

- [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 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 CoSO_4 in D_2O 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.)

in einem Analysengang an der gleichen Probe. Da thermische Zersetzungen sehr oft durch komplizierte Wechselwirkungen zwischen Versuchsbedingungen und kinetischen Vorgängen in der Probe beeinflusst werden, sind die Resultate unabhängig voneinander durchgeführter TG-, DTG- und DTA-Analysen nur schwer miteinander vergleichbar. Diese Schwierigkeit wird durch die oben erwähnte kombinierte Anwendung der Methoden an ein und derselben Probe sowie durch die Verwendung sehr kleiner Probenmengen (1–10 mg) weitgehend vermieden.

Röntgenographisch wurden die Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert: a) durch kontinuierliche Aufheiz-Versuche in der Hochtemperatur-Röntgen-Kamera nach *Guinier-Lenne (Nonius, Delft)*; b) mit Hilfe von *Guinier*-Pulveraufnahmen der stabilen Phasen, die als Produkte von Zersetzungsversuchen im Thermoanalyzer isoliert wurden; c) anhand von Präzessions-Einkristallaufnahmen von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. dessen Zersetzungsproduktes in jeweils gleicher Orientierung.

3. IR.-spektroskopische Untersuchungen. - *A. Resultate.* Die Lagen der Absorptionsbanden von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}_3(\text{OD})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} sowie die Zuordnung der Banden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Zuordnungen werden in den Abschnitten B–D diskutiert.

Tabelle 1. IR.-Absorptionsbanden

| $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\nu_{\text{H}} (\text{cm}^{-1})$ | $\text{Co}_3(\text{OD})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ $\nu_{\text{D}} (\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ | Zuordnung |
|--|--|---------------------------------|---|
| 3560 <i>sst, b</i> | 2647 <i>sst, sch</i> | 1,34 | } $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ $\nu_{(\text{OH})}$ |
| 3485 <i>st</i> | 2606 <i>sschw, Sch</i> | 1,34 | |
| 3440 <i>sst, sch</i> | 2547 <i>sst, sch</i> | 1,35 | |
| 1623 <i>st, sch</i> | 1200 <i>m</i> | 1,35 | } $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ |
| 1605 <i>schw, Sch</i> | *) | | |
| 1155 <i>sst</i> | 1155 <i>sst</i> | } | $\nu_3(\text{SO}_4)$ $\nu_1(\text{SO}_4)$ |
| 1115 <i>sst, sch</i> | 1115 <i>sst, sch</i> | | |
| 1032 <i>sst, sch</i> | 1032 <i>sst, sch</i> | | |
| 998 <i>st, sch</i> | 996 <i>st, sch</i> | | |
| 858 <i>m, sch</i> | 715 <i>m, sch</i> | | |
| 820 <i>m, Sch</i> | **) | | |
| 647 <i>st, sch</i> | 647 <i>st, sch</i> | } | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 628 <i>m</i> | 627 <i>Sch</i> | | |
| 604 <i>m, sch</i> | 603 <i>m, sch</i> | | |

| | | |
|--------------|---------------------------|---------------------|
| Abkürzungen: | <i>sst</i> sehr stark | <i>sch</i> scharf |
| | <i>st</i> stark | <i>Sch</i> Schulter |
| | <i>m</i> mittel | <i>b</i> breit |
| | <i>schw</i> schwach | |
| | <i>sschw</i> sehr schwach | |

*) verdeckt durch Bande bei 1155 cm^{-1}

**) verdeckt durch Bande bei 647 cm^{-1}

B. Valenzschwingungen $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$, $\nu_{(\text{OH})}$ und Deformationsschwingung $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$. Die Verschiebung dieser Banden zwischen 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} um den Faktor 1,34–1,35 nach kleineren Wellenzahlen bei der Deuterierung entspricht den Erwartungen.

Mit der Abhängigkeit der Lage der Valenzschwingung der assoziierten OH-Gruppe vom $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstand der Wasserstoffbrücken haben sich eine Vielzahl von Autoren beschäftigt ([4] [5]). Die vorgeschlagenen Kurven stimmen im Bereich um 3500 cm^{-1}

weitgehend überein, zeigen für grössere und kleinere Wellenzahlen z.T. jedoch beträchtliche Abweichungen. Unter Verwendung der von *Schwarzmann* [5] gegebenen Zusammenstellung für feste Hydroxide lassen sich die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sehr gut mit der Lage der IR.-Absorptionsbanden in $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ korrelieren.

