

Die Kristall- und Molekülstruktur des Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrates

VON H. J. LINDNER UND S. GÖTTLICHER

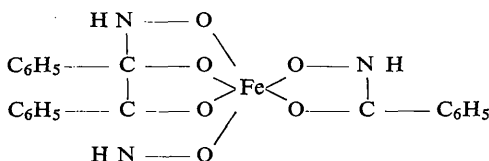
Lehrstuhl für Strukturforchung der Technischen Hochschule Darmstadt, Deutschland

(Eingegangen am 28. März 1968)

The crystal structure of iron(III)-benzhydroxamate trihydrate has been determined by three-dimensional minimum functions and refined by Fourier and least-squares methods. The crystals are monoclinic in space group $P2_1/n$ with $a = 14.03$, $b = 13.17$, $c = 12.94$ Å, $\beta = 90.6^\circ$, with 4 molecules in the unit cell. The iron atom is coordinated octahedrally to six oxygen atoms. The O-Fe-O angles in the chelate rings are 79° . The Fe-O distances are 1.98 and 2.06 Å. In the crystal the iron(III) benzhydroxamate molecules are bonded by hydrogen bonds between the N and O atoms of the hydroxamate groups and the O atoms of the water molecules.

Einleitung

Die Komplexe des dreiwertigen Eisenions mit Hydroxamsäuren sind nach Neilands (1966) wegen ihrer Bedeutung für die analytische Chemie und wegen ihrer Vorkommen als Eisenträgersubstanzen in niederen Organismen bemerkenswert. Für unsere Untersuchung wählten wir das Eisen(III)-benzhydroxamat, das als Trihydrat gut kristallisierbar ist. Der Aufbau der Verbindung entspricht folgender Formel:



Ein dem Eisen(III)-benzhydroxamat ähnlicher Komplex, das Eisen(III)-cupferron, wurde von van der Helm, Merritt, Degeilh & MacGillavry (1965) untersucht. In diesem Komplex sind die Chelatringe eben gebaut und haben einen O-Fe-O-Bindungswinkel von 75° innerhalb eines Chelatringes. Die Fe-O-Bindungslängen sind im Mittel 2,0 Å. Die Struktur des Ferrochrom A-Tetrahydrates, eines natürlichen Eisen-Hydroxamsäurekomplexes, wurde von Zalkin, Forrester & Templeton (1966) aufgeklärt.

Experimentelles

Das Eisen(III)-benzhydroxamat wurde nach Weinland & Baier (1920) aus Eisen(III)-chloridlösung und Natriumbenzhydroxamat hergestellt. Wir erhielten durch Umkristallisieren aus 70-%igem Methanol das beschriebene Produkt, in dem nach unseren Analysen abweichend von den Ergebnissen von Weinland & Baier (1920) statt 1,5 Molekülen drei Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit entfallen. Die Analyseergebnisse und die theoretischen Werte für das Trihydrat der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}FeN_3O_9$ sind 48,89%

(48,67%) Kohlenstoff, 4,79% (4,64%) Wasserstoff, 8,15% (8,15%) Stickstoff, 11,4% (11,44%) Eisen.

Das Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrat kristallisiert in monoklinen rotbraunen flachen Nadeln, die in Wasser schwerlöslich, in Alkohol gut löslich sind. Der frisch gefällte Komplex ist in Benzol und Äther gut löslich. Die Dichte der Kristalle wurde pyknometrisch in Wasser bestimmt.

Die Raumgruppe der Kristalle bestimmten wir durch Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418$ Å). Die Gitterkonstanten wurden aus Aufnahmen einer mit Silizium geeichten Präzessionskamera ermittelt.

Folgende systematische Auslöschungen wurden beobachtet: $h0l$ nur Reflexion bei $h+l=2n$, $0k0$ nur Reflexion bei $k=2n$. Die Raumgruppe des Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrates ist damit eindeutig $P2_1/n$.

Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Kristalldaten

Gitterkonstanten:	$a = 14,03 \pm 0,02$ Å	$\beta = 90,6 \pm 0,1^\circ$
	$b = 13,17 \pm 0,01$	
	$c = 12,94 \pm 0,01$	
$V_{\text{Elementarzelle}} = 2331$ Å ³		$Z = 4$
$\rho_{\text{exp}} = 1,47 \pm 0,02$ g.cm ⁻³		
$\rho_{\text{rönt}} = 1,47$ g.cm ⁻³		

Die Intensitätsmessungen führten wir mit einem automatischen Stoe-Güttiger Weissenbergdiffraktometer mit nickelgefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung aus. Für die Messungen benutzten wir einen nadelförmigen Kristall von 1,5 mm Länge mit fast rechteckigem Querschnitt mit Kantenlängen von 0,09 und 0,04 mm. Insgesamt wurden 1895 symmetrieunabhängige Reflexe $h0l$ bis $h5l$ im 2θ -Bereich 0° bis 120° gemessen, von denen 217 innerhalb der Messgenauigkeit Null waren. Die Intensitäten der Reflexe 020, 040, 011 und 110 wurden aus Präzessionsaufnahmen durch Photometrieren abgeleitet. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert und eine Absorptionskorrektur für prismatische Kristalle durchgeführt.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten wir die Position des Eisenatoms bestimmen. Durch Anwendung der Schweratommethode gelang es uns nicht, aus dreidimensionalen Fouriersynthesen ein vollständiges Strukturmodell zu finden. Einer der drei Liganden und die Kristallwassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden.

Ein Modell der gesamten Struktur wurde aus der dreidimensionalen Minimumfunktion (Buerger, 1959) erhalten. Im Fall des Eisen(III)-benzhydroxamates hat die Pattersonfunktion ihre Maxima in den Endpunkten der Fe-Fe Vektoren, der Fe-C Vektoren und C-C Vektoren. Da die C-C Vektoren gegenüber den Fe-C Vektoren sehr kleine Gewichte haben, entsteht die Pattersonfunktion im wesentlichen durch Überlagerung der Abbildungen aller Strukturen, die man von den vier Eisenatomen aus sieht. Durch Abtasten des Pattersonraumes mit dem Viereck aus den Fe-Fe Vektoren wurde die Minimumfunktion berechnet, die zu einem vollständigen Modell der Struktur führte.

Die Verbesserung des gefundenen Strukturmodells erfolgte durch Berechnung dreidimensionaler Fouriersynthesen und Differenzfouriersynthesen. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* entnommen. Die Atomformfaktoren des Eisens wurden nach Cromer (1965) auf anomale Dispersion korrigiert. Das aus der Minimumfunktion entwickelte Modell lieferte einen *R*-Faktor $R = \sum | |F_{hkl}|_{\text{exp}} - |F_{hkl}|_{\text{ber}} | / \sum |F_{hkl}|_{\text{exp}}$ von 0,37. Durch dreidimensionale Differenzfouriersynthesen konnte das Modell bis $R = 0,22$ ohne Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe verbessert werden.

Die weitere Verfeinerung wurde durch LSQ-Rechnungen mit dem Programm *ORFLS* von Busing, Martin & Levy durchgeführt, wobei zunächst alle Reflexe mit gleichem Gewicht berücksichtigt wurden. Die Größe $\sqrt{\sum w(|F_{hkl}|_{\text{exp}} - |F_{hkl}|_{\text{ber}})^2}$ wurde zu einem Minimum gemacht. Der Temperaturfaktor eines Kristallwassermoleküls $W(2)$ und sein Bild in der Differenzfouriersynthese zeigen, dass es nicht in einer bestimmten Punktlage sitzt, sondern in einem Bereich des Kristallraums statistisch verteilt liegt. Um diese statistische Verteilung berücksichtigen zu können, teilten wir das Sauerstoffatom in zwei gleiche Anteile auf, die wir getrennt variierten. Die Positionen der beiden Anteile wurden so bestimmt, dass sie um 0,7 Å voneinander entfernt lagen. Durch Variation der Lageparameter und der isotropen Temperaturfaktoren erreichten wir einen *R*-Faktor von 0,14 ohne Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe. Bei dem weiteren Refinement führten wir folgende Fehlerfunktion σ ein: Für $|F_{hkl}|_{\text{exp}} < 6$, $\sigma = 6$; für $6 < |F_{hkl}|_{\text{exp}} < 24$, $\sigma = 6/|F_{hkl}|_{\text{exp}}$; für $24 < |F_{hkl}|_{\text{exp}}$, $\sigma = 1,5$. Allen Reflexen mit $|F_{hkl}|_{\text{exp}}$ unter 4,2 gaben wir den Wert $F_{hkl} = 4,2$. Wir rechneten mit anisotropen Temperaturfaktoren und erreichten einen gewogenen *R*-Faktor von 0,07.

