

Die Kristallstruktur von Dikalium-trikobalt(II)-dihydroxid-trisulfat-dihydrat, $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

H. Effenberger^a und H. Langhof^b

^a Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien,
A-1010 Wien, Österreich

^b Stoe & Cie Ges.m.b.H., D-6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 8. Juli 1983. Angenommen 15. Juli 1983)

The Crystal Structure of Dipotassium-tricobalt(II)-dihydroxy-trisulfate-dihydrate, $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Crystals of $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized under hydrothermal conditions. The crystal structure [$a = 17.945(4) \text{ \AA}$, $b = 7.557(2) \text{ \AA}$, $c = 9.760(3) \text{ \AA}$, space group $\text{Cmc}2_1$, $Z = 4$] was determined by direct methods and refined with single crystal X-ray data. The H atoms were located by *Fourier* syntheses. Their structural parameters were refined, too. The final R -values are $R = 0.025$ and $R_w = 0.028$ ($w = 1/\sigma$) for 612 reflections with $F_0 > 3\sigma(F_0)$. Both Co(II) atoms are octahedral six coordinated and form zigzag chains running parallel [001]. These chains are connected via sulfate groups to built up sheets parallel (100). The KO_9 polyhedron and one of the four hydrogen bonds link these sheets.

[*Keywords: Sulfate; $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Crystal structure; Crystal chemistry*]

Einleitung

Die Synthese von Kristallen von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelang erstmals *Dubler* und *Oswald*¹ unter Hydrothermalbedingungen. Dieselben Autoren² gaben dann später das Pulverdiagramm dieser Substanz an, bestimmten die Gitterkonstanten sowie auf Grund der *Lauesymmetrie* und der Auslöschungseinheit die möglichen Raumgruppen. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde der Strukturtyp von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt und die Kristallstruktur verfeinert.

Experimentelles und Strukturverfeinerung

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden Kristalle von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Dazu wurden etwa 2 g eines Gemisches von $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und KI im Gewichtsverhält-

nis von ungefähr 1 : 1 in einer „Teflonbombe“ mit $6,5\text{ cm}^3$ Volumen auf 180°C über 48 Stunden erhitzt. Als Transportmittel diente H_2O . Der Füllungsgrad lag bei 80%; als Druck stellte sich der Sättigungsdampfdruck der Komponenten ein. Dabei wurden kleine Kristalle von hellvioletter Farbe erhalten, die für eine Strukturverfeinerung geeignet waren. An Luft sind diese Kristalle auch über mehrere Monate durchaus beständig, während sie sich in H_2O innerhalb von wenigen Stunden zersetzen.

Der für die Kristallstrukturuntersuchung verwendete Kristall hatte die Dimensionen $0,12 \times 0,18 \times 0,40\text{ mm}^3$. Die Messungen wurden auf einem *Stoe*-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Eine Überprüfung der Gitterparameter ergab innerhalb der Standardabweichung die von *Dubler* und *Oswald*² angegebenen Werte, die auch für die hier vorliegenden Berechnungen übernommen wurden: $a = 17,945(4)\text{ \AA}$, $b = 7,557(2)\text{ \AA}$, $c = 9,760(3)\text{ \AA}$ bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Auslöschungseinheit wurde mit *Weissenberg*-Filmaufnahmen überprüft und ergab übereinstimmend mit *Dubler* und *Oswald*² (hkl) mit $h+k=2n$ und ($h0l$) mit $l=2n$. Als mögliche Raumgruppen kamen somit Cmcm-D_{2h}^{17} , $\text{Cmc2}_1\text{-C}_{2v}^{12}$ und C2cm-C_{2v}^{16} in Frage.

Die Röntgenbeugungsintensitäten wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im Bereich bis $2\theta = 50^\circ$ gemessen. Der Kristall war dabei mit [001] etwa parallel zur φ -Achse des Diffraktometers orientiert, um die Absorptionseffekte möglichst gering zu halten. Die Reflexe wurden im ϑ/ω -scan in Schritten von $0,03^\circ$ mit einer Meßzeit von 0,5 bis 1,0 s pro Meßpunkt gemessen. Pro Reflex wurden zumindest 47 Punkte vermessen; diese Anzahl wurde jedoch entsprechend der (α_1, α_2) -Dispersion vergrößert. Insgesamt wurden 1155 Reflexe ($hk \pm l$) registriert. Diese wurden in der üblichen Weise für die *Lorentz*- und *Polarisationseffekte* korrigiert und entsprechend der Symmetrie gemittelt, sodaß ein Datensatz von 643 Reflexen entstand, der für die weiteren Strukturuntersuchungen verwendet wurde.

