

Kristallstruktur und Wasserstoffbindungen von $(V_{1-x}Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$

Von **A. KUTOGLU**

Universität Marburg

Fachbereich Geowissenschaften (Mineralogie)

(Eingegangen am 23. Juni 1972)

Abstract

The x-ray crystal-structure determination of $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$ has been carried out. The compound crystallizes in the space group $C2/c$, and there are 8 formula units per unit cell. The lattice constants are: $a = 9.890(5) \text{ \AA}$, $b = 7.241(4) \text{ \AA}$, $c = 24.157(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.35(5)^\circ$. The structure is isotypic to the structure of the mineral hexahydrate $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. The metal atoms V and Ni are statistically distributed on the corresponding positions of the space group with $x = 0.25$. The crystal structure is built up by alternating layers of $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ octahedra and $[SO_4]^{2-}$ tetrahedra, which are parallel to the ab plane. In addition strong hydrogen bonding specially in the ab plane stabilize the structure of the crystal.

Auszug

Die Kristallstruktur von $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$ wurde mit Röntgenmethoden bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,890(5) \text{ \AA}$, $b = 7,241(4) \text{ \AA}$, $c = 24,157(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98,35(5)^\circ$. In der Elementarzelle sind 8 Formeleinheiten $MeSO_4 \cdot 6H_2O$ vorhanden. Die Struktur ist der des Minerals Hexahydrat, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ isotyp. Die Metallatome V und Ni besetzen statistisch die entsprechenden Punktlagen, wobei $x = 0,25$ ist. Abwechselnde Schichten von $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaedern und $[SO_4]^{2-}$ -Tetraedern, die der ab -Ebene parallel angeordnet sind, bilden das Bauprinzip der Kristallstruktur. Starke H-Brückenbindungen vor allem in der ab -Ebene wirken zusätzlich strukturstabilisierend.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Kristallechemie des Vanadins wurde ein Produkt synthetisiert, das nach qualitativen chemischen und röntgenspektroskopischen Analysen die Metallatome V und Ni sowie die SO_4 -Gruppe als chemische Baueinheiten enthält. Erste

röntgenographische Bestimmungen ergaben Gitterwerte, die eine Zugehörigkeit dieser Verbindung zu der Hexahydrat-Reihe wahrscheinlich machten.

Neben dem Hexahydrat selbst, $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gehören zu dieser Gruppe die Mineralien Bianchit, $(\text{Zn,Fe})[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Moorhouseit, $(\text{Co, Ni, Mn})[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nickelhexahydrat, $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und Ferrohexahydrat, $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sowie die synthetischen Produkte $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹. Ein $\text{V}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist unseres Wissens nicht bekannt.

Kristallstrukturuntersuchungen liegen bisher nur über Hexahydrat² und eine weniger detaillierte Arbeit³ über das synthetische $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor.

Die vorliegende Arbeit wurde in Angriff genommen, um Klarheit darüber zu erhalten, ob die synthetisierte Verbindung zur Hexahydrat-Gruppe gehört. Mit Rücksicht auf zwei verschiedene Metallkationen war weiterhin von Interesse die Beantwortung der Frage nach der Strukturformulierung als $\text{V}[\text{SO}_4] \cdot \text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wie dies aus den Tuttsonschen Salzen bekannt ist, oder als $(\text{V}_{1-x}, \text{Ni}_x)[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Für den Fall, daß die zweite Annahme zutrifft, galt es aufzuklären, inwieweit die beiden Metallatome verschiedene Punktlagen der realisierten Raumgruppe besetzen oder statistisch über diese verteilt sind. Das Auffinden von Wasserstoffatomen in der Kristallstruktur, insbesondere aber die Bildung von kristallechemisch relevanten H-Brückenbindungen, waren die weiteren Zielsetzungen dieser Arbeit.

Experimentelle Ergebnisse

Umsetzen von heißer Schwefelsäure mit elementarem Nickel und V_2O_5 (beide von Merck) lieferte uns eine grünlichblaue Lösung, aus der sich nach einigen Tagen farblose bis grünlichblaue Kristalle abschieden. Bei Entnahme aus der Lösung zerfielen diese in wenigen Sekunden zu einer pulverigen Masse. Die anfängliche Vermutung, daß es sich hier um ein Produkt mit Kristallwasser handelte, wurde durch spätere Ergebnisse bestätigt.

¹ H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen, 5. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft 1970, S. 282.

² A. ZALKIN, H. RUBEN and D. H. TEMPLETON, The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. Acta Crystallogr. **17** (1964) 235—240.

³ A. ZALKIN, H. RUBEN and D. H. TEMPLETON, The crystal structure of cobalt sulfate hexahydrate. Acta Crystallogr. **15** (1962) 1219—1224.

Tabelle 1. Gitterkonstanten des (V_{1-x}, Ni_x)SO₄ · 6H₂O und einiger Verbindungen der Hexahydrat-Reihe

Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzten Dezimalstellen

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>β</i>
(V _{1-x} , Ni _x)SO ₄ · 6H ₂ O	9,890 (5) Å	7,241 (4) Å	24,157 (8) Å	98,35 (5)°
MgSO ₄ · 6H ₂ O	10,110 (5)	7,212 (4)	24,410 (10)	98,30 (5)
CoSO ₄ · 6H ₂ O	10,032 (4)	7,233 (3)	24,261 (10)	98,37 (3)
NiSO ₄ · 6H ₂ O	9,84	7,17	24,00	97,5

Nach Versuchen mit einigen organischen Lösungsmitteln gelang es uns, die Kristalle gegen Dehydratation zu sichern. Spült man nämlich das Kristallmaterial vor der Entnahme aus der Mutterlauge mit gewöhnlichem Äther, so bildet sich um den Kristallkörper eine dünne wasser- und luftundurchlässige Schicht, die einen vorzüglichen Schutz gegen Wasserverlust darstellt. Die Kristalle bleiben für Monate in einwandfreiem Zustand. Diese Methode ist für die Röntgenographie besonders gut geeignet, da die notwendigen Intensitätskorrekturen bei Verwendung von Glaskapillaren gänzlich wegfallen.

Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK α -Strahlung, Ni-Filter) bestimmten wir zunächst die vorläufigen Gitterkonstanten. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung sowie die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe eines automatischen Zweikreisdiffraktometers nach dem Weissenberg-Prinzip⁴. Mit den in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten berechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu $V = 1730,0 \text{ \AA}^3$. Die beobachtete Auslöschung der Reflexe hkl mit $h + k = 2n + 1$, $h0l$ mit $h = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ ist charakteristisch für die Raumgruppe $C2/c$. Unter der Annahme einer Strukturverwandtschaft zum Hexahydrat und aus den ermittelten Gitterdimensionen folgt $Z = 8$ Formeleinheiten MeSO₄ · 6H₂O in der Elementarzelle.

Zur Messung der Röntgenintensitäten diente ein Kristall ([010] als Drehrichtung) von etwa 0,15 mm Durchmesser und 0,5 mm Länge. Gemessen wurden 2890 Reflexintensitäten (ω -scan, Weissenberg-Prinzip, gebogener Graphit-Monochromator) unter Verwendung von CuK α_1 -Strahlung. Im Bereich der Meßanordnung gelangte nur eine Halbkugel des reziproken Gitters bis zu $(\sin \theta)/\lambda = 0,56$ ($2\theta \leq 120^\circ$) zur Messung. Die Umrechnung der Intensitäten in Strukturfaktoren (Untergrund-, Polarisations- und Lorenz-Korrekturen) erfolgte unmit-

⁴ Eigenentwicklung des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg.

telbar nach jedem Reflex durch den Rechner Zuse Z 25 und ein entsprechendes Rechenprogramm. Durch Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe reduzierte sich der ursprüngliche Datensatz auf 1445 unabhängige Strukturamplituden, davon 130 unbeobachtete.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für die verwendete $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung $10,95 \text{ cm}^{-1}$; $\mu \cdot R$ ist für den gemessenen Kristall kleiner als 0,16. Es wurde daher auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Bei Annahme einer Strukturverwandtschaft zum Hexahydrat wurde die Strukturverfeinerung unter Verwendung von Atomparametern² des $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ begonnen. Herangezogen wurde die Methode der kleinsten Quadrate, wobei modifizierte und an den Rechner Telefunken TR 4 angepaßte Programme⁵ benutzt wurden. Die verwendeten Streufaktoren waren am Anfang diejenigen von HANSON, HERMAN, LEA und SKILLMAN⁶ für neutrale Atome. Die Wasserstoffatome wurden zunächst nicht berücksichtigt. Mit isotropen Temperaturfaktoren für alle anderen Atome sowie einer statistischen Besetzung der Punktlagen 4*a* und 4*e* der Raumgruppe $C2/c$ durch Vanadium und Nickel erreichten wir einen R -Wert von 9% ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Die Zugehörigkeit der vorliegenden Struktur zu der Hexahydrat-Gruppe war damit bestätigt. Vergleichsrechnungen mit unterschiedlicher Besetzung der beiden Punktlagen 4*a* und 4*e*, jeweils mit V bzw. Ni, ergaben schlechtere Werte ($R \sim 11\%$). Es wurde anschließend der Versuch unternommen das V:Ni-Verhältnis einer statistischen Besetzung zu ermitteln. Mit zunehmendem V-Gehalt wird die Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten besser, wie dies aus der Tab. 2 zu entnehmen ist. Es ergeben sich demnach die günstigsten Werte, wenn im Mittel 3–4 mal soviel Vanadium- wie Nickelatome in der Struktur vorkommen.

Ausgehend von einer 1:1 Kationenmischung wurden in einer weiteren Rechnung die Multiplizitäten der mit V/Ni besetzten Punktlagen variiert. Für beide Positionen ergaben sich die Werte 0,471 bzw. 0,470 an Stelle der von der Raumgruppe geforderten 0,500. Dies entspricht einem mittleren Atom, das um ca. 6% „leichter“ ist als das arithmetische Mittel (25,5) der Elektronenzahlen von Vanadium (23,0) und Nickel (28,0). Bei einer Mischung V:Ni = 4:1 erhält man ein mittleres

⁵ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory Report TM-305 (1962).

⁶ H. P. HANSON, F. HERMAN, J. D. LEA and S. SKILLMAN, HFS atomic scattering factors. Acta Crystallogr. 17 (1964) 1040–1044.

Tabelle 2
Ergebnisse der Strukturverfeinerung in Abhängigkeit vom V:Ni-Verhältnis

V:Ni	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1
\bar{B}_{Me}	2,42	2,30	2,14	2,09	2,08 Å ²
\bar{B}_O	2,73	2,89	3,05	3,14	3,14 Å ²
$\sum w \cdot (F_o - F_c)^2$	900	852	827	822	821
$[\sum w \cdot (F_o - F_c)^2 / (n - m)]^{1/2}$	0,803	0,781	0,770	0,767	0,767
R	9,4	9,1	9,0	9,0	9,0%

Atom mit der Elektronenzahl 24,0. Die Differenz von 1,5 Elektronen gegenüber einer (1:1)-Mischung entspricht aber dem Betrag, der sich rechnerisch als 6% von 25,5 ergibt. Die von uns gemachte Annahme, daß die beiden unabhängigen Positionen der Raumgruppe statistisch besetzt sind, wobei das V:Ni-Verhältnis 4:1 beträgt, erscheint uns daher hinreichend belegt. Dieser Befund wurde in den weiteren Rechnungen entsprechend berücksichtigt.

