bande in Übereinstimmung mit den Erwartungen aus der Strukturbestimmung zwar relativ scharf, jedoch sehr deutlich (mehr als 100 cm^{-1}) nach *tiefere Wellenzahlen* verschoben. Nach GLEMSER [11] führt eine starke Bindung der vier nicht bindenden Elektronen des Wassersauerstoffs zur Erniedrigung der Deformationsschwingung der Wassermolekel. In [1] wurde diskutiert, dass die Summe der positiven Bindungsstärken ($\sum S_i$), die ein Wassersauerstoff von den umgebenden Kationen erhält, bei den vorliegenden Verbindungen mit 1,33 den höchsten je bei Salzhydraten beobachteten Wert annimmt, (vgl. BAUR [12]) und damit die elektrostatische Valenzregel von PAULING schlecht erfüllt. Da aus der Strukturbestimmung eine annähernd tetraedrische Anordnung von zwei O_{SO_4} und zwei Me um den Wassersauerstoff sichergestellt ist, muss trotz des etwas verlängerten Me- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Abstandes auf eine beträchtliche Bindungsbeanspruchung der vier nicht bindenden Elektronen am Wassersauerstoff geschlossen werden. Dies dürfte in Übereinstimmung mit GLEMSER die starke Verschiebung von $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ nach tieferen Wellenzahlen erklären. Bei den kleineren Me-Ionen (Ni, Mg) liegt der Wert für $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ etwas höher als bei den grösseren (Co, Mn). Die ersteren enthalten kürzere $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_I$ -Abstände und stärker aufgeweitete $\text{O}_I-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_I$ -Winkel, wodurch $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ erwartungsgemäss wieder etwas erhöht wird. Auch beim Vergleich Co(bzw. Zn) $\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ mit den betreffenden Sulfaten ergibt sich bei leicht erniedrigter Valenzfrequenz $\nu(\text{H}_2\text{O})$, d. h. verkürztem $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}$ -Abstand, eine leichte Verschiebung der Deformationsschwingung $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ nach höheren Wellenzahlen.

Kolonne C in Tab. 1 gibt die Absorptionen der SO_4 - bzw. SeO_4 -Gruppe an. Bei den Sulfaten tritt an Stelle der dreifach degenerierten Valenzschwingung ν_3 des SO_4 -Ions, die normalerweise bei 1104 cm^{-1} liegt, infolge der Symmetrierniedrigung eine aus zwei ungefähr gleich intensiven Teilbanden bestehende Doppelabsorption zwischen 1070 und 1150 cm^{-1} auf. Besonders stark ist diese Aufspaltung bei $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Ebenfalls infolge der starken Symmetrierniedrigung des Tetraeders erscheint mit grosser Konstanz bei 1020 cm^{-1} die normalerweise IR.-verbotene, total symmetrische Valenzschwingung ν_1 des Sulfat-Ions, die im freien Sulfat-Ion als RAMAN-Absorption bei 981 cm^{-1} bekannt ist. Es fällt auf, dass bei $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ alle drei Banden nach etwas höheren Wellenzahlen verschoben sind. Bei den Selenaten herrschen ganz analoge Verhältnisse: starke Aufspaltung der $\nu_3(\text{SeO}_4)$ -Schwingung (im

freien Ion bei 875 cm^{-1}) in zwei Teilbänden. Die $\nu_1(\text{SeO}_4)$ -Absorption (im freien Ion bei 834 cm^{-1}) verschmilzt hier meist mit der niedrigen frequenten $\nu_3(\text{SeO}_4)$ -Teilbände.

Ein Vergleich der auftretenden Absorptionen mit denjenigen des HSO_4^- -Ions ergibt, dass dort die Verhältnisse doch wesentlich komplizierter und die Banden noch viel stärker aufgespalten sind. Im vorliegenden Fall kann mit Sicherheit auf ein SO_4^{2-} -Ion geschlossen werden, dessen Symmetrie in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur allerdings deutlich erniedrigt ist.