Die statistische Reflexanalyse ergab eine Intensitätsverteilung, die hoch signifikant für eine azentrische Atomanordnung war. Für die Raumgruppe Cmc2_1 gelang die Lösung der Kristallstruktur mit direkten Methoden (MULTAN-80). Die stärksten Maxima der E-Verteilung konnten den Atomen Co, K und S zugeordnet werden. Nachfolgend gerechnete Differenzfouriersummatoren zeigten dann die Lagen der Sauerstoffatome. Die Verfeinerung der Strukturparameter (anisotrope Temperaturparameter für alle Atome) erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix). Die Streukurven neutraler Atome sowie Δf und $\Delta f''$ wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“³ entnommen. Unter Berücksichtigung der Korrektur für die sekundäre Extinktion⁴ konvergierte die Strukturverfeinerung bei $R = 0,029$ bzw. $R_w = 0,032$ ($w = 1/\sigma$).

Tabelle 1. Kristalldaten von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gitterkonstanten nach *Dubler* und *Oswald*²)

$a = 17,945(4)\text{ \AA}$	Raumgruppe: $\text{Cmc2}_1\text{-C}_{2v}^{12}$ (Nr. 36)
$b = 7,557(2)\text{ \AA}$	Zellinhalt: $4\{\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$
$c = 9,760(3)\text{ \AA}$	
$\rho_{\text{exp}} = 3,02\text{ g cm}^{-3}$	linearer Absorptionskoeffizient:
$\rho_{\text{rönt}} = 3,077\text{ g cm}^{-3}$	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 47\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 2. *Atomparameter und anisotrope Temperaturparameter (Wasserstoffatome isotrop) von $K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Die Standardabweichungen wurden in Klammern in Einheiten der letzten Stellen angeführt. $ATF = \exp - \left[\sum_{i=1, j=1}^3 h_i h_j \beta_{ij} \right]$*

Atom	Punkt- lage	x/a	y/b	z/c	$\beta_{11} \cdot 10^4$	$\beta_{22} \cdot 10^4$	$\beta_{33} \cdot 10^4$	$\beta_{12} \cdot 10^4$	$\beta_{13} \cdot 10^4$	$\beta_{23} \cdot 10^4$	B_{equiv}
K	8 (b)	0,1931 (1)	0,0448 (2)	—	16 (1)	101 (4)	60 (2)	—2 (1)	6 (1)	—3 (2)	2,21
Co (1)	4 (a)	0	0,2001 (2)	0,0000*	7 (1)	49 (2)	28 (2)	0	0	1 (2)	1,02
Co (2)	8 (b)	0,0854 (1)	0,4663 (1)	0,2828 (2)	6 (1)	60 (2)	30 (1)	1 (1)	0 (1)	—3 (1)	1,12
S (1)	8 (b)	0,1741 (1)	0,3045 (2)	0,0135 (2)	6 (1)	60 (3)	31 (2)	2 (1)	0 (1)	1 (2)	1,11
O (11)	8 (b)	0,1166 (3)	0,1644 (7)	0,0083 (7)	9 (1)	68 (10)	67 (5)	2 (3)	—1 (3)	6 (7)	1,76
O (12)	8 (b)	0,1750 (3)	0,3998 (8)	—	12 (2)	91 (10)	46 (6)	—2 (3)	—2 (3)	12 (6)	1,79
O (13)	8 (b)	0,2461 (3)	0,2190 (7)	0,0358 (6)	8 (1)	94 (11)	69 (6)	7 (4)	—2 (3)	22 (7)	1,94
O (14)	8 (b)	0,1597 (3)	0,4259 (8)	0,1266 (5)	12 (2)	101 (11)	45 (6)	—7 (4)	8 (3)	—22 (6)	1,86
S (2)	4 (a)	0	0,1826 (3)	—	7 (1)	50 (4)	29 (3)	0	0	—4 (3)	1,06
O (21)	4 (a)	0	0,0745 (9)	—	15 (2)	54 (13)	35 (8)	0	0	—10 (8)	1,49
O (22)	8 (b)	0,0668 (3)	0,2945 (7)	—	13 (2)	84 (11)	71 (7)	—13 (4)	8 (3)	—30 (7)	2,10
O (23)	4 (a)	0	0,0700 (10)	—	21 (3)	86 (14)	31 (9)	0	0	0 (9)	1,95
O _a (1)	4 (a)	0	0,3125 (10)	0,2000 (7)	7 (2)	54 (14)	34 (8)	0	0	3 (8)	1,15
O _a (2)	4 (a)	0	0,4550 (10)	—	8 (2)	54 (14)	25 (8)	0	0	—10 (8)	1,10
O _w	8 (b)	0,1236 (4)	0,2353 (9)	0,0795 (8)	10 (2)	93 (11)	49 (6)	—3 (4)	2 (3)	20 (7)	1,76
H (1)	4 (a)	0	0,205 (20)	0,236 (14)							0,5 (28)
H (2)	4 (a)	0	0,509 (18)	—							0,2 (31)
H _w (1)	8 (b)	0,100 (5)	0,189 (12)	0,426 (9)							—
H _w (2)	8 (b)	0,156 (6)	0,274 (15)	0,441 (11)							1,1 (25)