$$(R_{\text{gew.}} = \sqrt{\sum w(|F_{hkl}|_{\text{exp}} - |F_{hkl}|_{\text{ber}})^2} / \sqrt{\sum w |F_{hkl}|_{\text{exp}}^2})$$

Der ungewogene *R*-Faktor war 0,12.

Die mit dem verfeinerten Parametersatz berechnete Fouriersynthese zeigt weitgehende Übereinstimmung mit der Minimumfunktion.

Die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die Lageparameter der Atome und die anisotropen Temperaturfaktoren sind mit ihren Standardabweichungen in Tabelle 3 aufgeführt.

Beschreibung und Diskussion der gefundenen Struktur

Die Lage von zwei Molekülen des Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrates in der Elementarzelle sind in der *xz*-Projektion in Fig. 1 dargestellt. Die bezeichneten Atome haben die in Tabelle 3 angegebenen Lagen.

Aus den Lageparametern der Atome berechneten wir die Bindungslängen und -winkel. Aus den Fehlern der Gitterkonstanten und den Standardabweichungen der Parameter wurden die angegebenen Fehler der Bindungslängen und -winkel ermittelt. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 4 angegeben.

Die Betrachtung der Fig. 1 legt die Vermutung nahe, dass die Eisen-Hydroxamatringe eben gebaut sind. Daher wurden neben den Ebenengleichungen der Benzolringe auch die der Chelatringe berechnet. Die Numerierung der Ringe stimmt mit der der Liganden überein. Die Ergebnisse dieser Rechnungen, die Ebenengleichungen und die Abweichungen der Atomlagen von den Ebenen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Alle Ringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben gebaut.

Die Winkel zwischen den Ebenen der Chelat- und Benzolringe zeigt Tabelle 6. Im unverzerrten Oktaeder sollten die drei Chelatringe aufeinander senkrecht stehen. Die gefundenen Winkel weichen um etwa 20° von diesem erwarteten Wert ab. Die Benzolringe sind sehr unterschiedlich gegen die Chelatringe verdreht. (Vgl. die unterstrichenen Winkel in Tabelle 6.) Für einen Komplex des Typs $Z(ab)_3$ mit unsymmetrischen zweizähligen Liganden sind zwei isomere Formen möglich (*cis*- und *trans*-Form). Das Molekül des Eisen(III)-benzhydroxamates ist in *cis*-Form aufgebaut. Das Ferrochrom A-Tetrahydrat nach Zalkin *et al.* (1966) kristallisiert ebenfalls in *cis*-Form, während das Eisen(III)-cupferron nach Van der Helm *et al.* (1965) im Kristallgitter in *trans*-Form vorliegt. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegt ein Molekül des Eisen(III)-benzhydroxamates. Der Kristall ist demnach aus Molekülen der *cis*-Form aufgebaut. Da alle Atompositionen eines Moleküls unabhängig voneinander sind, scheinen die in allen drei Liganden eines Moleküls auftretenden Abweichungen der Bindungslängen relevant zu sein. Das hervorstechendste Merkmal des Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrates sind die deutlich verschiedenen Fe-O-Abstände von 1,98 bzw. 2,06 Å, eine Erscheinung, die auch beim Ferrochrom