Die in der letzten Kolonne D von Tab. 1 aufgeführten Absorptionen müssen ebenfalls mit dem Kristallwasser zusammenhängen, denn sie werden beim Übergang von Co(bzw. Zn) $\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ zu den Deuteraten ebenfalls nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Fig. 3): $\nu_R(\text{H}_2\text{O})/\nu_R(\text{D}_2\text{O}) = 1,28$ bei den Co- und $1,27$ bei den Zn-Verbindungen. In den Selenat-Monohydraten werden die betreffenden Schwingungen durch die SeO_4^{2-} -Absorptionen verdeckt, tauchen bei den deuterierten Verbindungen aber am erwarteten Ort wieder auf (Fig. 3). In Übereinstimmung mit HARTERT & GLEMSER [5], LENDORMY [3] und GAMO [13] muss diese Absorption einer gehinderten Rotation der Wassermolekel zugeschrieben werden. Die Wassermolekel – an die Anionen durch zwei Wasserstoffbrücken einerseits und an zwei Kationen andererseits gebunden – pendelt dabei um die Achse des kleinsten Momentes (A), die senkrecht auf der Symmetrieebene der Molekel steht. Wie im Fall der Knickschwingung der OH-Gruppe (HARTERT & GLEMSER [5]) muss diese Schwingung durch festere Wasserstoffbrücken wie durch festere Metall-OH₂-Bindung beschleunigt werden. Aus Fig. 2 geht hervor, dass $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ bei $\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ den höchsten, bei der Mn-Verbindung den niedrigsten Wert aufweist. Das strukturell leicht abweichende $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ nimmt wiederum eine

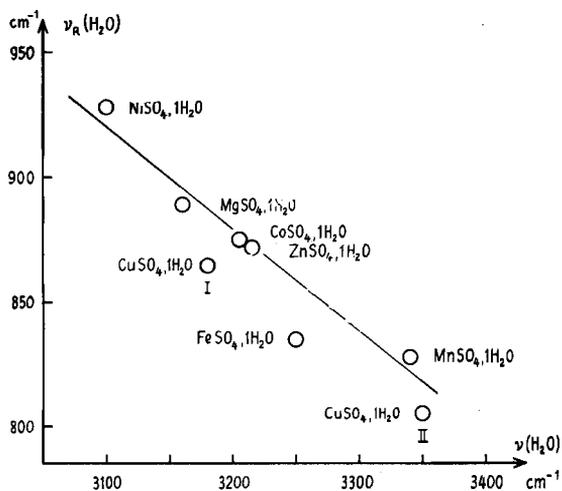


Fig. 4. Zusammenhang zwischen den Wellenzahlen der Valenzschwingungen $\nu(\text{H}_2\text{O})$ und denjenigen der gehinderten Rotation $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$

Sonderstellung ein, indem die Absorption verdoppelt erscheint. Der geforderte Zusammenhang zwischen der Länge der Wasserstoffbrücken (und damit der Valenzschwingungen $\nu(\text{H}_2\text{O})$) und der Lage von $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ geht aus der Fig. 4 klar hervor, wo

die $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ der einzelnen Sulfat-Monohydrate gegen $\nu(\text{H}_2\text{O})$ aufgetragen wurden. $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ erhält darin durch Kombination der beiden $\nu(\text{H}_2\text{O})$ - mit den beiden $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ -Frequenzen zwei Punkte. Die eingezeichnete Bezugsgerade verläuft etwas flacher als in einer ähnlichen Darstellung von HARTERT & GLEMSER [5] für eine Anzahl ganz verschiedener Hydrate gefunden wurde. Einzelne signifikante Abweichungen, beispielsweise für $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, deuten darauf, dass die Lage der $\nu_R(\text{H}_2\text{O})$ -Frequenz nicht ausschliesslich von der Länge der Wasserstoffbrücken abhängt. Besonders über die Bindung Metall-OH₂ dürften auch koordinationschemische Eigenheiten der einzelnen Metalle einen Einfluss ausüben.

4. *Aussagen aus den IR.-Spektren über die Wasserbindung.* Aus der Diskussion der IR.-Spektren muss der Schluss gezogen werden, dass der H₂O-Molekel der Formel auch strukturell der Charakter einer Kristallwassermolekel zukommt; denn die IR.-Spektren zeigen ausser der Valenzschwingung $\nu(\text{H}_2\text{O})$, die nicht von derjenigen einer OH-Gruppe zu unterscheiden ist, auch die für die H₂O-Molekel charakteristische Deformationsfrequenz sowie eine gehinderte Rotation. Die besonders starke Bindung des Wassers an die Metallatome einerseits und über zwei symmetrische Wasserstoffbrücken zu Sulfat- bzw. Selenat-Sauerstoffen andererseits bedingen jedoch eine aussergewöhnlich starke Verschiebung der Deformationsschwingung nach tieferen Wellenzahlen, während die der gehinderten Rotation entsprechende Bande höher frequent als gewöhnlich auftritt. Gerade diese besonderen Verhältnisse stimmen jedoch sehr gut mit den Resultaten der Kristallstrukturbestimmung und den chemischen Beobachtungen, insbesondere der hohen thermischen Beständigkeit überein. Es liegt auch nach den IR.-Spektren keine gewöhnliche, nur leicht gebundene, sondern eine besonders stark festgehaltene Wassermolekel vor. Die beobachteten, charakteristischen Verschiebungen der mit dem Kristallwasser zusammenhängenden Absorptionen beim Übergang von der Verbindung mit dem kleinen Ni²⁺-Ion zu derjenigen mit dem grösseren Mn²⁺-Ion entsprechen völlig den Erwartungen aus den getroffenen Zuordnungen.