* Fixiert zur Definition des Ursprunges der Elementarzelle.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für $K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern. Die O—O-Abstände der Koordinationspolyeder um die Atome K und Co sind nur bis zu 3,3 Å angegeben*

Koordinationspolyeder	Liganden	Abstand	Winkel
K—O (11) = 3,105 (6)	O (11), O (12)	2,403 (8)	46,0 (2) ^b
K—O (11)' = 3,070 (6)	O (11), O _w	3,242 (9)	65,7 (2)
K—O (12) = 3,046 (6)	O (11)', O (13)	2,375 (8)	46,3 (2) ^b
K—O (12)' = 2,962 (5)	O (12), O (22)	2,892 (8)	57,1 (2) ^a
K—O (13) = 2,965 (5)	O (12)', O (14)	2,835 (8)	58,2 (2) ^a
K—O (13)' = 2,879 (5)	O (13), O (14)	2,924 (8)	60,2 (2)
K—O (14) = 2,867 (5)	O (13)', O (14)	2,374 (8)	48,8 (2) ^b
K—O (22) = 3,007 (5)			
K—O _w = 2,859 (6)			
Mittelwert: 2,973			
Co (1)—O (11) = 2,111 (5)	2 × O (11), O (21)	2,800 (7)	82,3 (2) 2 ×
Co (1)—O (21) = 2,142 (6)	O (11), O (23)	2,985 (8)	88,6 (2) 2 ×
Co (1)—O (23) = 2,161 (7)	O (11), O _h (1)	3,022 (8)	90,9 (2) 2 ×
Co (1)—O _h (1) = 2,129 (6)	O (11), O _h (2)	3,152 (8)	97,6 (2) 2 ×
Co (1)—O _n (2) = 2,077 (7)	O (21), O (23)	2,687 (10)	77,3 (3)
	O (21), O _h (1)	3,252 (10)	99,2 (3)
Mittelwert: 2,122	O (23), O _n (2)	3,128 (11)	95,1 (3)
	O _n (1), O _h (2)	2,992 (10)	88,4 (3)
	Mittelwert:	2,998	89,9
Co (2)—O (12) = 2,134 (5)	O (12), O (14)	2,835 (8)	85,4 (2) ^a
Co (2)—O (14) = 2,048 (5)	O (12), O (22)	2,892 (8)	86,1 (2) ^a
Co (2)—O (22) = 2,102 (5)	O (12), O _n (2)	3,190 (6)	97,1 (2)
Co (2)—O _h (1) = 2,086 (5)	O (12), O _w	2,908 (9)	85,8 (3)
Co (2)—O _n (2) = 2,123 (5)	O (14), O (22)	2,738 (8)	82,6 (2)
Co (2)—O _w = 2,139 (6)	O (14), O _h (1)	3,076 (6)	96,1 (2)
	O (14), O _w	3,002 (8)	91,6 (2)
Mittelwert: 2,105	O (22), O _n (1)	3,210 (9)	100,1 (3)
	O (22), O _n (2)	2,914 (9)	87,2 (3)
	O _n (1), O _n (2)	2,778 (11)	82,6 (2) ^c
	O _n (1), O _w	2,938 (8)	88,1 (3)
	O _n (2), O _w	3,240 (9)	99,0 (3)
	Mittelwert:	2,977	90,1
S (1)—O (11) = 1,479 (5)	O (11), O (12)	2,403 (8)	109,2 (4) ^b
S (1)—O (12) = 1,469 (6)	O (11), O (13)	2,375 (8)	107,8 (3) ^b
S (1)—O (13) = 1,461 (5)	O (11), O (14)	2,416 (8)	110,7 (4)
S (1)—O (14) = 1,458 (5)	O (12), O (13)	2,396 (8)	109,7 (3)
	O (12), O (14)	2,408 (8)	110,7 (3)
Mittelwert: 1,467	O (13), O (14)	2,374 (8)	108,8 (3) ^b
	Mittelwert:	2,395	109,5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Koordinationspolyeder	Liganden	Abstand	Winkel
S (2)—O (21) = 1,468 (7)	O (21), O (22)	2,380 (8)	108,4 (3) $2 \times$
S (2)—O (22) = 1,467 (5)	O (21), O (23)	2,425 (10)	111,0 (4)
S (2)—O (23) = 1,475 (8)	O (22), O (22)	2,397 (11)	109,6 (5)
	O (22), O (23)	2,406 (9)	109,8 (3) $2 \times$
Mittelwert: 1,469	Mittelwert:	2,399	109,5