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturparameter

H	K	L	FBE0B	FBER	H	K	L	FBE0B	FBER	H	K	L	FBE0B	FBER	H	K	L	FBE0B	FBER
2	0	0	-122.8	-132.5	13	-9	7	-6.7	-7.7	8	-5	4	-73.8	-73.4	4	1	3	-58.8	-65.3
4	-9	0	31.2	29.5	6	-1	8	15.4	6.4	1	0	10	32.1	32.0	5	1	1	-20.8	-29.1
6	-0	0	52.4	49.0	2	-9	8	-34.0	-32.2	-12	-0	4	-13.7	-11.3	6	1	3	52.4	47.5
8	-0	0	-37.8	-34.9	4	-0	8	18.1	14.4	-14	-0	4	-0.0	-5.2	7	1	0	54.9	53.4
13	-0	3	71.7	70.8	8	-0	8	-28.5	-27.2	-1	-0	5	63.8	64.5	9	1	0	-31.5	-29.4
12	-0	0	-24.7	-24.7	10	-3	8	26.2	24.8	-3	-0	5	8.4	1.4	8	1	0	-14.1	-11.3
14	-0	0	1.7	1.7	1	1	9	-15.7	-8.4	4	-0	5	-6.0	-6.4	1	0	1	23.6	23.2
1	-0	1	-141.2	-198.0	3	-3	9	34.2	33.3	-7	-0	5	57.6	58.0	11	1	0	-26.8	-33.5
3	-0	1	63.7	69.4	5	-3	9	-18.5	-12.4	-9	-0	5	-48.7	-48.9	12	1	0	24.7	26.3
5	-0	1	13.7	15.1	7	-0	9	-7.6	-4.7	-11	-0	5	28.6	25.5	13	1	0	14.5	14.1
7	-0	1	-39.3	-33.7	9	-0	9	27.4	28.4	-13	-0	5	9.2	4.7	14	1	0	-18.7	-16.6
9	-0	1	59.5	65.4	1	-0	10	-43.4	-43.2	5	-0	6	79.4	71.9	15	1	0	-29.3	-9.5
11	-0	1	-28.8	-25.2	2	-1	13	34.5	35.4	-4	-0	6	11.6	7.3	1	1	1	25.5	16.9
13	-0	1	0.3	0.4	4	-0	10	-36.1	-37.3	-5	-0	6	-12.8	-14.9	1	1	1	49.9	58.6
15	-0	1	4.6	6.7	6	-0	10	20.8	22.7	-8	-0	6	13.7	14.5	2	1	1	115.9	118.3
0	-3	2	-64.4	-66.9	8	-0	10	25.9	25.8	-13	-0	6	-34.5	-33.6	3	1	1	-178.5	-185.8
2	-3	2	82.8	81.4	10	-0	10	-16.6	-15.7	-12	-0	6	21.6	22.6	4	1	1	-53.1	-52.4
4	-2	2	-72.2	-69.7	1	-0	11	4.9	6.2	-14	-0	6	-1.8	-12.3	5	1	1	66.8	69.6
6	-2	2	-81.8	-79.2	3	-0	11	-12.8	-11.5	-1	-0	7	-35.2	-34.4	6	1	1	47.8	46.0
8	-2	2	48.8	46.1	5	-0	11	4.9	12.1	-3	-0	7	99.9	97.8	7	1	1	-18.9	-19.8
10	-2	2	-37.5	-38.1	7	-0	11	30.8	32.0	-5	-0	7	-13.7	-7.2	8	1	1	-49.9	-49.5
12	-2	2	-8.6	-8.9	9	-0	11	-23.0	-22.3	-7	-0	7	-22.5	-24.3	9	1	1	-15.3	-15.0
14	-2	2	-0.0	-4.7	0	-0	12	19.3	22.2	-9	-0	7	25.1	22.1	13	1	1	3.9	2.4
1	-0	3	55.6	52.1	2	-0	12	-24.5	-23.6	-11	-0	7	-2.9	-9.9	11	1	1	13.1	14.4
3	-0	3	-22.9	-26.0	4	-3	12	14.5	13.7	-13	-0	7	12.6	12.4	42	1	1	21.3	23.0
5	-0	3	5.2	6.4	6	-0	12	12.1	13.2	-2	-0	8	-8.5	-8.5	13	1	1	-11.8	-13.2
7	-0	3	86.8	85.7	8	-0	12	-23.9	-24.8	-4	-0	8	58.7	52.8	14	1	1	-8.0	-13.3
9	-0	3	-59.5	-62.4	1	-0	13	-8.5	-9.1	-6	-0	8	15.3	9.6	15	1	1	13.9	11.2
11	-0	3	20.8	18.2	3	-0	13	34.1	33.6	-8	-0	8	-19.2	-13.8	0	1	2	-17.6	-14.1