Für die eingangs erwähnte Möglichkeit, dass ein (SO₄H)-Ion neben einer OH-Gruppe vorliegen könnte, ergibt sich aus der IR.-Untersuchung keinerlei Bestätigung. Vielmehr ist das Sulfat-Ion, übereinstimmend mit der Kristallstruktur, bei allerdings stark erniedrigter Symmetrie in den IR.-Spektren klar nachweisbar. Ein (SO₄H)-Ion müsste eine ungleich stärkere Aufspaltung der SO₄-Absorptionen in einzelne Teilbanden zur Folge haben.

Unsere Interpretation der IR.-Spektren steht in starkem Gegensatz zu der in [1] bereits röntgenographisch widerlegten Auffassung als Verbindungen MeH₂SO₅, die LENDORMY [3] gerade mittels IR.-Messungen stützen zu können glaubte. Die dort publizierten IR.-Spektren stimmen teils mit unseren Resultaten überein, teils treten sehr beträchtliche Abweichungen auf, während beispielsweise unser Spektrum für $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ausserordentlich gut mit demjenigen von GAMO [14] übereinstimmt. Da LENDORMY durchwegs zahlreichere Absorptionen festgestellt hat, stellt sich die Frage nach der Identität und Reinheit der Proben. Die Auswahl der Präparate erfolgte lediglich nach thermogravimetrischen Kurven, während Analysen oder RÖNTGEN-Aufnahmen fehlen. Nach unseren Erfahrungen ist aber eine röntgenographische Charakterisierung und Reinheitsprüfung unerlässlich.

Die als Deformationsschwingungen $\nu_2(\delta)$ der Wassermolekel erkannten Absorptionen im Gebiet von 1500 cm^{-1} wurden von LENDORMY ebenfalls festgestellt, aber zusammen mit den $\nu(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingungen bei $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ als «Valenzschwingungen des Wassers» bezeichnet. Die Tatsache, dass die dreifach degenerierte Valenzschwingung ν_3 des Sulfat-Ions in Teilbanden aufgespalten ist und die im freien SO_4^{2-} -Ion IR.-verbotene total symmetrische Valenzschwingung ν_1 beobachtet wird, ist entgegen der Interpretation von LENDORMY durchaus mit der Existenz eines Sulfat-Ions im Gitter vereinbar. So haben beispielsweise NAKAMOTO *et al.* [15] an Sulfatokomplexen des Kobalts ganz analoge Erscheinungen beobachtet.

5. *Messung der kernmagnetischen Resonanz.* Herr Prof. Dr. O. GLEMSE, anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, hatte die Freundlichkeit, das Breitlinien-Protonenresonanzspektrum von $\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und einigen anderen Verbindungen der Reihe aufzunehmen. Die Messungen ergaben übereinstimmend bei 25°C und tieferen Temperaturen ein für Hydratwasser charakteristisches magnetisches Absorptionsspektrum, wobei der Kurvenverlauf praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigte. Der horizontale Maximum- zu Minimum-Abstand der 1. Ableitung der Kurve betrug bei 25°C 13,1 Gauss. Nach VAN VLECK [16] steht das Mittel des Quadrats der Breite der Absorptionskurve, das sogenannte «Zweite Moment», zur Summe der Reziproken der sechsten Potenz der Protonenabstände im Kristall in Beziehung. Aus dem bei 25°C gemessenen Absorptionsspektrum wurde ein zweites Moment von $21,9\text{ Gauss}^2$ berechnet. Dieses führt auf einen H–H-Abstand von $1,595\text{ \AA}$, wie er für Wassermolekeln in Kristallen typisch ist (vgl. McGRATH & SILVIDI [17]).

Auch aus den NMR.-Spektren bestätigt sich demnach die Formulierung als $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Die röntgenographische Kristallstrukturbestimmung kann dahin ergänzt werden, dass sich die beiden H-Atome in ungefähr $0,98\text{--}1,00\text{ \AA}$ Abstand vom Sauerstoffatom O_W befinden, wobei die Richtungen $\text{O}_W\text{--H}$ bzw. $\text{O}_W\text{--H}'$ je um ungefähr 13° von den Richtungen $\text{O}_W\text{--O}_I$ bzw. $\text{O}_W\text{--O}_I'$ abweichen.

