

- [7] P. K. Grant & M. J. A. McGrath, *Tetrahedron* 26, 1619 (1970).  
 [8] H. Corrodi & E. Hardegger, *Helv.* 39, 889 (1956).  
 [9] H. C. Brown & P. Geoghegan, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1522 (1967).  
 [10] H. E. Carver & H. D. West, *Org. Synth.* 20, 81 (1940).  
 [11] A. J. Bloodworth & R. J. Bunce, *Chem. Commun.* 1970, 753.  
 [12] E. Wenkerl & B. G. Jackson, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 211 (1958).  
 [13] R. C. Cambie & K. P. Mathai, *Chem. Commun.* 1971, 154.  
 [14] R. H. Thomson, «Naturally Occurring Quinones», p. 640 ff., Academic Press, New York 1971.  
 [15] C. H. Eugster & K. Allner, *Helv.* 45, 1750 (1962).  
 [16] H. P. Küng, Dissertation Philos. Fakultät II, Universität Zürich, 1965.  
 [17] C. S. Marvel & P. K. Porter, *Org. Synth.* 9, 58 (1929).  
 [18] R. Adams & R. M. Kamm, *Org. Synth.* 4, 11 (1925).  
 [19] O. Mancera, G. Rosenkranz & F. Sondheimer, *J. chem. Soc.* 1953, 2189.

## 172. Die Kristallstruktur von Trikobalt(II)-dihydroxidsulfat-dihydrat, $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

von E. Dubler<sup>1)</sup> und H. R. Oswald

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich

(25. VI. 71)

*Summary.* Tricobalt(II)-dihydroxidesulfate-dihydrate,  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , is orthorhombic:  $a = 7.21$ ,  $b = 9.77$ ,  $c = 12.86$  Å,  $V = 905.9$  Å<sup>3</sup>, space group  $D_{2h}^{11}$ -*Pbcm* with four formula units per cell. The atomic positions have been determined by threedimensional *Patterson* and *Fourier* synthesis and full-matrix least-squares refinement of single crystal X-ray diffraction data.

The structure shows infinite chains [001] of Co—O octahedra sharing one edge with each other. These chains are linked together by alternating  $\text{SO}_4$  tetrahedra and additional Co—O octahedra, thus giving rise to a three-dimensional network of polyhedra. There is no similarity to the well known layer structures of most hydroxide salts of divalent metals. The  $\text{SO}_4$  tetrahedra are regular while the Co—O octahedra show considerable distortion. The water molecule is coordinated to one Co atom and bonded to sulfate oxygens by two weak hydrogen bridges.

**1. Einleitung.** – Die Strukturen sehr vieler Hydroxide und Hydroxidsalze lassen sich nach *Feitknecht* [1] auf gemeinsame Bauprinzipien zurückführen. Die meisten dieser Hydroxidsalze sind strukturell aus dem hexagonalen Schichtengitter des C6- oder Magnesiumhydroxid-Typs ableitbar, indem die Hydroxid-Ionen zum Teil in geordneter Weise durch Anionen wie Halogenid, Nitrat oder Sulfat ersetzt sind. Obschon damit in der Regel eine wesentliche Symmetrierniedrigung einhergeht, bleibt der schichtartige Charakter in dieser grossen, gut untersuchten Gruppe von Hydroxidsalz-Strukturen erhalten.

Mit Hilfe von hydrothormaler Synthese gelang nun die Darstellung einer völlig neuartigen Gruppe von Übergangsmetall-, insbesondere Kobalt(II)-hydroxidsulfaten [2] mit interessantem thermischen Verhalten. Folgende Verbindungen wurden in Form von tiefvioletten, nadel- oder plättchenförmigen Kristallen erhalten:  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{CoSO}_4 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie Substanzen der allgemeinen Formel  $\text{Me}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Me: Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Tl;  $n = 2$ . Aus-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von E. Dubler, Universität Zürich (1970).

nahme: Na-Verbindung mit  $n = 4$ ). Röntgen-Pulverdaten und die von den bisher bekannten Hydroxidsalzen abweichende Stöchiometrie liessen vermuten, dass sich diese Verbindungen nicht in das oben erwähnte Strukturschema einordnen lassen. Zur Abklärung dieser Frage sowie wegen des interessanten thermischen Verhaltens wurde die Kristallstruktur von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.

**2. Experimentelles.** – Aus der Indizierung des Röntgen-Pulverdiagramms (Nonius Guinier-Kamera,  $\text{FeK}_\alpha$ -Strahlung, KCl-Eichung) ergibt sich folgende, mit der Kleinst-Quadrate-Methode verfeinerte orthorhombische Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 7,207 \pm 0,002 \text{ \AA}; & c &= 12,861 \pm 0,003 \text{ \AA}; \\ b &= 9,774 \pm 0,002 \text{ \AA}; & V &= 905,9 \pm 0,3 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Die pyknometrisch bei 20°C in Decalin bestimmte Dichte beträgt  $3,30 \text{ g cm}^{-3}$ ; sie stimmt überein mit der unter Annahme von vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechneten röntgenographischen Dichte von  $3,24 \text{ g cm}^{-3}$ .

Der zur Vermessung der Intensitäten verwendete Kristall wurde durch Spaltung eines dicken Plättchens senkrecht zur Plättchenebene (100) und senkrecht zur  $c$ -Achse hergestellt. Er wies eine annähernd isometrische Gestalt auf mit den Abmessungen  $a \times b \times c = 0,10 \times 0,16 \times 0,20 \text{ mm}$ . Mit  $\text{FeK}_\alpha$ -Strahlung wurden nach der Multiplefilm-Technik integrierte Weissenberg-Aufnahmen der Zonen ( $0kl$ ) bis ( $5kl$ ) hergestellt und auf einem Joyce-Loebl-Mikrodensitometer photometriert. In Übereinstimmung mit Buerger-Präzessionsaufnahmen ( $hkl$ ) bis ( $h0l$ ) folgen aus den systematischen Auslöschungen als mögliche Raumgruppen die zentrosymmetrische  $Pbcm$  oder die azentrische  $Pca2_1$ . Die Messung des piezoelektrischen Effektes der Kristalle ergab jedoch keinerlei Hinweise auf eine azentrische Raumgruppe. Da zudem der Habitus der Kristalle zentrosymmetrisch ist, wurde für die folgenden Rechnungen die Raumgruppe  $Pbcm$  gewählt, was sich im Verlaufe der Strukturbestimmung als richtig herausstellte.