^a Gemeinsame O—O-Kante zwischen KO_9 - und CoO_6 -Koordinationspolyedern.

^b Gemeinsame O—O-Kante zwischen KO_9 - und SO_4 -Koordinationspolyedern.

^c Gemeinsame O—O-Kante zwischen zwei $Co(2)O_6$ -Koordinationspolyedern.

Zur Lokalisation der Atome H(1) und H(2) der beiden OH-Gruppen sowie $H_w(1)$ und $H_w(2)$ des Wassermoleküls wurde in diesem Stadium der Strukturverfeinerung eine Differenzfouriersumme berechnet. Diese zeigte an für die H-Atome kristallechemisch plausiblen Positionen Maxima, deren Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter ebenfalls verfeinert wurden. Der R -Wert betrug letztlich für alle 643 Reflexe $R = 0,027$ und $R_w = 0,028$; unter Ausschluß von 31 Reflexen mit $F_0 < 3\sigma(F_0)$ $R = 0,025$ und $R_w = 0,028$.

In Tabelle 1 wurden die Kristalldaten zusammengefaßt, in Tabelle 2 die Strukturparameter. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wurde am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hinterlegt.

Ergebnisse und Diskussion

Wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel für die Koordinationspolyeder um die Atome K, Co und S sind in Tabelle 3 angeführt. Zur Diskussion der Koordinationen der Sauerstoffatome sowie zu jener der Wasserstoffbrückenbindungen vgl. die Tabellen 4 und 5.

Das Kaliumatom besitzt eine unregelmäßige Neunkoordination mit K—O-Abständen zwischen 2,859 Å und 3,105 Å. Der Mittelwert ist mit 2,973 Å geringfügig größer als der Summe der Ionenradien für K^{I9} und O mit 2,93 Å⁵ entspricht. Ein zehntes O-Atom — O (13) — folgt erst mit einem K—O-Abstand von 3,326 (6) Å. Das Kaliumatom bindet an acht zu Sulfatgruppen gehörende Sauerstoffatome und an ein O_w -Atom, wobei der Abstand K— O_w der kürzeste aller K—O-Abstände ist.

Neunkoordination von Kaliumatomen sind in mehreren anorganischen Verbindungen gefunden worden⁶, z. B. auch in den Kristallstrukturen von KHSO_4 , Mercallit, mit mittleren $\text{K}^{[9]}-\text{O}$ -Abständen von $2,917 \text{ \AA}$

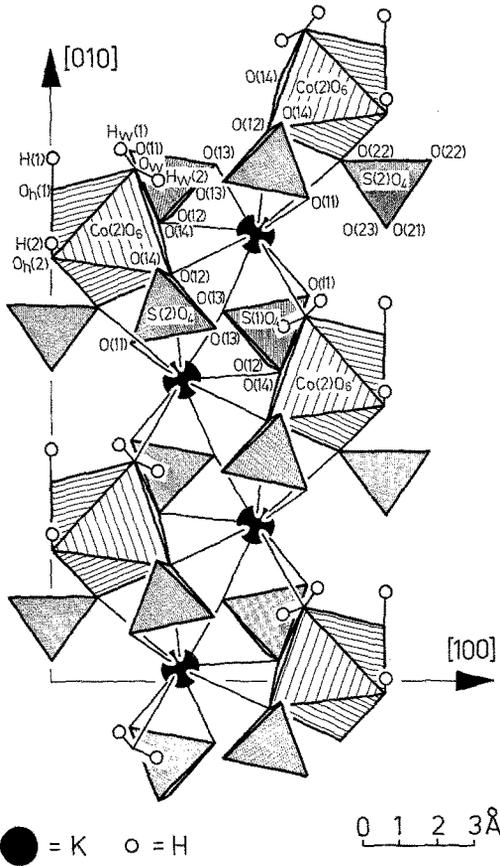


Abb. 1. Die Koordination der K-Atome im $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Projektion parallel $[001]$. Es sind nur die K-Atome mit $0,5 \leq z/c \leq 1,0$ dargestellt

und $2,862 \text{ \AA}$ ⁷, von KB_5O_8 mit $\text{K}^{[9]}-\text{O} = 3,01 \text{ \AA}$ ⁸ und von $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mn-Leonit, mit $\text{K}^{[9]}-\text{O} = 2,96 \text{ \AA}$ ⁹.