Der Vergleich von H-Koordinaten des Hexahydrits mit den Positionen der Restelektronenmaxima einer Differenz-Fourier-Synthese, die mit den Parametern der Me-, S- und O-Atome (isotrope Temperaturfaktoren) berechnet worden war, zeigte mit zwei Ausnahmen gute Übereinstimmung. Die Wasserstoffatome H(6) und H(10) des Mg[SO₄] · 6H₂O² waren in der berechneten Fourier-Synthese nicht lokalisierbar. Unter Berücksichtigung des für eine H-Brückenbindung typischen O—O-Abstandes (< 3,2 Å) resultieren für die Lagen der beiden H-Atome mehrere Möglichkeiten. Least-squares-Rechnungen mit diesen verschiedenen H-Positionen brachten keine Klarheit über die tatsächlichen Ortslagen. Erfolgreicher war dagegen die empirische Berechnung der Bindungswerten nach DONNAY und ALLMANN⁷. Die Valenzsumme $\sum cv$ ist in der Größenordnung von 2 für die Sauerstoffionen und Null im Fall der Wassersauerstoffatome. Die von uns berechneten $\sum cv$ -Werte betragen in der Atomreihenfolge der Tab. 3: O(1) = 2,00, O(2) = 1,97, O(3) = 1,84, O(4) = 1,99, O(5) = -0,06, O(6) = 0,00, O(7) = 0,18, O(8) = -0,08, O(9) = 0,14 und O(10) = -0,01. Der Ladungsunterschluß von O(3) der Sulfatgruppe kann nur über die H-Brücken der Wassermoleküle O(7) oder O(9) ausgeglichen werden. Die Nachbarschaftsverhältnisse eliminieren O(9), so daß nur zwischen O(7) und O(3) eine H-Brückenbindung zustande kommen kann (O ··· O = 2,980 Å, vgl. Tab. 7). Durch dieselbe Überlegung ergibt sich als alleinige Möglichkeit der Ladungskompensation

⁷ G. DONNAY and R. ALLMANN, How to recognize O²⁻, OH⁻ and H₂O in crystal structures determined by x-rays. Amer. Mineral. **55** (1970) 1003—1015.

Tabelle 3

Mit Gewichten multiplizierte beobachtete und berechnete Strukturfaktoren in Abhängigkeit von der Intensität und vom Wellenvektor.

$$[\sum w \cdot (F_o - F_c)^2 (N - M)]^{1/2} = 0,831. \quad (N: \text{Anzahl der Reflexe}, M: \text{Anzahl der Parameter})$$

$\langle w \cdot (F_o - F_c)^2 \rangle$	$\langle F_o \rangle$	$\langle F_c \rangle$	$\Sigma (F_o - F_c)$	N	$\langle F_o - F_c \rangle$	R
0,04	0,89	2,25	30,59	173	1,77	0,20
0,19	5,98	5,52	174,56	202	0,86	0,14
0,19	9,56	9,31	171,41	201	0,85	0,09
0,98	13,52	13,50	136,64	189	0,72	0,05
0,98	17,89	17,91	160,59	181	0,89	0,05
0,92	23,80	23,89	192,01	161	1,19	0,05
0,75	32,83	32,59	233,25	160	1,45	0,04
1,12	52,14	51,58	437,42	152	2,88	0,06
0,40	98,46	98,63	81,22	26	3,12	0,03

$\langle w \cdot (F_o - F_c)^2 \rangle$	$\langle (\sin \theta) / \lambda \rangle$	$\langle F_o \rangle$	$\langle F_c \rangle$	$\Sigma (F_o - F_c)$	N	$\langle F_o - F_c \rangle$	R
1,20	0,21	40,40	40,35	360,51	151	2,39	0,06
0,74	0,32	29,45	29,35	237,86	154	1,55	0,05
0,69	0,38	23,54	23,22	182,07	153	1,19	0,05
0,88	0,42	20,43	20,23	218,46	154	1,41	0,07
0,37	0,46	16,00	16,00	119,76	156	0,77	0,05
0,41	0,49	14,70	14,55	126,79	164	0,78	0,05
0,38	0,52	14,71	14,77	116,61	160	0,73	0,05
0,48	0,55	12,05	12,11	121,18	156	0,78	0,06
0,50	0,58	11,56	11,90	109,19	153	0,71	0,06
0,46	0,59	8,02	8,71	25,26	44	0,48	0,07

zwischen O(8) und O(9) der Wassermoleküle, der mit 2,965 Å Abstand zwei unmittelbar benachbarten H₂O-Oktaedern angehören. Die auf diese Weise wahrscheinlich gemachten H-Brückenbindungen O(3) ··· O(7) und O(8) ··· O(9) entsprechen den in der Fourier-Synthese nicht gefundenen Wasserstoffatomen H(6) und H(10). Sie sind in Fig. 2 als kleine offene Kreise dargestellt.