Die gemessenen Intensitäten wurden unter Berücksichtigung des Lorentz- und Polarisations-effektes zu beobachteten Strukturfaktoren  $F_{\text{beob}}$  umgewandelt. Nach einer von Palm [3] vorgeschlagenen Formel wurde die Absorptionskorrektur durchgeführt, wobei die Kristallform als Kugel mit einem Radius von  $0,095 \text{ mm}$  angenähert wurde. Die Strukturfaktor-Berechnungen erfolgten auf einer IBM-360/40-Anlage nach einem Programm von Meier & Gramlich [4], während die Fourier-Synthesen mit Hilfe eines von King [5] für die IBM 1620 geschriebenen Programmes gerechnet wurden. Für alle Rechnungen wurden die den «International Tables for X-Ray Crystallography» [6] entnommenen Atomformfaktoren für die neutralen Atome benützt. Gegen Ende der Strukturbestimmung wurden die Intensitäten für sekundäre Extinktion [7] korrigiert.

Die abschliessende Vollmatrix-Kleinstquadrate-Verfeinerung der Struktur erfolgte unter Verwendung des Programms XFLS-360 von Busing & Levy [8] auf dem CDC-6500 System der ETH Zürich.

**3. Strukturbestimmung.** – Eine dreidimensionale Patterson-Synthese zeigte mindestens zwanzig starke Maxima, die als Co-Co-, Co-S- oder S-S-Vektoren in Frage kamen. Deren Interpretation bereitete anfänglich beträchtliche Schwierigkeiten, die, wie sich später zeigte, vor allem auf die annähernd speziellen Lagen der Schweratome zurückzuführen waren.

Präparative Versuche, die analoge Verbindung  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  herzustellen, um mit der Methode des isomorphen Ersatzes zusätzliche Anhaltspunkte über die Lage der S-Atome in der Struktur zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis.

Eine systematische Untersuchung der Harker-Ebenen [9]  $0,1/2-2y, 2z; 2x, 1/2, 1/2-2z$  und  $2x, 2y, 1/2$  lieferte schliesslich die möglichen Lagen für die schweren Atome Co und S. Unter Berücksichtigung strukturchemischer Überlegungen konnte daraus eine Anordnung der 12 Co- und 8 S-Atome in der Elementarzelle gefunden werden, deren  $R$ -Wert aller 474 Reflexe bei 41% lag. Eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese zeigte nun die Lagen der 48 Sauerstoffatome unmittelbar an, der  $R$ -Wert einer

weiteren Strukturfaktorrechnung fiel auf 27%. Die anschließende Verfeinerung der Struktur, gegen den Schluss unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren, ergab einen *R*-Wert für 449 beobachtete Reflexe von 8,9%. Allen beobachteten Re-

Tabelle 1. Atomkoordinaten für  $Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

| Atom  | Punktlage in <i>Pbcm</i> | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>    |
|-------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Co(1) | 8 (e)                    | 0,0517 (4)  | 0,4726 (3)  | 0,1282 (2)  |
| Co(2) | 4 (d)                    | 0,7064 (5)  | 0,2593 (4)  | 0,2500      |
| S(1)  | 4 (c)                    | 0,7951 (8)  | 0,2500      | 0,0000      |
| S(2)  | 4 (d)                    | 0,3057 (9)  | 0,0809 (6)  | 0,2500      |
| O(1)  | 8 (e)                    | 0,9140 (15) | 0,1242 (11) | 0,0043 (9)  |
| O(2)  | 8 (e)                    | 0,6761 (15) | 0,2556 (13) | 0,0926 (9)  |
| O(3)  | 8 (e)                    | 0,1852 (16) | 0,0837 (12) | 0,1549 (9)  |
| O(4)  | 4 (d)                    | 0,4209 (21) | 0,2035 (16) | 0,2500      |
| O(5)  | 4 (d)                    | 0,5753 (22) | 0,4526 (17) | 0,2500      |
| O(6)  | 8 (e)                    | 0,2914 (16) | 0,3826 (13) | 0,0660 (10) |
| O(7)  | 4 (d)                    | 0,8018 (21) | 0,0616 (18) | 0,2500      |
| O(8)  | 4 (d)                    | 0,9765 (22) | 0,3384 (17) | 0,2500      |

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von  $Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