Die Kalium-Koordinationspolyeder werden über je zwei gemeinsame O—O-Kanten von $3,775 (8) \text{ \AA}$ untereinander verknüpft, so daß parallel $[010]$ liegende gewinkelte Ketten entstehen (Abb. 1). Die drei kürzesten O—O-Kanten im Koordinationspolyeder um jedes Kaliumatom sind zugleich auch Kanten von SO_4 -Tetraedern. Weitere zwei O—O-Kanten sind mit denen von CoO_6 -Oktaedern gemeinsam.

Beide kristallographisch verschiedenen Co(II)-Atome sind oktaedrisch von je sechs O-Atomen umgeben. Das Atom Co(1) mit der Punktsymmetrie m wird dabei von vier zu Sulfatgruppen gehörenden Sauerstoffatomen und von zwei OH-Gruppen umgeben. Hingegen liegt das Atom Co(2) auf der allgemeinen Punktlage und wird von drei zu Sulfatgruppen gehörenden Sauerstoffatomen, zwei OH-Gruppen und einem O_w -Atom koordiniert. Als Koordinationsfigur von Co(II)-Atomen wurde das Oktaeder am häufigsten gefunden; nur in einzelnen Ausnahmefällen liegen andere Koordinationsfiguren (wie z. B. [5]- oder [4 + 4]-Koordination) gegenüber Sauerstoff vor¹⁰⁻¹³.

Die mittleren Abstände $Co(1)-O = 2,122 \text{ \AA}$ und $Co(2)-O = 2,105 \text{ \AA}$ entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten. Als Summe der Ionenradien errechnet sich der $Co(II)^{6l}-O$ -Abstand zu $2,13 \text{ \AA}$ ⁵. Im $Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ betragen die mittleren $Co-O$ -Abstände für die beiden kristallographisch verschiedenen Co-Oktaeder $2,120 \text{ \AA}$ und $2,076 \text{ \AA}$ ¹⁴. In den Co(II)-Phosphaten treten ebenfalls ähnliche Werte auf. So beträgt der mittlere $Co^{6l}-O$ -Abstand im $Co_3(PO_4)_2$ um das Atom Co(1) $2,125 \text{ \AA}$ ¹⁰, im $Co_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ um das Atom Co(1) $2,111 \text{ \AA}$ und um das Atom Co(2) $2,106 \text{ \AA}$ ¹¹ sowie im $Co_5(PO_4)_2(OH)_4$ um die drei Co(II)-Atome $2,107 \text{ \AA}$, $2,144 \text{ \AA}$ und $2,140 \text{ \AA}$ ¹⁵. Im $Co_3(AsO_4)_2$ betragen die mittleren $Co-O$ -Abstände um zwei oktaedrisch koordinierte Co(II)-Atome $2,092 \text{ \AA}$ bzw. $2,108 \text{ \AA}$ ¹³.

Im $K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ist das Koordinationspolyeder um das Atom Co(2) über zwei gemeinsame O—O-Kanten mit dem KO_9 -Koordinationspolyeder und über eine weitere O—O-Kante [$O_h(1)-O_h(2)$] mit einem zweiten $Co(2)O_6$ -Oktaeder verknüpft. Das $Co(1)O_6$ -Oktaeder hat hingegen keinerlei gemeinsame O—O-Kante mit anderen Koordinationspolyedern. Die mittleren O—O-Abstände der zwölf Kanten in den Koordinationspolyedern um das Atom Co(1) mit $2,998 \text{ \AA}$ ist geringfügig größer als um das Co(2)-Atom mit $2,977 \text{ \AA}$. Die durchschnittlichen Abweichungen der O—Co—O-Bindungswinkel (ohne Berücksichtigung der Diagonalen im Oktaeder) von 90° sind für die zwölf O—Co(1)—O-Winkel mit $5,3^\circ$ geringfügig kleiner als für die O—Co(2)—O-Winkel mit $5,5^\circ$.