Tabelle 2 enthält den Vergleich der Wasserstoffbrücken-Bindungsängen aus der Strukturbestimmung mit den nach *Schwarzmann* aus den IR.- $\nu(\text{H}_2\text{O})$ bzw. $\nu(\text{OH})$ -Banden errechneten $\text{O} \cdots \text{O}$ Abständen.

Tabelle 2. Daten zur Strukturbestimmung

| Bandenlage cm^{-1} | $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstand aus IR. [5] | $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstand aus Strukturbe- stimmung (vgl. [1]) | H-Brücken |
|--------------------------------|---|--|--|
| 3560 | 3,05 Å | 3,06 Å | $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(6^{\text{IV}}) - \text{O}_{\text{SO}_4}(2^{\text{IV}})$ |
| 3485 | 2,94 Å | 2,96 Å | $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(6^{\text{IV}}) - \text{O}_{\text{SO}_4}(3^{\text{VI}})$ |
| 3440 | 2,91 Å | 2,92 Å | $\text{O}_{\text{OH}}(7^{\text{II}}) - \text{O}_{\text{SO}_4}(5^{\text{I}})$ |

Eine sehr schwache H-Brücke mit dem röntgenographisch ermittelten verhältnismässig grossen $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstand von 3,16 Å müsste zusätzlich auf eine IR.-Schwingung $\nu(\text{OH})$ bei ca. 3590 cm^{-1} führen. Damit lässt sich auch die Verbreiterung der beobachteten Absorptionsbande bei 3560 cm^{-1} erklären.

Die Absorptionsbande der inneren Deformationsschwingung $\delta(\text{H}_2\text{O})$ der Wassermolekel tritt bei 1623 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 1605 cm^{-1} auf und wird bei der Deuterierung ebenfalls um den Faktor 1,35 verschoben. Sie ist charakteristisch für molekulares Wasser, was auch durch ein zu Vergleichszwecken aufgenommenes IR.-Spektrum der entwässerten Verbindung $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ bestätigt wird, indem die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung dort völlig fehlt. Das Vorliegen einer $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande erlaubt daher den Schluss, dass das H_2O in $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auch strukturell den Charakter einer Kristallwassermolekel besitzt. Die δ -Schwingung der gasförmigen Wassermolekel liegt bei 1595 cm^{-1} und soll nach *Hartert* [6] durch die Ausbildung zunehmend starker Wasserstoffbrücken-Bindungen leicht nach höheren Wellenzahlen verschoben werden. Die bei $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtete Bandenlage von 1623 cm^{-1} stimmt mit dieser Forderung überein.

Die IR.-Daten stützen also die Resultate der Strukturbestimmung, wonach eine über schwache H-Brücken an O_{SO_4} gebundene H_2O -Molekel vorliegt. Die eine der beiden kristallographisch nicht gleichwertigen Hydroxidgruppen bildet eine H-Brücke von ca. 2,92 Å Länge aus, während das Proton der zweiten Hydroxidgruppe bei einem $\text{O} \cdots \text{O}$ Abstand von 3,16 Å bedeutend schwächer gebunden erscheint.

C. Absorptionsbanden des Sulfations. Eine zusammenfassende Darstellung der IR.-Absorptionen des Sulfations findet sich bei *Nakamoto* [7]. Infolge der Symmetrierniedrigung des SO_4^{2-} im Gitter von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erscheint die im freien Ion dreifach degenerierte Valenzschwingung ν_3 in drei intensive Teilbanden bei 1155 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} und 1032 cm^{-1} aufgespalten. Zusätzlich tritt die im freien Ion nur Raman-aktive total symmetrische Valenzschwingung ν_1 im IR.-Spektrum bei 998 cm^{-1} als intensive und scharfe Bande auf. Die Symmetrierniedrigung des

SO_4^{2-} -Ions wird weiter bestätigt durch die ebenfalls dreifache Aufspaltung der Deformationsschwingung ν_4 in Absorptionsbanden bei 647 cm^{-1} , 628 cm^{-1} und 604 cm^{-1} .

Alle diese Banden treten bei der deuterierten Verbindung bei unveränderten Frequenzen auf, was deren Zuordnung als Schwingungen des SO_4^{2-} -Ions stützt. Die beobachteten IR.-Absorptionen stehen somit im Einklang mit dem Resultat der Strukturbestimmung: Die Sulfat-Sauerstoffe befinden sich in der ersten Koordinationssphäre jeweils verschiedener Co-Atome, wodurch die ursprüngliche Symmetrie T_d des freien Sulfat-Ions stark erniedrigt wird.