| <i>hkl</i> | <i>F<sub>o</sub></i> | <i>F<sub>c</sub></i> |        |     |     |        |    |    |
|------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|--------|-----|-----|--------|----|----|
| 0 2 0      | 33                   | 44                   | 1 0 10     | 18                   | 19                   | 1 5 11*    | 2                    | 3                    | 2 2 1      | 84                   | 91                   | 2 7 7      | 33                   | 34                   | 3 4 1      | 13                   | 11                   | 4 1 7  | 8   | 9   | 5 3 0  | 25 | 20 |
| 0 6 0      | 127                  | 116                  | 1 0 12     | 57                   | 60                   | 1 6 1      | 66                   | 55                   | 2 2 2      | 31                   | 16                   | 2 7 8      | 34                   | 38                   | 3 4 2      | 57                   | 52                   | 4 1 8  | 10  | 13  | 5 4 0  | 10 | 7  |
| 0 8 0      | 86                   | 77                   | 1 1 1      | 30                   | 23                   | 1 6 2      | 37                   | 36                   | 2 2 3      | 57                   | 52                   | 2 8 1      | 46                   | 47                   | 3 4 3      | 63                   | 67                   | 4 1 9  | 36  | 37  | 5 5 0  | 54 | 53 |
| 0 0 2      | 131                  | 127                  | 1 1 2      | 18                   | 8                    | 1 6 3      | 74                   | 66                   | 2 2 4      | 62                   | 52                   | 2 8 2      | 6                    | 7                    | 3 4 4      | 71                   | 71                   | 4 1 10 | 21  | 24  | 0      | 31 | 32 |
| 0 0 4      | 91                   | 85                   | 1 1 3      | 99                   | 102                  | 1 6 4      | 24                   | 23                   | 2 2 5      | 36                   | 32                   | 2 8 3      | 25                   | 25                   | 3 4 5      | 79                   | 74                   | 4 2 1  | 23  | 22  | 5 7 0  | 48 | 55 |
| 0 0 6      | 127                  | 119                  | 1 1 4      | 111                  | 120                  | 1 6 5      | 55                   | 57                   | 2 2 6      | 8                    | 9                    | 2 8 4      | 37                   | 36                   | 3 4 6      | 31                   | 30                   | 4 2 2  | 18  | 14  | 5 0 2  | 30 | 20 |
| 0 0 10     | 91                   | 89                   | 1 1 5      | 11                   | 13                   | 1 6 6      | 43                   | 46                   | 2 2 7      | 45                   | 48                   | 2 8 5      | 14                   | 15                   | 3 4 7      | 24                   | 23                   | 4 2 3  | 13  | 13  | 5 0 4  | 31 | 26 |
| 0 0 12     | 86                   | 83                   | 1 1 6      | 32                   | 31                   | 1 6 7      | 30                   | 25                   | 2 2 8      | 106                  | 112                  | 2 8 6      | 19                   | 19                   | 3 4 8      | 31                   | 33                   | 4 2 4  | 69  | 67  | 5 0 6  | 76 | 81 |
| 0 2 1*     | 3                    | 1                    | 1 1 7      | 4                    | 1                    | 1 6 8      | 48                   | 46                   | 2 2 9      | 60                   | 59                   | 2 9 1*     | 2                    | 3                    | 3 4 9      | 4                    | 3                    | 4 2 5  | 12  | 8   | 5 0 8  | 11 | 9  |
| 0 2 2      | 34                   | 31                   | 1 1 8      | 94                   | 82                   | 1 6 9      | 42                   | 39                   | 2 2 10     | 11                   | 13                   | 2 9 2      | 47                   | 50                   | 3 4 10     | 21                   | 20                   | 4 2 6* | 2   | 5   | 5 1 1  | 74 | 69 |
| 0 2 3      | 83                   | 100                  | 1 1 9      | 18                   | 16                   | 1 6 10     | 27                   | 21                   | 2 2 11     | 11                   | 14                   | 2 9 3      | 4                    | 2                    | 3 5 1      | 22                   | 26                   | 4 2 7* | 2   | 5   | 5 1 2  | 18 | 14 |
| 0 2 5*     | 4                    | 1                    | 1 1 10     | 39                   | 34                   | 1 7 1      | 73                   | 66                   | 2 2 12     | 10                   | 10                   | 2 9 4      | 18                   | 17                   | 3 5 2      | 20                   | 17                   | 4 2 8  | 10  | 8   | 5 1 3  | 86 | 77 |
| 0 2 6      | 57                   | 67                   | 1 1 11     | 39                   | 39                   | 1 7 2      | 16                   | 13                   | 2 3 1      | 61                   | 62                   | 3 1 0      | 54                   | 55                   | 3 5 3      | 58                   | 56                   | 4 2 9  | 4   | 7   | 5 1 4  | 53 | 44 |
| 0 2 7      | 22                   | 20                   | 1 1 12     | 58                   | 52                   | 1 7 3      | 20                   | 17                   | 2 3 2      | 11                   | 14                   | 3 2 0      | 10                   | 2                    | 3 5 4      | 6                    | 6                    | 4 2 10 | 3   | 3   | 5 1 5  | 72 | 76 |
| 0 2 8      | 35                   | 33                   | 1 2 1      | 52                   | 49                   | 1 7 4      | 25                   | 28                   | 2 3 3      | 36                   | 50                   | 3 3 0      | 111                  | 108                  | 3 5 5      | 38                   | 36                   | 4 3 0  | 156 | 156 | 5 1 6  | 44 | 38 |
| 0 2 9      | 20                   | 19                   | 1 2 2      | 25                   | 26                   | 1 7 5      | 21                   | 22                   | 2 3 4      | 75                   | 86                   | 3 4 0      | 69                   | 70                   | 3 5 6*     | 3                    | 5                    | 4 3 1  | 69  | 69  | 5 1 7  | 28 | 30 |
| 0 2 10     | 52                   | 44                   | 1 2 3      | 22                   | 11                   | 1 7 6*     | 3                    | 6                    | 2 3 5      | 37                   | 44                   | 3 5 0      | 134                  | 138                  | 3 5 7      | 14                   | 14                   | 4 3 3  | 41  | 41  | 5 1 8  | 8  | 8  |
| 0 2 11     | 25                   | 26                   | 1 2 4      | 136                  | 159                  | 1 7 7      | 34                   | 31                   | 2 3 6      | 45                   | 91                   | 3 0 0      | 6                    | 2                    | 3 5 8      | 73                   | 76                   | 4 3 4  | 8   | 13  | 5 1 9  | 27 | 41 |
| 0 2 12     | 103                  | 99                   | 1 2 5      | 8                    | 13                   | 1 7 8      | 68                   | 65                   | 2 3 7      | 33                   | 32                   | 3 7 0      | 36                   | 38                   | 3 5 9      | 10                   | 7                    | 4 3 5  | 64  | 63  | 5 2 1  | 9  | 7  |
| 0 4 1      | 21                   | 14                   | 1 2 6      | 9                    | 11                   | 1 7 9      | 38                   | 35                   | 2 3 8*     | 3                    | 3                    | 3 8 0      | 30                   | 27                   | 3 6 0      | 40                   | 42                   | 4 3 6  | 156 | 156 | 5 2 2  | 71 | 63 |
| 0 4 2      | 53                   | 62                   | 1 2 7      | 53                   | 50                   | 1 8 1      | 56                   | 49                   | 2 3 9      | 35                   | 31                   | 3 8 1      | 58                   | 65                   | 3 6 1      | 46                   | 45                   | 4 3 7  | 49  | 48  | 5 2 3  | 43 | 38 |
| 0 4 3      | 86                   | 101                  | 1 2 8      | 83                   | 87                   | 1 8 2      | 18                   | 17                   | 2 3 10     | 11                   | 7                    | 3 0 2      | 73                   | 73                   | 3 6 2      | 11                   | 7                    | 4 3 8  | 65  | 63  | 5 2 4  | 6  | 3  |
| 0 4 4      | 42                   | 53                   | 1 2 9      | 41                   | 33                   | 1 8 3      | 61                   | 52                   | 2 3 11     | 13                   | 11                   | 3 0 4      | 29                   | 27                   | 3 6 4      | 37                   | 34                   | 4 3 9  | 44  | 40  | 5 2 5  | 25 | 16 |
| 0 4 5      | 65                   | 72                   | 1 3 0      | 27                   | 21                   | 1 8 4      | 17                   | 19                   | 2 4 1      | 115                  | 123                  | 3 0 6      | 145                  | 145                  | 3 6 5      | 24                   | 25                   | 4 3 10 | 63  | 64  | 5 2 6  | 49 | 55 |
| 0 4 6      | 40                   | 46                   | 1 3 1      | 7                    | 5                    | 1 8 5      | 54                   | 53                   | 2 4 2*     | 3                    | 2                    | 3 0 8      | 72                   | 69                   | 3 6 6      | 78                   | 86                   | 4 4 1  | 18  | 14  | 5 2 7  | 17 | 19 |
| 0 4 7*     | 4                    | 8                    | 1 3 2      | 55                   | 46                   | 1 8 6      | 26                   | 22                   | 2 4 3      | 16                   | 9                    | 3 0 10     | 48                   | 48                   | 3 6 7      | 91                   | 33                   | 4 4 2  | 6   | 2   | 5 2 8* | 2  | 1  |
| 0 4 8      | 109                  | 122                  | 1 3 3      | 1                    | 48                   | 1 8 7      | 16                   | 23                   | 2 4 4      | 145                  | 151                  | 3 1 1      | 69                   | 70                   | 3 6 8      | 7                    | 7                    | 4 4 3  | 40  | 40  | 5 2 9  | 8  | 15 |