13	-0	3	-8.8	-6.5	5	-0	13	-15.0	-12.9	-10	-0	8	28.2	31.3	1	1	2	3.3	2.1
15	-0	3	2.3	3.4	7	-0	13	-18.8	-22.9	-12	-0	8	13.3	5.5	2	1	2	179.1	108.3
0	-4	4	-32.9	-23.5	9	-0	14	-13.9	-6.3	-1	-0	9	24.4	24.1	3	1	2	-55.1	-54.5
2	-4	4	-112.8	-108.7	2	-0	14	13.3	16.1	-3	-0	9	-3.0	-9.6	4	1	2	131.1	96.4
4	-4	4	-31.2	-30.6	4	-0	14	-17.1	-14.4	-5	-0	9	4.7	-18.6	5	1	2	16.6	89.1
6	-4	4	-40.3	-39.0	-1	-0	1	135.7	184.9	-7	-0	9	-2.7	-4.4	6	1	2	-88.9	-87.9
8	-4	4	-81.9	-76.8	-3	-0	1	41.2	39.4	-9	-0	9	-30.4	-31.8	7	1	2	-72.1	-74.3
10	-4	4	45.6	45.4	-5	-0	1	-37.6	-39.5	-11	-0	9	12.2	11.7	8	1	2	4.1	4.7
12	-4	4	-32.2	-34.5	-7	-0	1	21.5	21.9	-2	-0	10	14.5	2.6	9	1	2	16.0	18.8
14	-4	4	-0.0	-1.0	-9	-0	1	-51.9	-52.8	-4	-0	10	-10.0	-13.5	10	1	2	7.8	13.6
1	-0	5	-46.2	-45.8	-11	-0	1	20.8	-20.0	-6	-0	10	-0.0	-7.2	11	1	2	-10.0	-9.9
3	-0	5	-6.4	-0.9	-13	-0	1	12.4	11.4	-8	-0	10	29.0	31.0	12	1	2	-16.1	-13.8
5	-0	5	11.1	0.4	-15	-0	1	-18.0	-17.0	-10	-0	10	-24.2	-21.1	13	1	2	-5.4	-4.7
7	-0	5	-22.4	-19.4	-2	-0	2	123.2	122.1	-1	-0	11	-56.8	-55.1	14	1	2	15.7	10.5
9	-0	5	42.3	44.4	-4	-0	2	-5.3	-12.5	-3	-0	11	8.2	7.5	15	1	2	14.7	17.8
11	-0	5	-30.9	-29.8	-6	-0	2	-18.0	18.5	-5	-0	11	-23.9	-21.3	1	1	3	-213.3	-123.4
13	-0	5	28.6	29.9	-8	-0	2	173.1	181.2	-7	-0	11	-14.2	-18.1	1	1	3	19.3	21.8
0	-6	6	-71.4	-72.4	-10	-0	2	-41.1	-38.6	-9	-0	11	18.6	20.6	2	1	3	66.4	63.3
2	-6	6	-16.3	-9.2	-12	-0	2	-0.0	-3.6	-2	-0	12	-17.7	-18.1	3	1	3	-43.9	-42.7
4	-6	6	43.4	39.3	-14	-0	2	9.2	11.5	-4	-0	12	-20.6	-26.3	4	1	3	57.0	65.1
6	-6	6	-23.4	-25.2	-1	-0	3	-238.1	-234.2	-6	-0	12	20.2	20.3	5	1	3	-130.3	-126.6
8	-6	6	25.3	22.1	-3	-0	3	31.8	35.6	-8	-0	12	-19.8	-16.4	6	1	3	15.9	-12.4
10	-6	6	-37.1	-37.5	-5	-0	3	16.3	13.6	-1	-0	13	23.0	20.5	7	1	3	35.8	36.8
12	-6	6	21.5	19.2	-7	-0	3	-76.2	-74.1	-3	-0	13	0.0	9.3	8	1	3	18.7	17.3
14	-6	6	-3.9	-2.6	-9	-0	3	58.3	56.9	-5	-0	13	-22.5	-23.4	9	1	3	-9.8	-13.1
1	-0	7	13.4	9.7	-11	-0	3	-18.7	-18.6	-7	-0	13	26.2	27.1	10	1	3	22.5	22.3
3	-0	7	-42.3	-43.1	-13	-0	3	-19.4	-14.6	-2	-0	14	-4.8	-9.6	11	1	3	-11.1	-7.9
5	-0	7	16.5	14.0	-15	-0	3	0.2	2.5	-4	-0	14	26.7	27.8	12	1	3	14.5	12.4
7	-0	7	4.7	7.6	-2	-0	4	-225.5	-215.1	-1	1	0	4.1	11.7	13	1	3	14.9	12.9
9	-0	7	-50.5	-51.9	-4	-0	4	-12.0	-14.9	2	1	0	115.6	124.3	14	1	3	1.8	9.8
11	-0	7	24.5	24.5	-6	-0	4	67.0	63.5	3	1	0	47.0	53.9	15	1	3	-0.0	-7.3