Die Strukturverfeinerung wurde fortgesetzt mit den neuen Streukurven von HANSON und POHLER⁸ für geladene Atome (V⁺⁺, Ni⁺⁺

Tabelle 4
Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter von (V_{1-x}, Ni_x)SO₄ · 6H₂O
Die Form des Temperaturfaktors ist $\exp -B (\sin^2 \theta) / \lambda^2$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Me(1)	0,0000	0,0000	0,0000	2,23 (6) Å ²
Me(2)	0,0000	0,9520 (3)	0,2500	1,84 (5)
S	0,8714 (2)	0,4532 (3)	0,1242 (1)	1,76 (14)
O(1)	0,7744 (6)	0,5999 (10)	0,1334 (2)	2,9 (5)
O(2)	0,9825 (8)	0,4512 (10)	0,1707 (3)	3,8 (4)
O(3)	0,9232 (7)	0,4913 (10)	0,0707 (3)	3,6 (8)
O(4)	0,8029 (7)	0,2723 (10)	0,1187 (3)	3,0 (4)
O(5)	0,5923 (6)	0,7223 (9)	0,0432 (3)	2,8 (4)
O(6)	0,5294 (7)	0,3398 (10)	0,0701 (3)	3,4 (3)
O(7)	0,3109 (7)	0,5627 (12)	0,0203 (3)	4,0 (9)
O(8)	0,3833 (6)	0,6540 (8)	0,2813 (2)	2,2 (2)
O(9)	0,3848 (6)	0,2566 (9)	0,2826 (3)	2,7 (3)
O(10)	0,3565 (7)	0,4535 (9)	0,1796 (3)	2,9 (6)
H(1)	0,654 (11)	0,675 (18)	0,076 (5)	4,1
H(2)	0,532 (15)	0,846 (24)	0,045 (6)	8,1
H(3)	0,506 (11)	0,197 (17)	0,066 (4)	3,6
H(4)	0,635 (16)	0,300 (26)	0,089 (7)	10,9
H(5)	0,315 (13)	0,653 (19)	0,059 (6)	5,9
H(6)	0,242	0,582	-0,014	
H(7)	0,350 (14)	0,615 (21)	0,307 (5)	6,7
H(8)	0,446 (13)	0,767 (19)	0,296 (5)	5,2
H(9)	0,421 (14)	0,167 (21)	0,300 (6)	7,1
H(10)	0,311	0,180	0,264	
H(11)	0,350 (15)	0,343 (22)	0,168 (6)	7,7
H(12)	0,332 (12)	0,659 (17)	0,155 (5)	4,0

⁸ H. P. HANSON and R. F. POHLER, Hartree-Fock-Slater coherent scattering factors for ions. *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 435.

Tabelle 5. *Anisotrope Temperaturfaktoren für die schweren Atome Me, S und O*
 Die Werte sind mit 10^4 multipliziert und beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Me(1)	58 (2)	101 (4)	10 (1)	1 (2)	-2 (1)	-3 (1)
Me(2)	48 (2)	89 (4)	8 (1)		1 (1)	
S	43 (2)	83 (4)	8 (1)	3 (2)	-1 (1)	1 (1)
O(1)	66 (6)	163 (13)	12 (1)	35 (8)	6 (2)	3 (3)
O(2)	106 (8)	145 (15)	18 (1)	19 (9)	-25 (3)	-4 (4)
O(3)	105 (7)	134 (13)	16 (1)	10 (9)	16 (2)	5 (4)
O(4)	85 (7)	126 (13)	14 (1)	-28 (8)	-2 (2)	5 (3)
O(5)	63 (6)	136 (12)	13 (1)	18 (8)	-5 (2)	-10 (3)
O(6)	90 (7)	146 (14)	16 (1)	-22 (8)	-12 (3)	19 (3)
O(7)	71 (7)	240 (17)	17 (1)	6 (9)	2 (2)	-28 (4)
O(8)	57 (6)	100 (11)	10 (1)	-1 (7)	3 (2)	-2 (3)
O(9)	69 (6)	118 (12)	13 (1)	-10 (7)	4 (2)	6 (3)
O(10)	92 (7)	116 (13)	10 (1)	-4 (7)	-7 (2)	0 (3)

und O⁻), sowie von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON⁹ (H_{bond}) für die Wasserstoffatome. Die Atomstreuwerte von V, Ni und S wurden entsprechend den Angaben von CROMER¹⁰ für anomale Dispersion korrigiert. ($\Delta f'_{\text{Me}} = -0,725e$, $\Delta f''_{\text{Me}} = 1,89e$, $\Delta f'_{\text{S}} = 0,310e$, $\Delta f''_{\text{S}} = 0,58e$). Da der zur Verfügung stehende Rechner von begrenzter Speicherkapazität war, mußte die Strukturverfeinerung von diesem Zeitpunkt an mit einem Programm fortgeführt werden, das nur die Diagonalterme der Koeffizientenmatrix benutzt (Diagonal least squares). Zuerst wurden anisotrope Temperaturfaktoren der Form $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$ für Me, S und O eingeführt. Nach zwei Rechenzyklen unter Einschluß der Wasserstoffatome mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor $B_i = 4,0$, deren Koordinaten jedoch unverändert blieben, erreichten wir $R = 0,059$ ohne die Null-Reflexe. Die letzten Zyklen wurden mit sämtlichen Atomen und anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet (bei isotroper Temperatur-

⁹ R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON and W. T. SIMPSON, Coherent x-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule. *J. Chem. Physics* **42** (1965) 3175–3187.

¹⁰ D. T. CROMER, Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 17–23.