| 0 4 9*     | 4                    | 2                    | 1 3 4      | 32                   | 35                   | 1 9 1      | 15                   | 13                   | 2 4 5      | 19                   | 15                   | 3 1 2      | 67                   | 60                   | 3 7 1*     | 2                    | 1                    | 4 4 4  | 24  | 18  | 5 3 1  | 69 | 61 |
| 0 4 10*    | 3                    | 3                    | 1 3 5      | 22                   | 14                   | 1 9 2      | 28                   | 23                   | 2 4 6      | 8                    | 11                   | 3 1 3      | 79                   | 79                   | 3 7 2      | 19                   | 21                   | 4 4 5  | 34  | 35  | 5 3 2  | 6  | 4  |
| 0 4 11     | 59                   | 54                   | 1 3 6      | 30                   | 27                   | 1 9 3      | 25                   | 20                   | 2 4 7      | 61                   | 63                   | 3 1 4      | 32                   | 30                   | 3 7 3      | 18                   | 18                   | 4 4 6  | 26  | 25  | 5 3 3  | 39 | 35 |
| 0 6 1      | 68                   | 66                   | 1 3 5      | 28                   | 25                   | 1 9 4      | 78                   | 77                   | 2 4 8      | 22                   | 20                   | 3 1 5      | 104                  | 108                  | 3 7 4      | 75                   | 77                   | 4 4 7  | 12  | 14  | 5 3 4  | 36 | 33 |
| 0 6 2      | 40                   | 38                   | 1 3 6      | 53                   | 58                   | 1 9 5      | 10                   | 6                    | 2 4 9      | 71                   | 70                   | 3 1 6      | 36                   | 32                   | 3 7 5      | 21                   | 20                   | 4 4 8  | 38  | 42  | 5 3 5  | 46 | 46 |
| 0 6 3      | 44                   | 52                   | 1 3 7      | 44                   | 39                   | 1 10 1     | 7                    | 6                    | 2 4 10     | 30                   | 32                   | 3 1 7      | 40                   | 37                   | 3 7 6      | 19                   | 17                   | 4 4 9  | 10  | 10  | 5 3 6  | 12 | 10 |
| 0 6 4      | 120                  | 120                  | 1 3 8      | 81                   | 75                   | 2 0 0      | 213                  | 199                  | 2 4 11     | 16                   | 18                   | 3 1 8      | 58                   | 54                   | 3 7 7      | 3                    | 3                    | 4 5 1  | 42  | 41  | 5 3 7  | 33 | 39 |
| 0 6 5      | 61                   | 68                   | 1 3 9      | 43                   | 33                   | 2 0 1      | 52                   | 33                   | 2 5 1      | 56                   | 56                   | 3 1 9      | 61                   | 59                   | 3 8 1      | 23                   | 23                   | 4 5 2  | 24  | 25  | 5 3 8  | 19 | 23 |
| 0 6 6      | 41                   | 53                   | 1 3 10     | 39                   | 37                   | 2 0 2*     | 3                    | 6                    | 2 5 2      | 13                   | 17                   | 3 1 10     | 14                   | 11                   | 3 8 2      | 24                   | 25                   | 4 5 3  | 9   | 7   | 5 3 9  | 19 | 16 |
| 0 6 7      | 46                   | 43                   | 1 3 11     | 9                    | 6                    | 2 5 3      | 102                  | 114                  | 2 5 3      | 43                   | 44                   | 3 1 11     | 35                   | 33                   | 3 8 3      | 6                    | 4                    | 4 5 4  | 7   | 5   | 5 4 2  | 78 | 76 |
| 0 6 8      | 36                   | 41                   | 1 3 12     | 61                   | 63                   | 2 0 6      | 191                  | 183                  | 2 5 4      | 48                   | 47                   | 3 2 1      | 70                   | 59                   | 3 8 4      | 20                   | 23                   | 4 5 5  | 11  | 12  | 5 4 3  | 40 | 35 |
| 0 6 9      | 54                   | 52                   | 1 4 1      | 16                   | 16                   | 2 7 0      | 48                   | 48                   | 2 5 5      | 35                   | 37                   | 3 2 2      | 72                   | 72                   | 3 8 5      | 10                   | 5                    | 4 5 6  | 60  | 47  | 5 4 4  | 32 | 28 |
| 0 6 10     | 25                   | 20                   | 1 4 2      | 16                   | 13                   | 2 8 0      | 32                   | 36                   | 2 5 6      | 26                   | 26                   | 3 2 3      | 54                   | 45                   | 3 9 1      | 13                   | 12                   | 4 5 7  | 48  | 51  | 5 4 5  | 37 | 37 |
| 0 8 1      | 99                   | 83                   | 1 4 3      | 81                   | 85                   | 2 0 9      | 48                   | 46                   | 2 5 7      | 11                   | 15                   | 3 2 4      | 34                   | 34                   | 3 9 2      | 47                   | 43                   | 4 5 8  | 69  | 74  | 5 4 6  | 42 | 48 |
| 0 8 2      | 71                   | 67                   | 1 4 4      | 107                  | 128                  | 2 0 2      | 26                   | 28                   | 2 5 8      | 41                   | 38                   | 3 2 5      | 26                   | 22                   | 4 0 0      | 4                    | 3                    | 4 6 1  | 10  | 12  | 5 4 7  | 22 | 30 |
| 0 8 3      | 21                   | 15                   | 1 4 5      | 69                   | 73                   | 2 0 4      | 188                  | 165                  | 2 5 9      | 19                   | 17                   | 3 2 6      | 79                   | 78                   | 4 0 1      | 140                  | 137                  | 4 6 2  | 5   | 7   | 5 4 8  | 2  | 1  |
| 0 8 4      | 26                   | 21                   | 1 4 6      | 26                   | 23                   | 2 0 6      | 79                   | 76                   | 2 5 10     | 16                   | 15                   | 3 2 7      | 6                    | 4                    | 4 0 4      | 46                   | 41                   | 4 6 3* | 2   | 3   | 5 5 1  | 15 | 15 |
| 0 8 5      | 48                   | 43                   | 1 4 7      | 26                   | 21                   | 2 0 8      | 35                   | 32                   | 2 6 1      | 46                   | 47                   | 3 2 8      | 35                   | 33                   | 4 0 5      | 74                   | 66                   | 4 6 4  | 31  | 36  | 5 5 2  | 11 | 12 |
| 0 8 6      | 13                   | 19                   | 1 4 8      | 32                   | 29                   | 2 0 10     | 25                   | 23                   | 2 6 2      | 49                   | 51                   | 3 2 9      | 10                   | 11                   | 4 0 6      | 14                   | 11                   | 4 6 5  | 12  | 14  | 5 5 3  | 42 | 42 |
| 0 8 7      | 51                   | 45                   | 1 4 9      | 28                   | 20                   | 2 0 12     | 93                   | 103                  | 2 6 3      | 61                   | 63                   | 3 2 10     | 24                   | 24                   | 4 0 7      | 68                   | 76                   | 4 6 6  | 3   | 5   | 5 5 4  | 58 | 60 |
| 1 1 0      | 113                  | 127                  | 1 4 10     | 7                    | 5                    | 2 1 1      | 103                  | 109                  | 2 6 4      | 46                   | 44                   | 3 2 11     | 8                    | 6                    | 4 0 8      | 16                   | 14                   | 4 6 7  | 12  | 13  | 5 5 5  | 34 | 39 |
| 1 3 0      | 254                  | 260                  | 1 4 11     | 35                   | 34                   | 2 1 2      | 67                   | 62                   | 2 6 5      | 37                   | 39                   | 3 3 1      | 79                   | 73                   | 4 0 2      | 37                   | 36                   | 4 7 1  | 35  | 36  | 5 5 6  | 7  | 7  |
| 1 4 0      | 25                   | 30                   | 1 5 1      | 29                   | 22                   | 2 1 3      | 23                   | 13                   | 2 6 6      | 40                   | 39                   | 3 3 2      | 20                   | 18                   | 4 0 4      | 16                   | 9                    | 4 7 2  | 36  | 41  | 5 5 7  | 17 | 14 |
| 1 5 0      | 83                   | 78                   | 1 5 2      | 9                    | 6                    | 2 1 4      | 83                   | 88                   | 2 6 7      | 19                   | 18                   | 3 3 3      | 70                   | 70                   | 4 0 6      | 31                   | 33                   | 4 7 3  | 10  | 7   | 5 6 1  | 17 | 14 |
| 1 6 0      | 91                   | 81                   | 1 5 3*     | 4                    | 1                    | 2 1 5*     | 3                    | 1                    | 2 6 8      | 92                   | 98                   | 3 3 4      | 135                  | 144                  | 4 0 8      | 37                   | 42                   | 4 7 4  | 47  | 57  | 5 6 2  | 56 | 63 |
| 1 7 0      | 89                   | 89                   | 1 5 4      | 85                   | 89                   | 2 1 6      | 55                   | 46                   | 2 6 9      | 29                   | 25                   | 3 3 5      | 56                   | 55                   | 4 0 10     | 23                   | 27                   | 4 7 5  | 23  | 23  | 5 6 3  | 18 | 22 |
| 1 8 0      | 25                   | 26                   | 1 5 5      | 56                   | 58                   | 2 1 7      | 84                   | 88                   | 2 7 1      | 27                   | 24                   | 3 3 6      | 35                   | 36                   | 4 1 1      | 86                   | 80                   | 4 7 6  | 19  | 22  | 5 6 4  | 30 | 34 |
| 1 9 0      | 81                   | 80                   | 1 5 6      | 57                   | 58                   | 2 1 8      | 15                   | 10                   | 2 7 2      | 38                   | 43                   | 3 3 7      | 44                   | 39                   | 4 1 2      | 69                   | 67                   | 4 7 7  | 7   | 8   | 5 6 5  | 10 |    |