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, organized into several sections with varying column headers (e.g., H K L, FBE0B, FB0R). The data includes various numerical values and some text-based identifiers.

Tabelle 2 (Fort.)

H K L FBEOR FBER				H K L FBEOR FBER				H K L FBEOR FBER				H K L FBEOR FBER			
3 3 4	29.6	27.2		5 3 8	3.8	8.3		-1 3 1	96.3	131.8		-2 3 5	54.7	53.1	
4 3 4	-117.2	-118.1		6 3 8	43.4	42.9		-2 3 1	18.6	19.0		-3 3 5	-137.3	-138.5	
5 3 4	-7.2	-6.3		7 3 8	9.9	15.3		-3 3 1	-134.7	-124.6		-4 3 5	-18.2	-16.8	
6 3 4	58.3	57.1		8 3 8	-15.4	-11.4		-4 3 1	35.9	34.6		-5 3 5	59.0	58.2	
7 3 4	-33.7	-34.7		9 3 8	-13.7	-12.7		-5 3 1	19.8	15.5		-6 3 5	-5.9	-5.9	
8 3 4	-7.7	-6.4		10 3 8	6.0	4.1		-6 3 1	-26.1	-25.0		-7 3 5	-0.8	-5.1	
9 3 4	9.4	7.9		11 3 8	2.9	7.7		-7 3 1	-41.4	-42.4		-8 3 5	5.8	8.3	
10 3 4	-42.8	-42.6		12 3 8	15.6	19.3		-8 3 1	26.7	22.7		-9 3 5	-15.6	-14.3	
11 3 4	6.2	2.8		1 3 9	-13.7	-11.8		-9 3 1	6.7	12.1		-10 3 5	-13.7	-12.3	
12 3 4	17.8	15.8		2 3 9	-13.6	-15.9		-10 3 1	-20.2	-21.8		-11 3 5	70.1	21.3	
13 3 4	0.0	3.9		3 3 9	16.8	16.5		-11 3 1	33.2	32.1		-12 3 5	19.3	17.5	
14 3 4	-19.5	-20.1		4 3 9	-29.3	-29.6		-12 3 1	-16.8	-15.5		-13 3 5	-12.9	-18.1	
15 3 5	12.5	7.5		5 3 9	-14.4	-13.3		-13 3 1	-22.3	-22.9		-14 3 5	5.6	1.1	
1 3 5	2.7	22.5		6 3 9	29.2	27.4		-14 3 1	-14.9	-15.0		-15 3 5	-23.5	-24.9	
2 3 5	-10.8	-11.5		7 3 9	-25.5	-27.5		-15 3 1	7.2	13.3		-16 3 5	27.3	29.1	
3 3 5	-13.6	-8.2		8 3 9	-26.5	-27.5		-16 3 1	64.7	63.7		-17 3 5	7.4	4.5	
4 3 5	-43.7	-46.9		9 3 9	16.5	13.5		-17 3 1	59.1	61.2		-18 3 5	-78.0	-80.0	
5 3 5	62.7	63.3		10 3 9	2.4	5.4		-18 3 1	-8.8	-4.3		-19 3 5	-12.4	-1.8	
6 3 5	-0.7	-0.2		11 3 9	13.5	13.9		-19 3 1	-13.3	-13.6		-20 3 5	13.6	13.7	
7 3 5	-23.9	-23.2		12 3 9	7.9	5.7		-20 3 1	3.5	3.0		-21 3 5	2.5	1.6	
8 3 5	0.0	2.6		1 3 10	-13.1	-16.4		-21 3 1	25.1	24.5		-22 3 5	15.2	13.5	