D. Banden im Gebiet zwischen 950 cm^{-1} und 700 cm^{-1} . In diesem Gebiet treten lediglich zwei Banden bei 858 cm^{-1} und 820 cm^{-1} auf. Sie müssen dem Kristallwasser oder den OH-Gruppen zugeschrieben werden, da sie bei der Deuterierung nach tieferen Wellenzahlen verschoben werden. Bei der entwässerten Substanz $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ sind im Gebiet zwischen 900 cm^{-1} und 800 cm^{-1} keine Banden mehr zu beobachten.

Die Verschiebung der Banden bei der Deuterierung um den Faktor 1,20 ist wohl auffallend niedrig, doch wurden ähnlich kleine Verschiebungen auch bei anderen Verbindungen beobachtet (z. B. 1,19 bei $\text{B}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{B}(\text{OD})_3$ [8]).

In Übereinstimmung mit Nakamoto [7], Hartert & Glemser [8] und Gamo [9] stehen für die Deutung dieser Banden zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

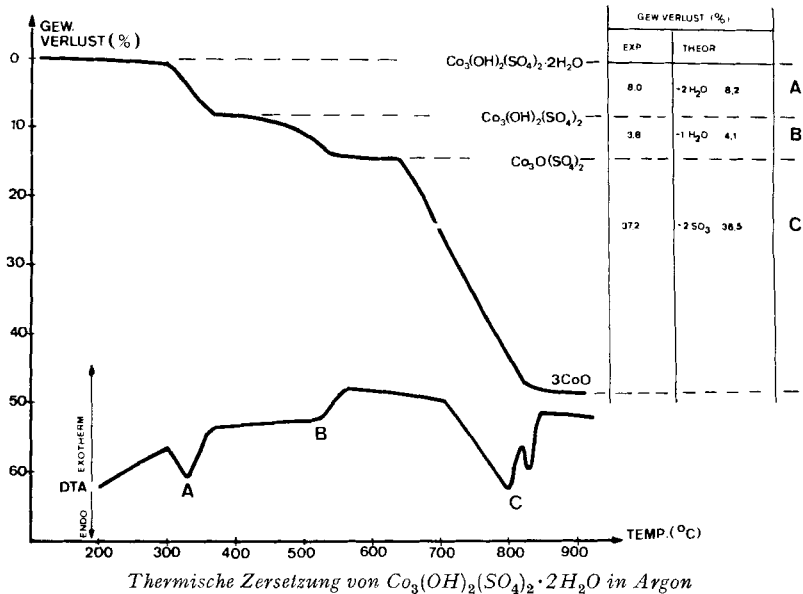
a) Zuordnung zu einer gehinderten Rotation der an ein Metall-Kation und über zwei H-Brücken an Anionen gebundenen H_2O -Molekel. Diese pendelt dabei um die Achse des kleinsten Momentes (A), die senkrecht auf der Symmetrieebene der Molekel steht ($\nu_{\text{R}(\text{H}_2\text{O})}$, «Rocking vibration»).

b) Zuordnung zu einer Metall-OH-Deformationsschwingung $\delta_{(\text{Me-OH})}$. Sie entspricht einer Schwingung des Wasserstoffs senkrecht zur O-H-Valenzrichtung.

Nach Hartert & Glemser [8] sollen beide Frequenzen sowohl durch stärkere Metall-OH₂- bzw. Metall-OH-Bindung als auch durch stärkere H-Brückenbindung nach höheren Wellenzahlen verschoben werden. Mit Hilfe einer empirischen Gleichung berechnen sie aus den Lagen der Valenzschwingungen $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ und $\nu_{(\text{OH})}$ bei ca. 3500 cm^{-1} und denjenigen der gehinderten Rotation $\nu_{\text{R}(\text{H}_2\text{O})}$ bzw. der Deformationsschwingung $\delta_{(\text{Me-OH})}$ bei ca. 850 cm^{-1} einen scheinbaren Radius der das Metall koordinierenden OH oder OH₂. Somit liessen sich nach diesen Autoren die Metall-Sauerstoff-Abstände in einer Verbindung aus IR.-Daten abschätzen. Eine Anwendung der angeführten Beziehung auf die IR.-Spektren von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt Co-O-Abstände zwischen $1,97\text{ \AA}$ und $2,02\text{ \AA}$. Der Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Abständen von $2,05\text{--}2,11\text{ \AA}$ zeigt eine unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung wie auch der Unsicherheit der Hartert-Glemser-Beziehung befriedigende Übereinstimmung der Resultate aus IR. und Strukturbestimmung. Die nach der Formel von Hartert & Glemser [8] erhaltene Differenz zwischen dem kürzesten und dem längsten Co-OH- bzw. Co-OH₂-Abstand von $0,05\text{ \AA}$ stimmt mit dem aus der Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Wert ($0,06\text{ \AA}$) sogar erstaunlich genau überein.