Die mittleren S—O-Bindungslängen in den Sulfattetraedern sind mit $1,467 \text{ \AA}$ für die $S(1)O_4$ -Gruppe bzw. mit $1,469 \text{ \AA}$ für die $S(2)O_4$ -Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die mittleren O—S—O-Bindungswinkel betragen für beide Sulfattetraeder übereinstimmend $109,5^\circ$. Diese Werte entsprechen den üblichen kristalchemischen Erfahrungen. So beträgt nach *Baur*¹⁶ der Mittelwert für S—O-Abstände in Sulfatgruppen $1,473 \text{ \AA}$. *Wuensch*¹⁷ findet für die Sulfatgruppen in gut belegten anorganischen Kristallstrukturen Einzelwerte für die S—O-Bindungslängen zwischen $1,45 \text{ \AA}$ und $1,49 \text{ \AA}$ sowie für die O—S—O-

Tabelle 4. *Koordination der Sauerstoffatome im $K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (Abstände in Å, Winkel in °, Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern). Die Bindungsstärken ν wurden nach Brown und Wu⁵ berechnet*

Koordination des O-Atoms	ν	Winkel am O-Atom
O (11)—K = 3,105 (6)	0,06	K, K' 105,8 (2)
O (11)—K' = 3,070 (6)	0,07	K, Co (1) 116,3 (2)
O (11)—Co (1) = 2,111 (5)	0,32	K, S (1) 85,9 (3)
O (11)—S (1) = 1,479 (5)	1,49	K', Co (1) 122,5 (2)
		K, S (1) 91,8 (3)
	$\overline{\Sigma} = 1,94$	Co (1), S (1) 127,0 (2)
O (12)—K = 3,046 (6)	0,07	K, K' 91,3 (2)
O (12)—K' = 2,962 (5)	0,09	K, Co (2) 106,8 (2)
O (12)—Co (2) = 2,134 (5)	0,31	K, S (1) 88,4 (3)
O (12)—S (1) = 1,469 (6)	1,53	K', Co (2) 102,2 (2)
		K', S (1) 127,1 (2)
	$\overline{\Sigma} = 2,00$	Co (2), S (1) 128,4 (2)
O (13)—K = 2,965 (5)	0,09	K, K' 94,6 (2)
O (13)—K' = 2,879 (5)	0,12	K, S (1) 96,5 (2)
O (13)—S (1) = 1,461 (5)	1,57	K, H _w (2) 128 (4)
O (13) ... H _w (2) = 1,99 (11)	0,16	K', S (1) 99,4 (2)
		K', H _w (2) 88 (3)
	$\overline{\Sigma} = 1,94$	S (1), H _w (2) 135 (4)
O (14)—K = 2,867 (5)	0,12	K, Co (2) 107,8 (2)
O (14)—Co (2) = 2,048 (5)	0,38	K, S (1) 100,0 (2)
O (14)—S (1) = 1,458 (5)	1,58	Co (2), S (1) 140,6 (3)
	$\overline{\Sigma} = 2,08$	
O (21)—Co (1) = 2,142 (6)	0,30	Co (1), S (1) 138,2 (3)
O (21)—S (2) = 1,468 (7)	1,53	Co (1), H _w (1) 103 (2) 2 ×
O (21) ... H _w (1) = 2,35 (9)	0,11	2 × S (2), H _w (1) 104 (2) 2 ×
		H _w (1), H _w (1) 99 (4)
	$\overline{\Sigma} = 2,05$	
O (22)—K = 3,007 (5)	0,08	K, Co (2) 109,0 (2)
O (22)—Co (2) = 2,102 (5)	0,33	K, S (2) 104,7 (2)
O (22)—S (2) = 1,467 (5)	1,54	K, H (2) 145 (3)
O (22) ... H (2) = 2,70 (13)	0,08	Co (2) S (2) 128,5 (3)
		Co (2) H (2) 87 (3)
	$\overline{\Sigma} = 2,03$	S (2) H (2) 88 (2)
O (23)—Co (1) = 2,161 (7)	0,28	Co (1), S (2) 117,7 (3)
O (23)—S (2) = 1,475 (8)	1,50	Co (1), H (1) 134 (5)
O (23) ... H (1) = 2,18 (15)	0,13	S (2), H (1) 108 (4)
	$\overline{\Sigma} = 1,91$	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Koordination des O-Atoms	ν	Winkel am O-Atom			
$O_n(1) - Co(1) = 2,129(6)$	0,31	Co(1),	Co(2)	125,3(2)	$2 \times$
$O_n(1) - Co(2) = 2,086(5)$	0,35	$2 \times$ Co(1),	H(1)	90(9)	
$O_n(1) - H(1) = 0,89(15)$		Co(2),	Co(2)	94,5(4)	
		Co(2)	H(1)	111(7)	$2 \times$
$\overline{\sum} = 1,01$					
$O_n(2) - Co(1) = 2,077(7)$	0,36	Co(1),	Co(2)	119,8(2)	$2 \times$
$O_n(2) - Co(2) = 2,123(5)$	0,31	$2 \times$ Co(1),	H(2)	102(11)	
$O_n(2) - H(2) = 0,73(15)$		Co(2),	Co(2)	92,4(4)	
		Co(2),	H(2)	112(9)	$2 \times$
$\overline{\sum} = 0,98$					
$O_w - K = 2,859(6)$	0,13	K,	Co(2)	119,9(2)	
$O_w - Co(2) = 2,139(6)$	0,30	K,	H _w (1)	100(8)	
$O_w - H_w(1) = 0,66(9)$		K,	H _w (2)	106(8)	
$O_w - H_w(2) = 0,83(11)$		Co(2),	H _w (1)	120(9)	
		Co(2),	H _w (2)	104(8)	
		H _w (1),	H _w (2)	107(11)	
$\overline{\sum} = 0,43$					