Tabelle 6. (Fortsetzung)

h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c
5	3	10	68	91	7	3	11	155	-154	2	4	8	169	187	6	4	13	60	-50	3	5	3	172	-172	7	5	-7	105	101	4	6	14	85	95					
11	164	-178	12	335	352	9	336	376	14	94	89	4	65	70	-8	93	86	15	0	28																			
12	50	42	13	404	426	10	0	-26	15	68	-58	5	68	56	-9	190	-184	-1	0	-15																			
13	210	-219	14	80	-71	11	147	-144	16	148	152	6	101	99	-10	159	159	-2	136	108																			
14	247	251	15	48	-43	12	275	270	17	236	235	7	401	-435	-11	238	253	-3	108	100																			
15	120	141	16	190	186	13	383	387	18	0	16	8	188	207	-12	173	173	-4	81	70																			
16	212	202	17	0	-12	14	72	66	-1	70	-54	9	633	728	-13	213	-227	-5	327	-294																			
17	331	326	18	153	133	15	329	-321	-2	0	30	10	163	171	-14	112	112	-6	187	168																			
18	76	-73	-1	0	24	16	213	203	-3	53	43	11	69	-58	-15	84	-76	-7	55	54																			
19	164	-160	-2	0	21	17	104	-101	-4	64	47	12	254	266	-16	118	125	-8	50	56																			
20	219	229	-3	329	293	18	258	251	-5	141	-124	13	64	64	-17	68	-71	-9	0	-27																			
21	108	95	-4	294	269	19	72	66	-1	592	-537	-11	87	70	19	98	-103	4	131	138																			
22	113	110	-5	91	-69	20	250	231	-7	501	472	15	174	-172	9	5	0	128	134	-11	249	247																	
23	69	-67	-6	178	172	21	209	194	-8	414	391	16	146	145	1	112	123	-12	54	41																			
24	306	294	-7	141	-130	22	56	37	-9	80	67	17	320	311	2	124	129	-13	240	-239																			
-1	162	163	-8	50	-39	23	180	-175	-10	221	217	18	122	114	3	296	-304	-14	133	122																			
-2	183	197	-9	76	76	-1	592	-537	-10	419	412	-16	165	159	-4	348	323	-5	259	-254																			
-3	124	98	-10	0	15	-2	105	-96	-12	147	152	20	124	118	-1	66	-68	-16	60	59																			
-4	657	606	-11	326	318	-3	610	545	-13	369	-373	-1	98	-91	-2	51	46	-17	62	47																			
-5	920	-885	-12	367	366	-4	327	318	-14	49	-60	-2	427	406	-3	145	145	-18	69	80																			
-6	394	-386	-13	148	-152	-5	131	125	-15	304	289	-3	335	-332	-4	51	57	6	6	68																			
-7	692	675	-14	107	-107	-6	419	412	-16	165	159	-4	348	323	-5	259	-254	1	237	251																			
-8	753	732	-15	52	-37	-7	0	16	-17	0	-35	-5	111	-81	-6	70	70	2	86	98																			
-9	379	-377	-16	107	109	-8	384	392	-18	108	121	-6	273	262	-7	133	135	3	160	-154																			
-10	175	174	-17	168	-178	-9	397	-389	-19	74	-60	-7	437	400	-8	74	79	4	63	55																			
-11	257	-267	-18	125	-129	-10	92	93	-20	75	76	-8	269	260	-9	64	54	5	0	-18																			
-12	131	131	-19	158	171	-11	83	-60	-21	144	-145	-9	269	-260	-10	55	48	6	118	161																			
-13	265	-286	-20	212	231	-12	229	246	-22	58	43	-10	185	180	-11	0	-20	7	63	59																			
-14	0	17	-21	162	-175	-13	87	-86	8	4	0	202	194	-11	242	-261	0	6	1	480	567																		
-15	126	120	-22	52	38	-14	238	251	1	191	178	-12	38	28	2	213	254	9	155	172																			
-16	335	335	-23	0	-19	-15	0	-15	-2	116	118	-13	64	-67	3	63	-73	10	98	102																			
-17	98	83	9	3	0	11	6	184	190	3	84	72	-14	40	35	4	166	168	11	150	-165																		
-18	282	281	-2	170	167	-17	357	-365	4	138	159	-15	341	363	5	166	-191	-1	86	80																			
-19	88	-76	-3	106	-98	-18	159	-154	5	0	-14	-16	214	217	6	39	36	-2	189	182																			
-20	224	213	-4	195	185	-19	208	254	6	154	152	-17	202	-204	7	289	-315	-3	62	60																			
-21	126	-120	-5	321	-300	-20	134	126	7	166	-183	-18	130	149	8	92	-109	-4	138	127																			
-22	0	3	-6	125	-119	-21	0	19	8	228	235	-19	90	92	9	204	219	-5	204	219																			
-23	225	223	-7	143	137	-22	203	190	9	248	257	-20	69	67	10	148	145	-6	178	170																			
-24	171	167	-8	233	218	-23	0	29	10	92	83	-21	239	-231	11	0	13	-7	180	178																			
-25	0	20	-9	0	-26	-24	204	187	11	63	62	-22	0	15	12	255	251	-8	122	108																			
-26	89	84	-10	185	180	-25	229	-218	12	93	95	-23	288	281	13	0	18	-9	88	81																			
5	3	7	269	734	-11	103	100	4	4	0	39	40	13	114	143	14	279	271	-10	108	88																		
2	199	253	-13	198	-201	2	104	76	-2	49	-46	2	147	144	16	63	65	-12	0	26																			
3	140	-135	-14	68	-68	3	509	-492	-3	101	109	3	38	47	17	256	233	-13	240	-236																			
4	304	487	-15	138	148	4	476	467	-4	169	157	4	35	28	18	124	124	-14	88	105																			
5	270	253	-16	91	113	5	377	316	-5	0	-22	5	244	248	19	131	126	-13	108	117																			
6	251	-245	-17	0	-23	6	182	193	-6	120	118	6	48	41	2	6	0	39	36																				
7	802	-830	-18	0	-19	7	71	-65	-7	185	179	7	268	-261	1	128	-122	1	255	251																			
8	503	516	0	88	92	8	187	185	-8	176	163	8	152	154	2	223	219	-1	227	-224																			
9	0	21	1	50	46	9	0	18	-9	229	-222	9	40	39	3	39	-38	-2	155	151																			
10	195	211	2	39	37	10	49	25	-10	3	35	10	182	196	4	5	34	-4	36	34																			
11	201	218	3	199	-201	11	354	-374	-11	0	-13	11	114	115	5	354	359	-4	157	154																			
12	50	-63	4	201	214	12	228	237	-12	120	116	12	171	178	6	206	230	-5	44	40																			
13	66	-62	5	39	-38	13	514	332	-13	43	-26	13	102	108	7	212	-223	-6	190	184																			
14	50	-49	6	159	157	14	102	103	-14	64																													