flexen wurde dabei das Gewicht 1, den nicht beobachteten und vier weiteren, durch die Extinktionskorrektur ungenügend verbesserten starken Reflexen das Gewicht 0 zugeordnet. 28 Ortsparameter, 6 Skalenfaktoren und 12 isotrope bzw. 58 anisotrope Temperaturfaktoren wurden variiert; die minimalisierte Funktion war  $\Sigma[S \cdot F_{\text{beob}} - |F_{\text{ber}}|]^2$  ( $S$  = Skalenfaktor).

Tabelle 1 zeigt die Atomkoordinaten von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der jeweils letzten Stelle der Werte an.

Beobachtete Strukturformfaktoren ( $F_o$ ) und berechnete ( $F_c$ ) sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Nicht beobachtete Reflexe sind mit \* gekennzeichnet.

**4. Beschreibung und Diskussion der Struktur.** – Die Struktur lässt sich als ein Gerüst von dreidimensional miteinander verknüpften Kobalt-Sauerstoff-Oktaedern und Sulfat-Tetraedern beschreiben. Die Oktaeder mit den Co in  $8(e)$  als Zentralatome sind beidseitig mit den benachbarten Oktaedern über eine gemeinsame Kante verbunden, was zur Ausbildung von leicht gewellten Oktaederketten parallel zur  $c$ -Achse führt. Dies entspricht der Richtung, nach welcher die Plättchen verlängert sind. Die Oktaederketten werden in der Ebene  $(bc)$  abwechslungsweise durch weitere Co–O–Oktaeder und Sulfattetraeder miteinander verknüpft. Eine ausgeprägte Verknüpfung der Ketten in der Ebene  $(bc)$  stimmt auch mit der beobachteten Bildung nach (100) abgeplatteter Kristalle überein.