Es wäre interessant, diese Resultate durch eine direkte Bestimmung der Protonenlagen mittels Neutronenbeugung zu überprüfen.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSE danken wir für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren einiger $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und seine briefliche Diskussion der Resultate. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT verdanken wir wertvolle Diskussionen.

SUMMARY

The infrared spectra between 670 and 4000 cm^{-1} of $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni, Mg, Co, Zn, Fe, Mn and Cu}$), $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co and Zn}$) and a number of the corresponding D_2O compounds are measured and discussed. The results are in good agreement with the crystal structure data and with measurements of the proton magnetic resonance. It must be concluded that the proposed formulations MeH_2SO_5 or $\text{Me(OH)SO}_4\text{H}$ are wrong. The compounds contain really a strongly bounded water molecule, and the present results give a sufficient explanation for the remarkable thermal stability of these hydrates.

Universität Bern
Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

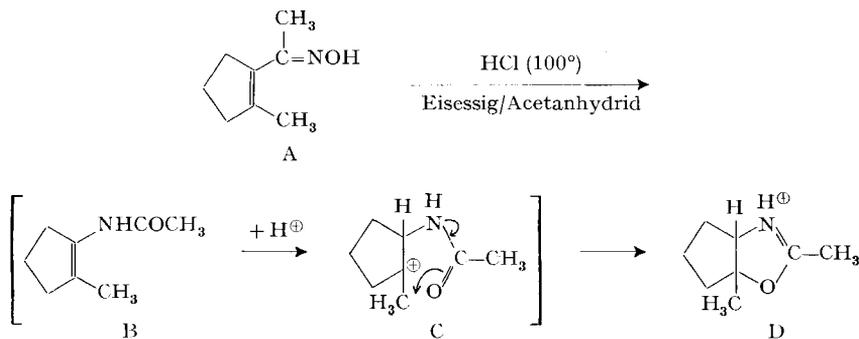
- [1] I. Mitt.: H. R. OSWALD, *Helv.* **48**, 590 (1965).
 [2] J. LEONHARD & R. WEISS, *Naturwiss.* **44**, 338 (1957).
 [3] N. LENDORMY, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **253**, 1804 (1961); *Chimie analyt.* **1962**, 255.
 [4] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., p. 560, Clarendon, Oxford 1962.
 [5] E. HARTERT & O. GLEMSER, *Z. Elektrochem.* **60**, 746 (1956).
 [6] J. LECOMTE, *J. Chim. physique Physico-chim. biol.* **50**, C 54 (1953).
 [7] O. GLEMSER, *Angew. Chem.* **73**, 785 (1961).
 [8] E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 176 (1962).
 [9] P. J. LUCCHESI & W. A. GLASSON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1347 (1956).
 [10] E. HARTERT, *Naturwiss.* **43**, 275 (1956).
 [11] O. GLEMSER, private Mitteilung (1963).
 [12] W. H. BAUR, *Acta crystallogr.* **15**, 815 (1962).
 [13] I. GAMO, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 760 (1961).
 [14] I. GAMO, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 764 (1961).
 [15] K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA & M. KOBAYASHI, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4904 (1957).
 [16] J. H. VAN VLECK, *Physic. Rev.* **74**, 1168 (1948).
 [17] J. W. McGRATH & A. A. SILVIDI, *J. chem. Physics* **34**, 322 (1961).

66. Über ein Steroid mit wahrscheinlicher Oxazolinstruktur

von **Max Roth**¹⁾, **Theodor Wagner-Jauregg** und **Ludwig Zirngibl**
 (unter Mitarbeit von **Pius Meier**, **Christian Stamm** und **Irene Wagenitz**)

(28. XI. 64)

Vor einiger Zeit berichteten wir [1] über die Isomerisierung des 1-Methyl-2-acetyl- Δ^1 -cyclopenten-oxims [A] zum 2,5-Dimethyl-4,5-cyclopentano- Δ^2 -oxazolin [D], die als Sonderfall einer BECKMANN'schen Umlagerung angesehen werden kann. Das zu erwartende, aber nicht isolierbare Amid B lagert vermutlich unter den Reaktionsbedingungen an seine Doppelbindung ein Proton an, und das so gebildete Zwischenprodukt C cyclisiert sich zum Oxazolin D:



¹⁾ Derzeitige Anschrift: RHEIN-CHEMIE AG, 4303 Kaiseraugst (Aargau/Schweiz). Anfragen wegen Sonderdrucke sind zu richten an Prof. TH. WAGNER-JAUREGG, Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG, 4800 Zofingen (Schweiz).