4. Thermische Zersetzung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. – *A. Dehydration.* Die thermische Zersetzung der Verbindung $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Hilfe von Thermogravimetrie (TG.), Differential-Thermogravimetrie (DTG.), Differentialthermoanalyse (DTA.) sowie durch röntgenographische Methoden untersucht. (Die DTG.-Kurve stellt die erste Ableitung des Gewichtsverlaufes nach der Zeit dar.)

Die Figur zeigt die Thermoanalyse unter folgenden Versuchsbedingungen: Strömendes Argon 5 l/h, Heizrate 6°/Min., Einwaage 14,75 mg, Al_2O_3 als Referenzsubstanz für DTA.



Das Wasser wird bei allen Versuchen (verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten, wechselnde Einwaagen; Luft, N_2 oder Hochvakuum) in zwei klar voneinander getrennten Stufen mit endothermem DTA.-Verlauf freigesetzt:



Die aus der Lage der DTG.-Pike ersichtliche maximale Abgabegeschwindigkeit des Kristallwassers (Reaktion I) liegt je nach Versuchsbedingungen zwischen 300° und 355°C. Es handelt sich dabei um eine erstaunlich hohe Reaktionstemperatur, auf die später noch näher eingegangen wird. Das Röntgen-Pulverdiagramm des entwässerten Produktes, $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$, lässt sich mit einer hexagonalen Elementarzelle mit $a = 7,403 \text{ \AA}$ und $c = 7,564 \text{ \AA}$ indizieren.

Das Abweichen der TG.-Kurve von der Basislinie, das den «Beginn» der Reaktion kennzeichnet, erfolgt sehr langsam und zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit, der die Probe umgebenden Atmosphäre und anderen Faktoren der Versuchsdurchführung. Bei isothermer Durchführung des Prozesses I in Luft bei 330°C lässt sich eine röntgenographisch bestätigte vollständige Entwässerung erreichen.

B. Topotaktische Beziehungen. Zur Abklärung von Strukturbeziehungen zwischen den Kristallgittern von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ (Topotaxie) dienten Röntgen-Aufnahmen von Einkristallen, die unter kontrollierten Bedingungen im Thermoanalyzer entwässert wurden. Es entstehen dabei sehr vollkommene Pseudomorphosen nach den Ausgangskristallen. Präzessionsaufnahmen der ehemaligen

Zone (0*kl*) zeigen neben diffusen Ringen, die auf eine beliebige Orientierung der entstandenen Kriställchen von Co₃(OH)₂(SO₄)₂ schliessen lassen, zusätzlich ein ausgeprägtes Muster eines hexagonal indizierbaren Netzes.

Bei der Entwässerung bleibt die ehemalige *c*-Achse nahezu unverändert. Sie entspricht in der hexagonalen Indizierung der *a*₁-Achse der entwässerten Verbindung:

$$\begin{aligned} c\text{-Achse in Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}: & 12,86 \text{ \AA} \\ 2 \times d_{(100)} \text{ in Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2: & 12,84 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Diese Beobachtung kann so gedeutet werden, dass die längs *c* verlaufenden Oktaederketten der Ausgangsstruktur [1] während der thermischen Entwässerung als hervorstechendes Motiv der Kristallstruktur erhalten bleiben. Es liegt demnach der häufig auftretende Fall vor, dass eine topotaktische Reaktion durch ein nur eindimensionales ausgeprägtes Strukturelement (Oktaederketten [001]) gelenkt wird. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen über Topotaxie [10].