Tabelle 6. (Fortsetzung)

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c			
17	12	205	210	57	-5	278	-260	37	-11	0	-14	57	1	183	176'	57	6	174	192	57	-3	74	64	57	-8	108	-93
15	149	-144	-6	266	251	-12	101	106	2	180	172	7	289	-311	-4	98	85	-9	173	-181							
-1	110	-93	-7	304	297	-13	0	-26	3	79	-64	8	0	-9	-5	0	8	-10	95	109							
-2	245	232	-8	180	-166	-14	169	174	4	60	-48	-1	200	-196	-6	61	60	-11	55	62							
-3	39	38	-9	209	-210	-15	105	119	5	184	198	-2	276	259	-7	127	112	-12	59	58							
-4	140	150	-10	79	90	57	0	109	85																		

Tabelle 7. Interatomare Abstände, Winkel und ihre Standardabweichungen im (V_{1-x}, Ni_x)SO₄ · 6H₂O

H₂O-Oktaeder um Me(1)

Atome	Abstand	Mittlerer Fehler	Atome	Winkel
Me(1)—O(5)	2,061 Å	0,006 Å	O(5)—Me(1)—O(6)	91,4°
—O(6)	2,040	0,007	—O(6a)	88,6
—O(7)	2,054	0,007	—O(7)	93,4
			—O(7a)	86,7
O(5)—O(6)	2,936	0,009	O(6)—Me(1)—O(7)	87,3
—O(6a)	2,864		—O(7a)	92,8
—O(7)	2,994	0,010		
—O(7a)	2,823		Mittlerer Fehler der Winkel	0,4°
			Mittlerer Winkel	
O(6)—O(7)	2,825	0,010	O—Me—O	90,0°
—O(7a)	2,963			
Mittlerer Abstand M(1)—O	2,051 Å			
Mittlerer Abstand O ··· O	2,900 Å			

H₂O-Oktaeder um Me(2)

Atome	Abstand	Mittlerer Fehler	Atome	Winkel
Me(2)—O(8)	2,074 Å	0,006 Å	O(8)—Me(2)—O(8b)	90,3°
—O(9)	2,046	0,007	—O(9)	88,6
			—O(10)	86,8
—O(10)	2,053	0,007	—O(10b)	92,8
O(8)—O(8b)	2,939	0,008	O(9)—Me(2)—O(9b)	92,5
—O(9)	2,878	0,009	—O(10)	88,1
—O(10)	2,835	0,009	—O(10b)	92,4
—O(10b)	2,987		Mittlerer Fehler des Winkels	0,4°
			Mittlerer Winkel	
O(9)—O(9b)	2,935	0,009	O—Me—O	90,2°
—O(10)	2,849	0,009		
—O(10b)	2,957			
Mittlerer Abstand Me(2)—O	2,357 Å			
Mittlerer Abstand O ··· O	2,914 Å			

Tabelle 7. (Fortsetzung)

Sulfatanion

Atome	Abstand	Mittlerer Fehler	Atome	Winkel
S—O(1)	1,472 Å	0,007 Å	O(1)—S—O(2)	109,1°
—O(2)	1,453	0,008	—O(3)	108,2
—O(3)	1,486	0,007	—O(4)	110,7
—O(4)	1,472	0,007	O(2)—S—O(3)	111,1
O(1)—O(2)	2,383	0,010	—O(4)	110,4
—O(3)	2,396	0,009	O(3)—S—O(4)	107,4
—O(4)	2,421	0,009		
O(2)—O(3)	2,424	0,010		
—O(4)	2,403	0,010		
O(3)—O(4)	2,384	0,010		

Mittlerer Abstand S—O = 1,470 Å
Mittlerer Abstand O ··· O = 2,401 Å

Mittlerer Fehler des Winkels 0,2°
Mittlerer Winkel O—S—O = 109,5°

Wasserstoffbindungen

Atome	Abstand H—O	Abstand O ··· O
O(5)—H(1) ··· O(1)	1,00 Å	2,768 Å
O(5)—H(2) ··· O(3b)	1,09	2,711
O(6)—H(3) ··· O(3b)	1,06	2,734
O(6)—H(4) ··· O(4)	1,12	2,833
O(7)—H(5) ··· O(4b)	1,13	2,834
O(7)—H(6) ··· O(3a)	1,00	2,980
O(8)—H(7) ··· O(1c)	0,80	2,782
O(8)—H(8) ··· O(2d)	1,05	2,700
O(9)—H(9) ··· O(2d)	0,83	2,731
O(9)—H(10) ··· O(8d)	0,97	2,965
O(10)—H(11) ··· O(1b)	0,85	2,864
O(10)—H(12) ··· O(4b)	0,98	2,748