Bindungswinkel zwischen 108A115Z und 112° in Abhängigkeit von der Koordination der Sauerstoffatome.

Die Koordinationen der Sauerstoffatome sind in Tabelle 4 zusammen mit den Bindungsstärken ν (nach *Brown* und *Wu*¹⁸) angegeben. Die Koordinationsfiguren lassen sich unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 5) mit Ausnahme der Atome O(14) und O(23) als stark verzerrt tetraedrisch beschreiben. Die beiden Sauerstoffatome O(14) und O(23) sind nur von je drei Kationen schwach pyramidal umgeben. Die Art der koordinierenden Kationen sind z. T. für die einzelnen Sauerstoffatome recht unterschiedlich. Die Bindungsstärken ν der zu den Sulfatgruppen gehörenden Sauerstoffatome betragen zwischen 1,91 und 2,08, was in befriedigender Weise den Erwartungen entspricht. Die Wasserstoffatome konnten an kristallchemisch plausiblen Positionen lokalisiert werden. Der Mittelwert der röntgenographisch bestimmten O—H-Abstände beträgt 0,78 Å. Die beiden O_n -Atome werden von jeweils drei Co-Atomen trigonal pyramidal umgeben; das H-Atom liegt stets auf der den Co-Atomen abgewandten Seite. Die

Tabelle 5. *Wasserstoffbrücken im $K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Abstände sind in Å, Bindungswinkel in ° angeführt; Standardabweichungen werden in Einheiten der letzten Stellen in Klammern angeführt*

H-Atom	Donator	Akzeptor	O—H	H...O	O...O	O—H...O	O...H...O	H—O—H
H (1)	O _h (1)	O (23)	0,89 (15)	2,18 (15)	3,060 (10)	174 (8)		
H (2)	O _h (2)	O (22) 2 ×	0,73 (15)	2,70 (13)	3,370 (9)	153 (16)	53 (10)	
H _w (1)	O _w	O (21)	0,66 (9)	2,35 (9)	3,005 (8)	168 (8)		
H _w (2)	O _w	O (13)	0,83 (11)	1,99 (11)	2,768 (8)	157 (8)		107 (11)

ist nur an ein Co-Atom und an ein K-Atom gebunden. Die Umgebung des Wassermoleküls entspricht der allgemeinen kristalchemischen Erfahrung.

Die CoO_6 -Oktaeder werden untereinander über die Atome $\text{O}_h(1)$ und $\text{O}_h(2)$ zu parallel $[001]$ liegenden gewinkelten Ketten verknüpft. Dabei besitzen je zwei $\text{Co}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder eine gemeinsame $\text{O}_h(1)$ — $\text{O}_h(2)$ -Kante