9 3 5	8.5	2.8		2 3 10	-15.8	-17.8		-22 3 1	-28.4	-27.6		-23 3 5	-15.9	-16.5	
10 3 5	-22.8	-24.9		3 3 10	-22.2	-21.7		-23 3 1	-15.8	-11.7		-24 3 5	-32.2	-32.1	
11 3 5	29.8	30.3		4 3 10	-0.3	-7.3		-24 3 1	23.1	19.9		-25 3 5	7.7	9.1	
12 3 5	-7.2	-9.8		5 3 10	32.3	28.5		-25 3 1	-12.4	-10.2		-26 3 5	22.8	27.5	
13 3 5	-18.5	-15.7		6 3 10	5.9	4.9		-26 3 1	-14.2	-13.9		-27 3 5	-2.3	-2.2	
14 3 5	37.7	35.9		7 3 10	-17.9	-15.7		-27 3 1	15.1	14.2		-28 3 5	-7.3	-14.8	
15 3 6	-18.8	-16.9		8 3 10	26.4	26.7		-28 3 1	-0.1	-4.6		-29 3 5	-26.1	-27.8	
1 3 6	-32.5	-31.5		9 3 10	11.9	6.8		-29 3 1	-10.7	-12.8		-30 3 5	-0.3	-2.5	
2 3 6	-42.6	-45.1		10 3 10	-0.5	-2.5		-30 3 1	-10.2	-7.8		-31 3 5	95.4	94.8	
3 3 6	23.8	23.3		11 3 10	0.0	3.8		-31 3 1	-55.3	-54.7		-32 3 5	26.6	27.1	
4 3 6	6.1	59.7		12 3 10	-2.3	-3.7		-32 3 1	-15.2	-11.0		-33 3 5	-52.7	-51.2	
5 3 6	30.5	30.6		1 3 11	3.6	2.8		-33 3 1	23.8	23.5		-34 3 5	-32.2	-24.3	
6 3 6	-55.2	-55.3		2 3 11	25.8	23.5		-34 3 1	24.7	22.5		-35 3 5	2.0	1.2	
7 3 6	-24.1	-22.2		3 3 11	-11.1	-7.3		-35 3 1	-70.0	-70.5		-36 3 5	11.5	10.6	
8 3 6	38.2	36.4		4 3 11	-19.3	-17.3		-36 3 1	37.3	30.1		-37 3 5	27.6	30.4	
9 3 6	-15.2	-10.1		5 3 11	-7.6	-11.4		-37 3 1	32.0	29.5		-38 3 5	9.9	11.4	
10 3 6	8.5	16.3		6 3 11	25.7	31.7		-38 3 1	-18.5	-14.9		-39 3 5	-31.7	-26.7	
11 3 6	-19.8	-16.9		7 3 11	10.1	14.9		-39 3 1	-7.5	-8.5		-40 3 5	9.6	2.6	
12 3 6	-26.4	-23.8		8 3 11	-0.0	-3.3		-40 3 1	13.2	11.9		-41 3 5	16.2	21.3	
13 3 6	11.2	6.8		9 3 11	-6.6	-3.4		-41 3 1	-24.0	-26.3		-42 3 5	-16.2	-14.1	
14 3 6	27.2	24.6		10 3 11	3.0	6.7		-42 3 1	-11.3	-12.7		-43 3 5	-65.9	-65.5	
15 3 7	-1.7	-1.2		1 3 12	-5.4	-4.5		-43 3 1	20.5	14.3		-44 3 5	12.1	12.1	
1 3 7	-53.5	-53.3		2 3 12	-15.2	-8.5		-44 3 1	6.3	3.7		-45 3 5	48.8	51.9	
2 3 7	73.8	75.7		3 3 12	-9.3	-6.8		-45 3 1	-7.8	-13.7		-46 3 5	13.1	15.3	
3 3 7	13.8	13.0		4 3 12	-6.5	-6.4		-46 3 1	-21.0	-21.1		-47 3 5	-28.0	-28.4	
4 3 7	-30.4	-29.5		5 3 12	14.6	9.2		-47 3 1	-91.8	-88.0		-48 3 5	-8.0	-7.2	