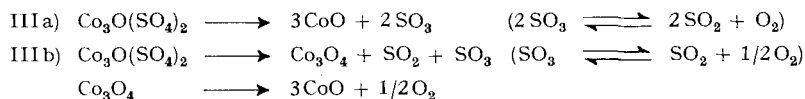
Das Produkt einer solchen eindimensional gelenkten Reaktion kann dennoch eine gewisse zwei- oder dreidimensionale Orientierung aufweisen. Derartige Anhaltspunkte ergeben sich auch im vorliegenden Fall, indem die Präzessions-Aufnahme der ursprünglichen (0*kl*)-Zone neben schwachen diffusen Ringen auch starke Intensitäten der Einkristall-Reflexe (020), (040) und (220) der hexagonalen Indizierung zeigt. Zahlreiche Kriställchen der entstehenden Verbindung Co₃(OH)₂(SO₄)₂ sind offenbar innerhalb des Einkristalles der Ausgangssubstanz so orientiert, dass die folgenden Orientierungsbeziehungen erfüllt werden:

$$\begin{aligned} & 1. [001]_{\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \parallel [210]_{\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2} \\ \text{und} & 2. [100]_{\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \parallel [001]_{\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2} \end{aligned}$$

Die letztere Beziehung ist allerdings nur teilweise erfüllt, denn Präzessionsaufnahmen der ursprünglichen (*h*0*l*)-Zone zeigen nach der Entwässerung z. T. die gleichen Reflexe wie die Zone (0*kl*), jedoch mit kleinerer Intensität. Das bedeutet, dass ein Teil der Kristallite des entwässerten Produktes um die ursprüngliche *c*-Achse des Einkristalls mehr oder weniger stark verdreht angeordnet ist. Ein derartiges Verhalten steht häufig damit in Zusammenhang, dass während der Reaktion eine beträchtliche Schrumpfung des Ausgangskristalls eintritt, wobei die Kriställchen des Produktes unterschiedlich stark um die reaktionslenkende Achse verkippt werden.

C. Vollständige Zersetzung zu Co-Oxiden. Die aus Co₃(OH)₂(SO₄)₂ entstehende Verbindung Co₃O(SO₄)₂ ist in Luft oder in inerte Atmosphäre bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 6°C/Min. über einen Temperaturbereich von mindestens 100° beständig (ca. 550°C bis 650°C). Bei der thermischen Analyse im Hochvakuum hingegen ist die Existenz von Co₃O(SO₄)₂ nur durch eine kleine Stufe der TG.-Kurve bei 590°C angezeigt.

Die anschliessende endotherme Zersetzung von Co₃O(SO₄)₂ erfolgt je nach den Versuchsbedingungen, entweder nach Reaktion III a oder nach III b:



Die Zersetzung im Hochvakuum führt direkt zu CoO (Reaktion IIIa), während sie in Luft eindeutig über die Bildung von Co_3O_4 verläuft (Reaktion III b).

Die in der Figur schematisch dargestellte Zersetzung in Argon liefert als Endprodukt ebenfalls CoO. Eine Unstetigkeit in der TG.-Kurve sowie die eindeutige Aufspaltung der entsprechenden DTA.- und DTG.-Pike hingegen zeigen, dass die Zersetzung unter Beteiligung von zwei sich überlagernden Teilreaktionen verläuft. Die Reaktion findet demnach zumindest teilweise über eine intermediäre Bildung von Co_3O_4 nach Gleichung III b statt.

D. Teilchengrösse-Effekte bei der Dehydrationsreaktion. Bei den beschriebenen TG.-Versuchen wurde der weitaus grösste Anteil des Kristallwassers zwischen 300° und 360°C abgegeben. Aus der Strukturbestimmung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1] folgt in Übereinstimmung mit den IR.-Daten, dass die H_2O -Molekel an der ersten Koordinationssphäre eines Co^{2+} -Ions teilnimmt und über zwei relativ lange und entsprechend schwache Wasserstoff-Brücken an Sulfatsauerstoffe gebunden ist.

Die Bindung der Wassermolekel im Kristallgitter erscheint demnach nicht aussergewöhnlich stark. Die hohe Entwässerungstemperatur lässt sich also nicht allein mit der Bindungsstärke erklären. Eine bei ähnlich hoher Temperatur erfolgende Entwässerung stellt die Reaktion $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ dar, doch liegt in $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach *Oswald* [11] eine ausserordentlich stark gebundene Wassermolekel vor: Sie ist von zwei Co^{2+} -Ionen und durch zwei weitere Bindungen über recht kurze H-Brücken an Sulfatsauerstoffatome annähernd tetraedrisch koordiniert.