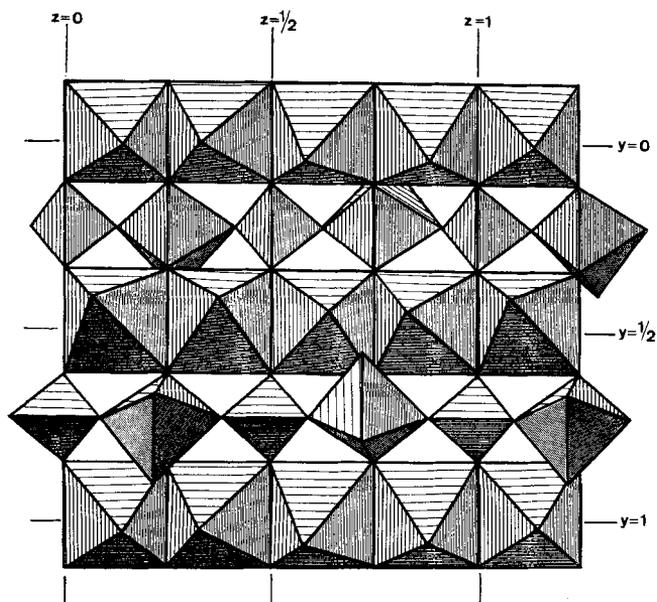


Fig. 1. Schematische Darstellung der Verknüpfung der Oktaederketten in der Ebene  $(bc)$

Fig. 1 stellt diese Verknüpfung schematisch dar. Die zum Teil stark ausgeprägte Deformation der Oktaeder wurde in dieser Zeichnung nicht berücksichtigt.

Die Deformation der Polyeder sowie die genauen Lagen der Co- und S-Atome sind aus Fig. 2 ersichtlich. Sie stellt eine Teilprojektion der Struktur entlang der  $a$ -Achse dar.

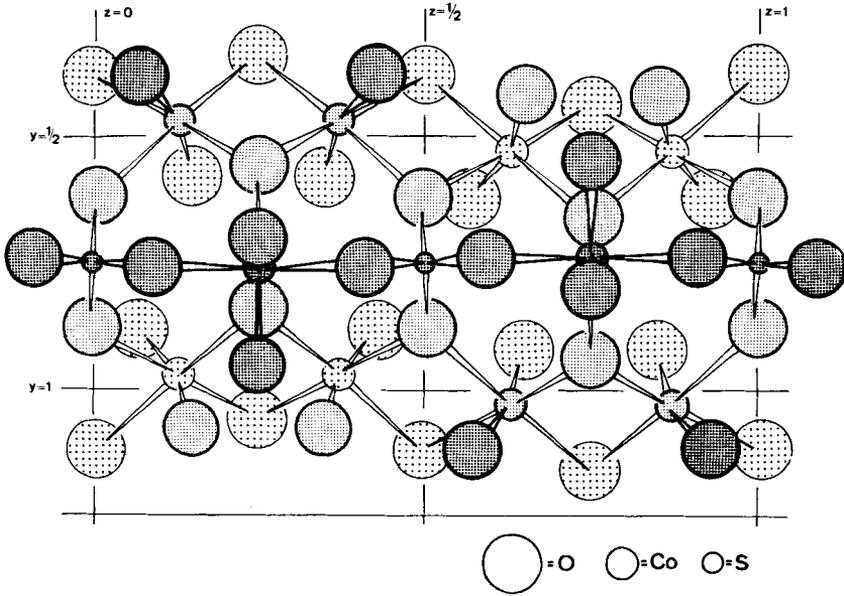


Fig. 2. Teilprojektion der Struktur von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entlang der  $a$ -Achse

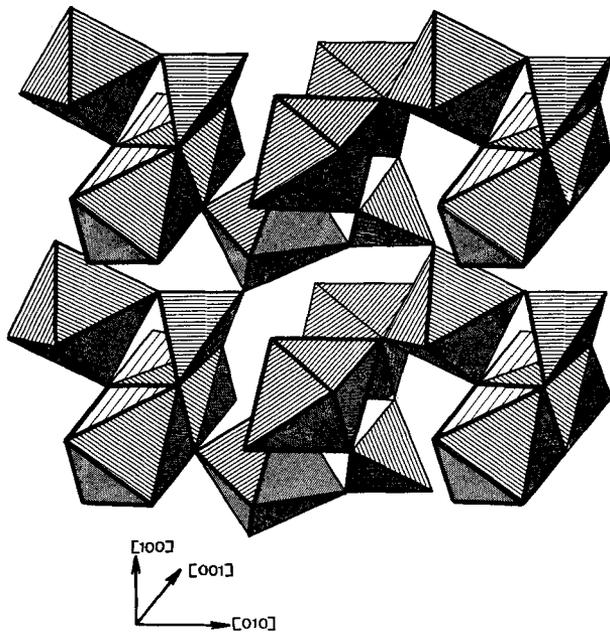


Fig. 3. Verknüpfung der Oktaederketten untereinander parallel zur Ebene  $(ab)$  in  $z = 1/4$

Tabelle 3. *Atomabstände und Winkel*

|                           |     |      |         |         |      |      |         |         |
|---------------------------|-----|------|---------|---------|------|------|---------|---------|
| Symmetrie-<br>Bezeichnung | I   | $x$  | $y$     | $z$     | V    | $x$  | $1/2-y$ | $1/2+z$ |
|                           | II  | $-x$ | $1/2+y$ | $z$     | VI   | $-x$ | $-y$    | $1/2+z$ |
|                           | III | $x$  | $y$     | $1/2-z$ | VII  | $x$  | $1/2-y$ | $-z$    |
|                           | IV  | $-x$ | $1/2+y$ | $1/2-z$ | VIII | $-x$ | $-y$    | $-z$    |

a)  $SO_4$ -Tetraeder S(1<sup>IV</sup>)

|                          |              |  |              |
|--------------------------|--------------|--|--------------|
| S(1)—O(2 <sup>IV</sup> ) | 1,468 (13) Å | ✗ O(2 <sup>IV</sup> )—S(1)—O(2 <sup>VI</sup> ) | 108,5 (1,4)° |
| S(1)—O(2 <sup>VI</sup> ) | 1,468 (13)   | ✗ O(2 <sup>IV</sup> )—S(1)—O(1 <sup>IV</sup> ) | 109,5 (1,4)  |
| S(1)—O(1 <sup>IV</sup> ) | 1,499 (13)   | ✗ O(2 <sup>IV</sup> )—S(1)—O(1 <sup>VI</sup> ) | 109,5 (1,4)  |
| S(1)—O(1 <sup>VI</sup> ) | 1,499 (13)   | ✗ O(2 <sup>VI</sup> )—S(1)—O(1 <sup>IV</sup> ) | 109,5 (1,4)  |
|                          |              | ✗ O(2 <sup>VI</sup> )—S(1)—O(1 <sup>VI</sup> ) | 109,5 (1,4)  |
| Mittelwert               | 1,484 Å      | ✗ O(1 <sup>IV</sup> )—S(1)—O(1 <sup>VI</sup> ) | 110,3 (1,4)  |
|                          |              | Mittelwert                                     | 109,5°       |