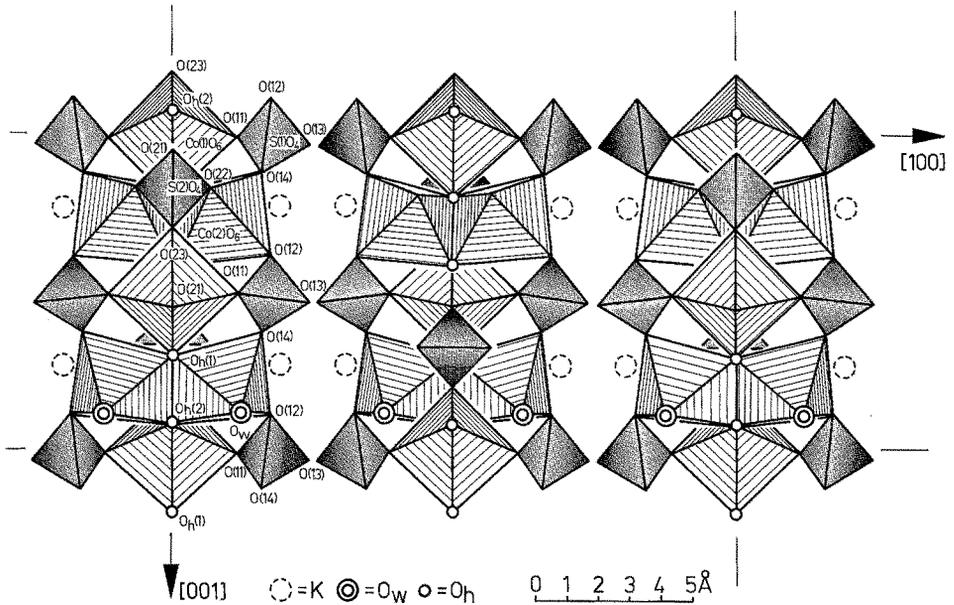


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ parallel $[010]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Koordination des K-Atoms sowie die H-Atome nicht eingezeichnet

von 2,778 Å. Das $\text{Co}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder bindet über Ecken mit den $\text{Co}(2)$ -Oktaedern, und zwar über die Atome $\text{O}_h(1)$ und $\text{O}_h(2)$ der gemeinsamen Kante zweier $\text{Co}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder. Diese Ketten werden über Sulfattetraeder zu einem parallel (100) liegenden Schichtverband verknüpft, der in Abb. 2 dargestellt ist. Drei der vier Wasserstoffbrückenbindungen liegen ebenfalls in dieser $\infty [\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Schicht. Über die K-Atome und über die vierte Wasserstoffbrückenbindung werden diese Schichten zu einem dreidimensionalen Gerüstverband verbunden (Abb. 3). Mit diesem Befund steht auch die makroskopisch beobachtete Ausbildung der Kristalle von $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in guter Übereinstimmung: es kristallisieren stets leistenförmige Kristalle, die nach $[001]$ gestreckt und nach (100) abgeplattet sind.

Dank

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* danken wir für zahlreiche Diskussionen. Die Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien förderte diese Arbeit durch eine großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ¹ *Dubler E., Oswald H. R.*, Naturwiss. **56**, 327 (1969).
- ² *Dubler E., Oswald H. R.*, J. Appl. Cryst. **3**, 175 (1970).
- ³ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ⁴ *Zachariasen W. H.*, Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- ⁵ *Shannon R. D.*, Acta Cryst. **A 32**, 751 (1976).
- ⁶ *Cocco G., Fanfani L., Zanazzi P. F.*, Handbook of Geochemistry II-2, 19/A. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- ⁷ *Payan F., Haser R.*, Acta Cryst. **B 32**, 1875 (1976).
- ⁸ *Krogh-Moe J.*, Acta Cryst. **18**, 1088 (1965).
- ⁹ *Srikanta S., Sequeira A., Chidambaram R.*, Acta Cryst. **B 24**, 1176 (1968).
- ¹⁰ *Anderson J. B., Kostiner E., Miller M. C., Rea J. R.*, J. Solid State Chem. **14**, 372 (1975).
- ¹¹ *Anderson J. B., Kostiner E., Ruzala F. A.*, Inorg. Chem. **15**, 2744 (1976).
- ¹² *Nord A. G., Stefanidis T.*, Z. Krist. **153**, 141 (1980).
- ¹³ *Gopal R., Rutherford J. S., Robertson B. E.*, J. Solid State Chem. **32**, 29 (1980).
- ¹⁴ *Dubler E., Oswald H. R.*, Helv. Chim. Acta **54**, 1621 (1971).
- ¹⁵ *Ruzala F. A., Anderson J. B., Kostiner E.*, Inorg. Chem. **16**, 2417 (1977).
- ¹⁶ *Baur W. H.*, Acta Cryst. **17**, 1361 (1964).
- ¹⁷ *Wuensch B. J.*, Handbook of Geochemistry II-2, 16/A. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- ¹⁸ *Brown I. D., Wu K. K.*, Acta Cryst. **B 32**, 1957 (1976).
- ¹⁹ *Chiari G., Ferraris G.*, Acta Cryst. **B 38**, 2331 (1982).