Es wurde daher versucht, durch die Untersuchung des Einflusses der Teilchengrösse auf die thermische Zersetzung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Hinweise auf eine mögliche Lenkung oder Beeinflussung der Entwässerungsreaktion durch Diffusions- oder Keimbildungsvorgänge zu erhalten, welche die hohe Zersetzungstemperatur erklären könnten.

Ca. 0,5 g Substanz wurden in fünf Proben unterteilt, welche durch sorgfältiges Zerkleinern zu Fraktionen unterschiedlicher Teilchengrösse verarbeitet wurden. Die mittlere Teilchengrösse jeder der fünf Proben wurde anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (*Hitachi* HU 125-S) und lichtmikroskopischer Beobachtung abgeschätzt. Je ca. 10 mg der Proben wurden unter identischen Bedingungen auf dem *Mettler*-Thermoanalyzer zersetzt: Stickstoffstrom 5 l/h, Aufheizgeschwindigkeit 6°/Min.

Um eine zusätzliche Beeinflussung der Kinetik durch eine evtl. geschwindigkeitsbestimmende Diffusion der entweichenden H_2O -Molekeln zwischen den einzelnen

Tabelle 3. *Teilchengrösse-Effekte bei der thermischen Zersetzung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

| Probe Nr. | Geschätzte mittlere Teilchengrösse | Beginn Reaktion I ($-2\text{H}_2\text{O}$) | Gewichtsverlust bis 310°C | DTG.*) Pik-Temp. Reaktion I | DTG.*) Pik-Temp. Reaktion II |
|-----------|------------------------------------|--|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 | 250 μm | 310°C | 0,1% | ca. 360°C | 548°C |
| 2 | 100 μm | 210°C | 0,6% | 355°C | 548°C |
| 3 | 10 μm | 180°C | 1,3% | 342°C | 548°C |
| 4 | 1 μm | 120°C | 2,7% | 330°C | ca. 540°C |
| 5 | 0,3 μm | 85°C | 3,8% | 318°C | 515°C |

*) Entspricht der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit

Partikeln der Substanz auszuschliessen, wurden die Probenmengen sehr klein gehalten: 9,9–10,3 mg. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

In Tab. 3 fällt die überraschend starke Abhängigkeit des Reaktionsbeginns von der Teilchengrösse auf. Während die Abgabe des Kristallwassers bei der grobteiligsten Fraktion erst bei 310°C schlagartig einsetzt, erfolgt sie bei der Probe mit der kleinsten mittleren Teilchengrösse bereits ab 85°C und ist bei 310°C fast zur Hälfte beendet. Die Temperatur der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit und die Temperatur, bei der die Reaktion beendet ist, ändern sich hingegen nur wenig. Auch die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit der Reaktion II (Kondensation der Hydroxidgruppen) ist nahezu unabhängig von der Teilchengrösse.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse müssen sowohl Diffusionsvorgänge als auch die Keimbildung der neuen Phase als mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim Beginn der thermischen Zersetzung betrachtet werden.

Bei den feinteiligen Proben sind die Diffusionswege des entweichenden Wassers innerhalb der einzelnen Partikel kürzer, und die Keimbildung erhält als geschwindigkeitsbestimmender Schritt den Vorrang vor der Diffusion. Da diese Keimbildung offenbar mit nur geringem Energieaufwand verbunden ist, vermag die Abgabe von Kristallwasser bereits bei niedrigen Temperaturen einzusetzen. Die Annahme einer nur geringen Keimbildungsenergie wird gestützt durch die Tatsache, dass bei der Entwässerung ausgeprägte Topotaxie-Beziehungen zwischen den beteiligten Kristallgittern nachgewiesen wurden. Die Keimbildung dürfte noch zusätzlich durch eventuelle, beim Zerkleinern der Substanzen erzeugte Gitterstörungen begünstigt werden.

Je grobteiliger die Proben, umso länger sind die Diffusionswege innerhalb der Partikel und umso ausgeprägter wird die Zersetzung diffusionskontrolliert. Infolgedessen wird der Reaktionsbeginn nach höheren Temperaturen verschoben.

Die Temperatur der maximalen Entwässerungsgeschwindigkeit ist von der Teilchengrösse sehr viel weniger abhängig als die des Reaktionsbeginnes. Eine Deutung dieser Tatsache scheint mit Hilfe einer Theorie von *Pawelutschenko* [12] möglich. Bei dem von diesem Autor 1963 vorgeschlagenen Mechanismus der Zersetzung fester Stoffe sind auch die Auffassungen von *Hinshelwood* [13], *Garner & Hailes* [14] sowie von *Prout & Tompkins* [15] mitberücksichtigt worden. Der für die Entwässerung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wesentliche Punkt der Theorie wird im folgenden kurz dargestellt.