b)  $SO_4$ -Tetraeder S(2<sup>II</sup>)

|                          |              |  |              |
|--------------------------|--------------|--|--------------|
| S(2)—O(4 <sup>II</sup> ) | 1,457 (16) Å | ✗ O(4 <sup>II</sup> )—S(2)—O(5 <sup>I</sup> )  | 110,9 (1,8)° |
| S(2)—O(5 <sup>I</sup> )  | 1,519 (17)   | ✗ O(4 <sup>II</sup> )—S(2)—O(3 <sup>II</sup> ) | 108,3 (1,6)  |
| S(2)—O(3 <sup>II</sup> ) | 1,500 (13)   | ✗ O(4 <sup>II</sup> )—S(2)—O(3 <sup>IV</sup> ) | 108,3 (1,6)  |
| S(2)—O(3 <sup>IV</sup> ) | 1,500 (13)   | ✗ O(5 <sup>I</sup> )—S(2)—O(3 <sup>II</sup> )  | 110,0 (1,6)  |
|                          |              | ✗ O(5 <sup>I</sup> )—S(2)—O(3 <sup>IV</sup> )  | 110,0 (1,6)  |
| Mittelwert               | 1,494 Å      | ✗ O(3 <sup>II</sup> )—S(2)—O(3 <sup>IV</sup> ) | 109,2 (1,6)  |
|                          |              | Mittelwert                                     | 109,5°       |

c) Oktaeder um Co(1<sup>VI</sup>)

|                           |              |   |              |
|---------------------------|--------------|---|--------------|
| Co(1)—O(6 <sup>VI</sup> ) | 2,097 (12) Å | ✗ O(7 <sup>V</sup> )—Co(1)—O(8 <sup>VI</sup> )  | 80,3 (0,9)°  |
| Co(1)—O(3 <sup>V</sup> )  | 2,052 (12)   | ✗ O(7 <sup>V</sup> )—Co(1)—O(1 <sup>V</sup> )   | 102,0 (0,9)  |
| Co(1)—O(7 <sup>V</sup> )  | 2,079 (16)   | ✗ O(1 <sup>IV</sup> )—Co(1)—O(8 <sup>VI</sup> ) | 101,1 (1,0)  |
| Co(1)—O(1 <sup>IV</sup> ) | 2,188 (11)   | ✗ O(1 <sup>IV</sup> )—Co(1)—O(1 <sup>V</sup> )  | 77,1 (0,6)   |
| Co(1)—O(8 <sup>VI</sup> ) | 2,113 (17)   | ✗ O(6 <sup>VI</sup> )—Co(1)—O(3 <sup>V</sup> )  | 166,2 (1,8)  |
| Co(1)—O(1 <sup>V</sup> )  | 2,188 (11)   | ✗ O(1 <sup>V</sup> )—Co(1)—O(8 <sup>VI</sup> )  | 171,1 (1,8)  |
| Mittelwert                | 2,120 Å      | ✗ O(1 <sup>IV</sup> )—Co(1)—O(7 <sup>V</sup> )  | 176,5 (1,8)  |
| Kürzester O—O-Abstand:    |              | O(7 <sup>V</sup> )—O(8 <sup>VI</sup> )          | 2,704 (23) Å |
| Längster O—O-Abstand:     |              | O(1 <sup>IV</sup> )—O(8 <sup>VI</sup> )         | 3,321 (20)   |

d) Oktaeder um Co(2<sup>II</sup>)

|                           |              |   |              |
|---------------------------|--------------|---|--------------|
| Co(2)—O(8 <sup>II</sup> ) | 2,094 (17) Å | ✗ O(2 <sup>II</sup> )—Co(2)—O(7 <sup>II</sup> ) | 91,1 (0,9)°  |
| Co(2)—O(4 <sup>II</sup> ) | 2,128 (16)   | ✗ O(2 <sup>II</sup> )—Co(2)—O(5 <sup>II</sup> ) | 88,2 (0,9)   |
| Co(2)—O(2 <sup>II</sup> ) | 2,036 (13)   | ✗ O(2 <sup>IV</sup> )—Co(2)—O(7 <sup>II</sup> ) | 91,1 (0,9)   |
| Co(2)—O(2 <sup>IV</sup> ) | 2,036 (13)   | ✗ O(2 <sup>IV</sup> )—Co(2)—O(5 <sup>II</sup> ) | 88,2 (0,9)   |
| Co(2)—O(7 <sup>II</sup> ) | 2,050 (16)   | ✗ O(8 <sup>II</sup> )—Co(2)—O(4 <sup>II</sup> ) | 173,2 (2,0)  |
| Co(2)—O(5 <sup>II</sup> ) | 2,112 (16)   | ✗ O(2 <sup>II</sup> )—Co(2)—O(2 <sup>IV</sup> ) | 167,5 (2,0)  |
| Mittelwert                | 2,076 Å      | ✗ O(5 <sup>II</sup> )—Co(2)—O(7 <sup>II</sup> ) | 173,0 (2,0)  |
| Kürzester O—O-Abstand:    |              | O(4 <sup>II</sup> )—O(5 <sup>II</sup> )         | 2,676 (22) Å |
| Längster O—O-Abstand:     |              | O(8 <sup>II</sup> )—O(5 <sup>II</sup> )         | 3,099 (23)   |

## e) Wasserstoffbrücken

$O_{OH}(7^{II})—O_{SO_4}(5^I)$  2,92 Å;  $O_{H_2O}(6^{IV})—O_{SO_4}(3^{VI})$  2,96 Å;  $O_{H_2O}(6^{IV})—O_{SO_4}(2^{IV})$  3,06 Å.

Die Verknüpfung der Oktaederketten in Richtung der *a*-Achse erfolgt ausschliesslich über Oktaeder und Tetraeder, deren Zentralatome in den Ebenen parallel zur (*ab*)-Ebene mit  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$  liegen. Diese beiden Ebenen sind zugleich die Symmetrieebenen der Raumgruppe Pbcm.

In Fig. 3 wird eine parallel-perspektivische Darstellung dieser Verknüpfung in der Ebene (*ab*) mit  $z = 1/4$  wiedergegeben. Die Deformation der Polyeder wurde wiederum vernachlässigt. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, wie die längs *c* verlaufenden Oktaederketten über  $\text{SO}_4$ -Tetraeder und Co–O-Oktaeder zu einem dreidimensionalen Strukturmotiv miteinander verbunden werden.