Mittlerer Fehler 0,14 Å
Mittlerer Abstand H—O = 0,99 Å

Mittlerer Fehler 0,009 Å
Mittlerer Abstand O ··· O = 2,804 Å

Atome	Winkel	Atome	Winkel
H(1)—O(5)—H(2)	116°	O(1) ··· O(5) ··· O(3b)	113,0°
H(3)—O(6)—H(4)	88	O(3b) ··· O(6) ··· O(4)	100,6
H(5)—O(7)—H(6)	123	O(3a) ··· O(7) ··· O(4b)	125,2
H(7)—O(8)—H(8)	108	O(1c) ··· O(8) ··· O(3d)	95,0
H(9)—O(9)—H(10)	92	O(2d) ··· O(9) ··· O(8d)	110,7
H(11)—O(10)—H(12)	122	O(1b) ··· O(10) ··· O(4b)	121,4

Mittlerer Winkel 110,9°
Mittlerer Fehler 0,4°

Tabelle 7. (Fortsetzung)

0(n): $x; y; z$	Parameter des Ausgangsatoms
0(na): $\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}$	Symmetriebedingte Positionen der Sauerstoffatome in bezug auf das Ausgangsatom xyz
0(nb): $\frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} + y; z$	
0(nc): $\bar{x}; y; \frac{1}{2} - z$	
0(nd): $\frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + y; \frac{1}{2} - z$	

schwingung für die H-Atome). Die akzeptierte Konvergenz lag bei Parameterverschiebungen kleiner als 0,3 der dazugehörigen Standardabweichungen und einem Zuverlässigkeitsindex $R = 0,056$ ($R = 0,056$ mit Null-Reflexen).

Den Reflexen wurden in den letzten Rechenzyklen nach einem Vorschlag von HUGHES¹¹ die folgenden Gewichte gegeben:

$$\sqrt{1/w} = \sigma(F_o) = 0,065 \cdot |F_o| \text{ für } F_o \geq 12$$

und

$$\sqrt{1/w} = \sigma(F_o) = 2,5 \text{ für } |F_o| < 12.$$

Die Güte dieser Gewichte wird aus der Tab. 3 ersichtlich. Die gefundenen Atomkoordinaten und die Parameter der isotropen Temperaturschwingung sind in Tab. 4 angegeben, die anisotropen in Tab. 5. In Tab. 6 sind beobachtete und berechnete Strukturamplituden gegenübergestellt. Tabelle 7 enthält die mit den Parametern der Tab. 4 gerechneten Abstände und Winkel. Wegen der größeren Unsicherheit der Atomkoordinaten der Wasserstoffatome wurde auf die Angabe von Fehlergrenzen der H—O-Abstände verzichtet.

Diskussion

Charakteristisch für die vorliegende Kristallstruktur ist eine zu (001) parallele Schichtabfolge von [Me(H₂O)₆]²⁺-Oktaedern und [SO₄]²⁻-Tetraedern (Fig. 1). Der Schichtabstand beträgt ca. $c/8$. Die Stabilisierung der Struktur basiert hauptsächlich auf dem elektrostatischen Ausgleich zwischen den positiv geladenen Oktaedern und den negativen Sulfatgruppen, wobei die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen den notwendigen Ladungsausgleich herstellen.

Die H₂O-Oktaeder um die beiden Metallatome sind kaum verzerrt. Wie aus der Tab. 7 zu entnehmen ist, sind die Abstände Me(1)—O = 2,040—2,061 Å (Mittel 2,051 Å) und Me(2)—O = 2,046—2,074 Å

¹¹ E. W. HUGHES, The crystal structure of melamine. J. Amer. Chem. Soc. **63** (1941) 1737—1752.

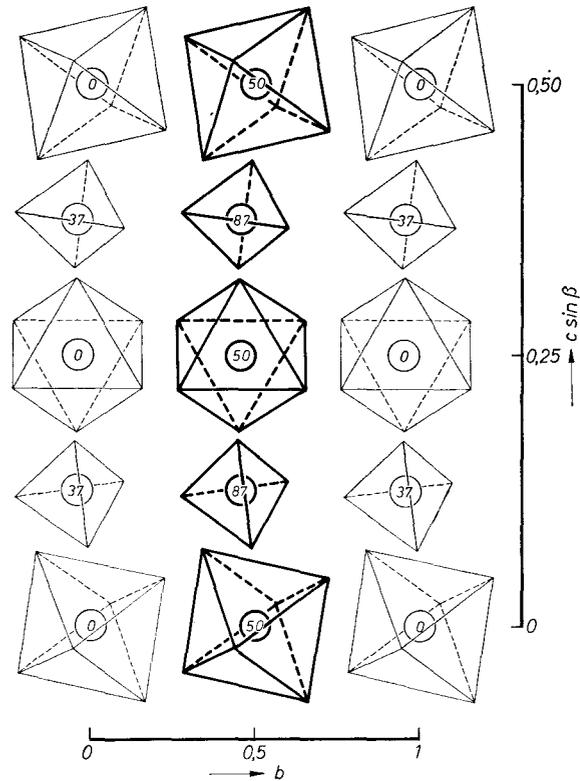


Fig.1. Packung der $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Tetraeder und $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder im Kristall
Die Ziffern in den Kreisen sind die mit 100 multiplizierten Parameter der Me- und S-Atome in der a -Richtung

(Mittel 2,057 Å). Eine stärkere Deformation ist somit nur beim zweiten $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder zu beobachten. Die Abweichungen vom Mittelwert sind jedoch kleiner als der dreifache Wert ($3\sigma = 0,021$ Å) der mittleren Fehler und damit nicht besonders signifikant. Dementsprechend zeigen die Oktaederwinkel nur sehr geringe Variation.