Eine der wichtigsten allgemeinen Gesetzmässigkeiten der thermischen Zersetzung fester Stoffe – das Auftreten der sog. Beschleunigungsphase – wird erklärt durch die Vergrösserung der Reaktionszone auf Grund

- a) ihrer Ausdehnung an der Oberfläche des Ausgangsstoffes um gewisse Reaktionszentren;
- b) ihrer Verästelung ins Innere der Kristalle längs ein- und zweidimensionaler Gitterdefekte oder längs bestimmter kristallographischer Richtungen (besonders bei schichten- oder kettenartigen Strukturen der Ausgangskristalle);
- c) deren Ausdehnung auf die als Folge von Rissbildung neugeschaffene Oberfläche.

Die Fälle b und c lassen ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit zu, auch nachdem die gesamte Oberfläche des Eduktes von der Reaktionszone erfasst ist. Somit ist eine nur geringe Abhängigkeit der Temperatur der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit zu erwarten.

geschwindigkeit von der Teilchengrösse zu erwarten, wie sie für $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ festgestellt wurde.

E. Kinetische Auswertung der TG.-Kurven. Zur Problematik der kinetischen Auswertung nichtisothermer TG.-Versuche sei auf eine umfassende Arbeit von Šesták [16] verwiesen.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Dehydratation $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ nach fünf mathematischen Ansätzen untersucht [17] [18]. Die kinetischen Parameter werden bei allen Methoden aus der graphischen Darstellung einer experimentellen Grösse Y gegen $1/T$ ermittelt, die bei richtiger Wahl der Reaktionsordnung n eine Gerade liefern soll. Dabei zeigte sich übereinstimmend aus allen Rechenversuchen, dass die ermittelten Geraden einen eindeutigen Knick bei ca. 305°C aufweisen. Dieser Knick kann so gedeutet werden, dass sich an der Stelle eine oder mehrere charakteristische Grössen der Reaktionskinetik (E , n oder Z) ändern. Folglich muss die Dehydratation durch mindestens zwei «Reaktionsschritte» mit verschiedenem Geschwindigkeitsgesetz bestimmt werden.

Es wurde nun die Anfangsperiode der Dehydratation, die dem «1. Reaktionsschritt» entspricht, im Temperaturbereich von 120–280°C mit Hilfe der Methode von Coats & Redfern [18] näher untersucht. Zur Auswertung gelangten die TG.-Kurven von zwei Proben unterschiedlicher Teilchengrösse (Nr. 3 und 5, vgl. Tab. 3). Als Aktivierungsenergien für die Anfangsphase der Reaktion wurden für Probe Nr. 5 (mittlere Teilchengrösse 0,3 μm) 4,2 kcal/Mol und für Probe Nr. 3 (mittlere Teilchengrösse 10 μm) 13,0 kcal/Mol ermittelt.

Dies scheint die vorher qualitativ formulierten Annahmen auch quantitativ zu bestätigen: Der Beginn der Entwässerung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist bei sehr kleinen Partikeln im wesentlichen nur durch die Geschwindigkeit der Keimbildung der neuen Phase kontrolliert. Die ermittelten 4,2 kcal/Mol Aktivierungsenergie könnten diesem Schritt zugeordnet werden. Bei grösseren Partikeln hingegen wird die Zersetzung schon zu Beginn durch die Wegdiffusion des Kristallwassers im noch weitgehend intakten Gitter des Ausgangskristalls beeinflusst. Der ermittelte Wert von 13,0 kcal/Mol stellt eine vernünftige Grössenordnung für die Aktivierungsenergie dieser Diffusion dar.

Über den zweiten «Reaktionsschritt», der ab ca. 305°C die Geschwindigkeit der Entwässerung kontrolliert, kann nach den bisherigen Untersuchungen noch keine endgültige Aussage gemacht werden. Die Aktivierungsenergie beträgt hier ca. 61 kcal/Mol (bestimmt nach Coats & Redfern [18]).