Die Atomabstände und Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die  $\text{SO}_4$ -Tetraeder erweisen sich als annähernd regulär, die mittleren Atomabstände stimmen gut mit den Erfahrungswerten aus zahlreichen Sulfatstrukturen überein [6] [10]. Die Co–O-Oktaeder (vor allem um Co(1)) hingegen sind stark deformiert, wobei jedoch die Mittelwerte der Co–O-Abstände mit 2,12 Å und 2,08 Å innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut die Ergebnisse von Strukturbestimmungen anderer oktaedrisch koordinierter Co-Verbindungen bestätigen [6].

In Tabelle 3 fällt auf, dass die Abweichungen vom Mittelwert der Co–O-Abstände bei allen Sauerstoffatomen der  $\text{SO}_4$ -Gruppen (O(1)–O(5)) grösser sind als bei den  $\text{H}_2\text{O}$ - und OH-Sauerstoffatomen. Dies dürfte mit dem kompakten Bau der  $\text{SO}_4$ -Gruppen zusammenhängen, der damit für die Deformation der Oktaeder verantwortlich ist. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei der Verbindung  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  gefunden [11].

Die Unterscheidung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  erfolgte auf Grund folgender Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung: Die beiden Sauerstoffatome O(7) und O(8) sind gleichzeitig am Koordinationsoktaeder dreier Co-Atome beteiligt mit Abständen zwischen 2,05 Å und 2,11 Å. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, wie O(7) und O(8) in  $z = 1/4$  die Oktaederketten über ein gemeinsames Oktaeder verknüpfen. Eine solche gleichzeitige Koordination an 3 Metallatomen kann durch die negativ geladenen Hydroxidgruppen mit formal drei einsamen Elektronenpaaren sehr gut erfolgen. Für eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel ist diese Koordination jedoch äusserst unwahrscheinlich und bisher nur in ganz vereinzelten Fällen vorgeschlagen worden, z. B. in  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [12]. Die 8 Sauerstoffatome O(6) der Elementarzelle, die nur je einem Koordinationspolyeder der Co-Atome angehören, können somit dem Kristallwasser zugeordnet werden. In guter Übereinstimmung mit der Interpretation von IR.-Daten [13] ergibt die Kristallstrukturbestimmung, dass sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln in der ersten Koordinationssphäre von Co-Atomen befinden und über zwei relativ schwache Wasserstoff-Brücken an Sulfatsauerstoffe gebunden sind.

Auf die Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und thermischer Zersetzung von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird in einer folgenden Mitteilung [13] näher eingegangen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Feithnecht, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- [2] E. Dubler & H. R. Oswald, Naturwiss. 56, 327 (1969); J. appl. Cryst. 3, 175 (1970).
- [3] J. H. Palm, Acta cryst. 17, 1326 (1964).
- [4] W. M. Meier & V. Gramlich (1968), private Mitteilung.
- [5] G. S. D. King & D. van der Helm, «A Crystallographic Fourier Summation Program», ERA Techn. Report 3/63, 10/64.
- [6] «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

- [7] *H. Stout & L. H. Jensen*, «X-Ray Structure Determination», Mac Millan Comp., New York 1968.
- [8] *W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy*, «A FORTRAN Crystallographic Least-Squares Program XFLS-360», Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1967.
- [9] *D. Harker*, *J. chem. Physics* 4, 381 (1936).
- [10] *W. H. Baur*, *Acta cryst.* 17, 1361 (1964).
- [11] *Y. Itaka, H. R. Oswald & S. Locchi*, *Acta cryst.* 15, 559 (1962).
- [12] *W. C. Hamilton & J. A. Ibers*, «Hydrogen Bonding in Solids», Benjamin Inc., New York 1968.
- [13] *E. Dubler & H. R. Oswald*, *Helv.* 54, 1628 (1971).

### 173. Infrarotspektroskopische und thermoanalytische Untersuchung von Trikobalt(II)-dihydroxidsulfat-dihydrat, $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

von **E. Dubler** und **H. R. Oswald**

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich

(25. VI. 71)

*Summary.* The infrared spectra between 600 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ , and  $\text{Co}_3(\text{OD})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  are reported and discussed. The spectra are mainly examined in relation to the binding state of the water molecules. The results are in good agreement with the previously described crystal structure studies. Thermogravimetry, differential thermal analysis and X-ray diffraction methods were used to investigate the unusual thermal decomposition behaviour of  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The kinetics of the dehydration reaction are discussed.

**1. Einleitung.** – In einer vorhergehenden Arbeit [1] wurden die Präparation und die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , einer Verbindung aus einer neuartigen Gruppe von Übergangsmetall-Hydroxidsulfaten, beschrieben.

Die Tatsache, dass die Verbindung ihre beiden Wassermolekeln erst bei der ungewöhnlich hohen Temperatur von ca. 300 °C abgibt, sollte anhand der aufgefundenen Kristallstruktur verständlich werden. Zu diesem Zweck erwies es sich als notwendig, aus IR.-spektroskopischen Untersuchungen näheren Aufschluss über den Bindungscharakter der Wassermolekeln und der Hydroxidgruppen im Kristallgitter zu erhalten.

Im folgenden wird vorerst die Interpretation der IR.-spektroskopischen Ergebnisse den Resultaten der Kristallstrukturbestimmung gegenübergestellt. Anschliessend wird die thermoanalytisch und röntgenographisch untersuchte thermische Zersetzung von  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, wobei auch der Einfluss der Teilchengrösse auf die Kinetik der Dehydrationsreaktion diskutiert werden soll.

**2. Experimentelles.** – Zur Herstellung der deuterierten Verbindung  $\text{Co}_3(\text{OD})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  wurde durch vollständige Entwässerung von  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bei 450 °C erhaltenes wasserfreies  $\text{CoSO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Die ca. 2 M Lösung wurde mit wenig NaOD-Lösung versetzt und 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der dabei entstandenen Verbindung  $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OD})_2 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  wurde hydrothermal bei ca. 200 °C [2] das gewünschte niedrigbasische Produkt gewonnen.

Die IR.-Spektren wurden auf einem *Beckman*-Gitterspektrographen IR-12 in Transmission mit Hilfe der KBr-Pastillentechnik aufgenommen.

Für thermoanalytische Arbeiten stand ein registrierender Vakuum-Thermoanalyser der Firma *Mettler* [3] zur Verfügung. Das Gerät erlaubt die gleichzeitige Durchführung von Thermogravimetrie (TG.), Differential-Thermogravimetrie (DTG.) und Differential-Thermoanalyse (DTA.)