Aus der Summe der bekannten Ionenradien $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40$ Å, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,70$ Å und $r_{\text{V}^{2+}} = 0,79$ Å (SHANNON und PREWITT¹²) berechnet sich V—O zu 2,19 Å bzw. Ni—O zu 2,10 Å. Das gewichtete Mittel für V:Ni = 4:1 beträgt 2,17 Å. Mit Rücksicht auf den ermittelten mittleren Fehler von 0,007 Å ist in der Struktur des $(\text{V}_{1-x}, \text{Ni}_x)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine beträchtliche Verkürzung der Me—O-Abstände (2,051 bzw.

¹² R. D. SHANNON and C. T. PREWITT, Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallogr. B **25** (1969) 925—946.

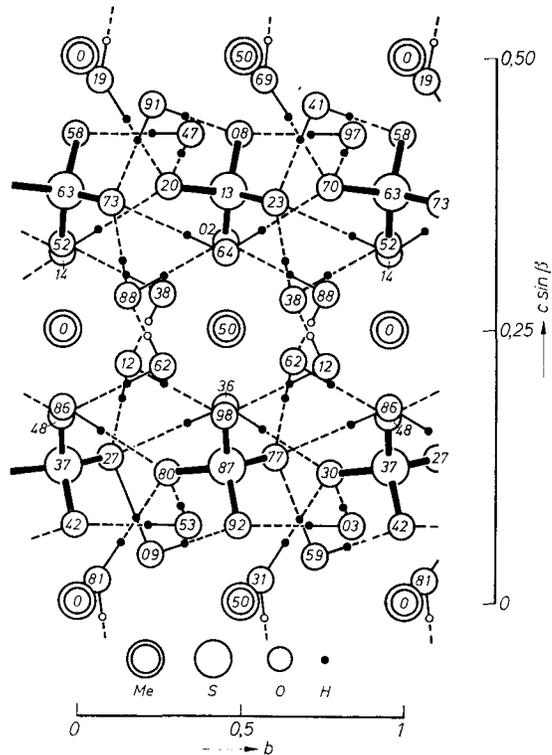


Fig. 2. Wasserstoffbindungen in der Kristallstruktur des $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$ in etwas idealisierter Darstellung ($O-H \cdots O = 180^\circ$). Die x -Parameter der Atome Me, S und O sind mit 100 multipliziert, in den Kreisen als ganze Zahlen angegeben

2,057 Å) festzustellen. Die Konsequenz hieraus kann daher die Annahme einer zusätzlichen, über den elektrostatischen Ladungsausgleich hinausgehenden interatomaren Bindung sein. Zum Vergleich seien einige entsprechende Abstände aus der Literatur genannt: Mg—O = 2,046–2,083 Å im Hexahydrat², Co—O = 2,05–2,14 Å im $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ ³, Ni—O = 2,063 Å im $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ¹³. Die Symmetrie der SO_4 -Gruppe entspricht fast der eines idealen Tetraeders. Die S—O-Abstände bewegen sich in engen Grenzen (1,453–1,486 Å) mit einem Mittelwert von 1,470 Å. Die geringfügige Deformation verursacht die kleinen Unterschiede in den O—O-Abständen und Tetraederwinkeln der Tab. 7. Diese Werte passen sehr gut zu genauen Bestimmungen des

¹³ C. A. BEVERS and H. LIPSON, The crystal structure of nickel sulfate hexahydrate, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Z. Kristallogr. **83** (1932) 123–135.

S—O-Abstandes durch andere Autoren: 1,473 Å im $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ², 1,46 Å im $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³, 1,488 Å im $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴, 1,492 Å im $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,480 Å im $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵. Die Annäherung der Sauerstoffatome aneinander beträgt im Sulfatanion 2,384–2,424 Å (Mittel 2,401 Å) und in den Wasseroktaedern 2,825–2,994 Å (Mittel 2,900 Å) bzw. 2,835–2,987 Å (Mittel 2,914 Å).

Die Fluktuation der H—O-Abstände und -Winkel bewegt sich in einem normalen Rahmen (0,80–1,13 Å bzw. 88–123°). Die arithmetischen Mittelwerte sind 0,99 Å und 108°, wobei die geschätzten Fehler 0,1–0,2 Å bzw. 1–2° betragen. Zuverlässiger sind die berechneten Größen zwischen den beteiligten Sauerstoffatomen, wie dies der Tab.7 zu entnehmen ist (95,0°–125,2°, Mittel $110,9 \pm 0,4^\circ$).

Aus einer Reihe von Neutronenbeugungsuntersuchungen und Messungen der magnetischen Protonenresonanz an Hydraten haben McGRATH und SILVIDI¹⁶ zeigen können, daß das Wassermolekül in Hydraten seine Form kaum ändert. ATOJI und RUNDLE¹⁴ geben für das H_2O -Molekül folgende Größen an: O—H = 0,99 Å, H—O—H = 106°. Die von uns gefundenen Werte lassen sich gut in die obigen Dimensionen einordnen.

Dank

Für die Erlaubnis, die Institutsmittel zu benutzen, ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. HELLNER, für seine Diskussionsbeiträge Herrn Prof. Dr. R. ALLMANN zu Dank verpflichtet. Herrn H. JEPSEN sei an dieser Stelle für seine Unterstützung bei der Durchführung der Messungen wie auch für die Anfertigung eines Teils der Zeichnungen sehr herzlich gedankt.

¹⁴ M. ATOJI and R. E. RUNDLE, Neutron diffraction study of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Physics* **29** (1958) 1306–1311.

¹⁵ W. H. BAUR, Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leonhardit) und $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rozenit). *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 815–826.

¹⁶ J. W. McGRATH and A. A. SILVIDI, Structure of the water molecule in solid hydrated compounds. *J. Chem. Physics* **34** (1961) 322–325.