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass die festgestellte hohe Temperatur des Beginns der Entwässerung von $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Proben mit Teilchengrössen von ca. 10–250 μm offenbar nicht durch eine aussergewöhnlich starke Bindung der Wassermolekeln im Kristallgitter, sondern im wesentlichen durch eine erschwerte Diffusion des entweichenden Wassers bewirkt wird. Dies lässt sich auch von der Struktur der Verbindung her verstehen: Im Gegensatz zu den zahlreichen schichtartig aufgebauten Hydroxidsalzen [19] kann hier keine erleichterte Diffusion längs ausgezeichneter zweidimensionaler Strukturelemente erfolgen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte Nr. 5158.2 und 2.131.69 gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Dubler & H. R. Oswald, Helv. 54, 1621 (1971).
- [2] E. Dubler & H. R. Oswald, Naturwiss. 56, 327 (1969).
- [3] H. G. Wiedemann, Chem. Ing. Techn. 36, 1105 (1964).
- [4] K. Nakamoto, M. Margoshes & R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 77, 6480 (1955); O. Glemser & E. Hartert, Naturwiss. 42, 534 (1955); Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 (1956).
- [5] K. Schubert, Z. Chem. 7, 320 (1967); E. Schwarzmann, Z. anorg. allg. Chem. 317, 176 (1962).
- [6] E. Hartert, Naturwiss. 43, 275 (1956).
- [7] K. Nakamoto, «Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds», John Wiley, New York 1963.
- [8] E. Hartert & O. Glemser, Z. Elektrochem. 60, 746 (1956).
- [9] I. Gamo, Bull. chem. Soc. Japan 34, 760 (1961).
- [10] H. R. Oswald & J. R. Günter, «Microscopie Electronique», Rés. des comm. du 7ème congr. int., Grenoble, Vol. II, 417 (1970); J. R. Günter & H. R. Oswald, J. appl. Cryst. 3, 21 (1970).
- [11] H. R. Oswald, Helv. 48, 590 (1965).
- [12] M. M. Pawlutschenko & E. A. Prodan, «Reactivity of Solids», p. 409, Elsevier Publ., Amsterdam 1965.
- [13] C. N. Hinshelwood, J. chem. Soc. 119, 721 (1921).
- [14] E. W. Garner & H. R. Hailes, Proc. Roy. Soc. (London) A 139, 576 (1933).
- [15] E. G. Prout & F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc. 40, 488 (1944).
- [16] J. Šesták, Talanta 13, 567 (1966).
- [17] E. S. Freeman & B. Carroll, J. phys. Chemistry 62, 394 (1958); D. C. Doyle, J. appl. Polymer Sci., 5, 285 (1961); H. H. Horowitz & G. Metzger, Analyt. Chemistry 35, 1464 (1963).
- [18] N. G. Dave & S. K. Chopra, Z. physik. Chem. 48, 257 (1966); A. W. Coats & J. P. Redfern, Nature 4, 88 (1964).
- [19] W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 670 (1953).

174. On the Chirality of the Cystine Disulfide Group: Assignment of Helical Sense in a Model Compound with a Dihedral Angle Greater than Ninety Degrees using NMR. and CD.

by Urs Ludescher and Robert Schwyzer

Institut für Molekularbiologie und Biophysik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
8049 Zürich

(21. VI. 71)

Zusammenfassung: Im synthetischen [2,7-Cystin]-Gramicidin S ist der Cyclodecapeptid-Ring mit einer Disulfidgruppe überbrückt. NMR.-Untersuchungen zeigen, dass die Peptidkette der Verbindung (wie beim Gramicidin S) in der antiparallelen β -Konstellation vorliegt. Auf Grund von Abschirmungs-Effekten kann der Disulfid-Brücke die P-helikale Chiralität zugewiesen werden. In Molekel-Modellen beträgt der dihedrale Winkel φ etwa 120°. Die P-helikale Anordnung, verbunden mit $|\varphi| < |\varphi| < 180^\circ$, bedingt nach der Theorie von Linderberg & Michl einen negativen Rotationsbeitrag der langwelligsten asymmetrischen Absorptionsbande, was mit unseren CD.-Versuchen nun erstmals experimentell bestätigt wird ($\lambda_{\min} = 271,5 \text{ nm}$, $\Theta = -7550$, Äthanol). Auch der theoretisch geforderte zweite Cotton-Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen kann bei dieser Modellverbindung gut beobachtet werden ($\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$, $\Theta = +60870$, Äthanol); allerdings sind in diesem Bereiche Beiträge von Peptid- $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen nicht *a priori* auszuschliessen, was den diagnostischen Wert dieser Bande vermindert.

Introduction. - The work of Carmack & Neubert and of other authors [1] has provided correlations between the chirality of the disulfide bond and the sign of the