5 3 7	-0.4	-2.7		6 3 12	-2.7	24.7		-48 3 1	-3.5	-13.7		-49 3 5	-23.1	-24.8	
6 3 7	39.3	37.8		7 3 12	-10.2	-7.3		-49 3 1	99.9	133.7		-50 3 5	-3.8	-8.4	
7 3 7	0.3	1.1		8 3 12	-16.5	-14.4		-50 3 1	-23.0	-25.6		-51 3 5	24.7	23.5	
8 3 7	8.6	6.7		9 3 12	-0.0	-2.4		-51 3 1	-20.2	-18.2		-52 3 5	12.1	8.3	
9 3 7	-22.5	-17.1		10 3 12	0.3	3.3		-52 3 1	7.1	6.9		-53 3 5	-23.8	-26.0	
10 3 7	-3.7	-0.5		11 3 12	7.3	6.4		-53 3 1	18.5	14.9		-54 3 5	57.1	57.1	
11 3 7	-3.0	-0.5		12 3 12	11.7	11.4		-54 3 1	-14.0	-15.0		-55 3 5	0.0	1.2	
12 3 7	20.6	22.9		1 3 13	0.5	2.4		-55 3 1	30.6	29.2		-56 3 5	-45.6	-43.5	
13 3 7	35.3	34.7		2 3 13	11.6	12.8		-56 3 1	19.7	22.0		-57 3 5	5.3	5.0	
14 3 8	-22.8	-20.5		3 3 13	-18.8	-17.0		-57 3 1	-18.9	-24.3		-58 3 5	25.4	25.6	
15 3 8	37.5	37.9		4 3 13	9.5	2.9		-58 3 1	-3.0	-1.3		-59 3 5	13.8	12.8	
1 3 8	36.1	35.3		5 3 13	5.6	11.6		-59 3 1	24.8	26.7		-60 3 5	-13.9	-11.7	
2 3 8	-23.6	-24.9		6 3 13	3.0	4.1		-60 3 1	51.2	48.2		-61 3 5	8.7	4.2	
3 3 8	-10.8	-14.4		7 3 13	25.9	28.0		0 4 5	8.6	5.9		5 4 9	13.1	11.6	
4 3 8	-9.6	-5.9		8 3 13	12.1	13.8		1 4 5	78.4	78.0		6 4 9	3.0	1.3	
5 3 8	27.3	28.6		9 3 13	-8.9	-5.8		2 4 5	38.9	37.1		7 4 9	8.0	3.4	
6 3 8	6.1	8.2		10 3 13	16.5	17.5		3 4 5	-51.2	-53.4		8 4 9	-3.3	-4.4	
7 3 8	-10.6	-9.6		11 3 13	-1.2	1.3		4 4 5	-64.8	-62.2		9 4 9	-8.6	-3.2	
8 3 8	42.0	40.9		12 3 13	-8.9	-6.6		5 4 5	-15.3	-9.8		10 4 9	-9.8	-21.2	
9 3 8	14.6	12.2		13 3 13	36.3	34.9		6 4 5	2.1	7.3		11 4 9	9.1	9.6	
10 3 8	-0.0	-6.1		14 3 13	-24.1	-21.4		7 4 5	17.2	17.0		12 4 9	25.6	27.6	
11 3 8	-0.0	-6.3		15 3 13	-15.9	-16.6		8 4 5	8.0	3.6		13 4 9	-9.9	-8.7	
12 3 8	-13.0	-5.1		16 3 13	16.8	16.8		9 4 5	-16.3	-13.5		14 4 9	-19.9	-19.3	
13 3 8	11.4	2.4		17 3 13	-5.7	-2.9		10 4 5	20.0	16.5		15 4 9	-1.2	-1.2	
14 3 8	-4.3	-2.5		18 3 13	0.3	1.3		11 4 5	13.2	7.2		16 4 9	-7.0	-2.2	
15 3 8	-16.9	-16.5		19 3 13	-6.2	-2.1		12 4 5	-0.0	-6.8		17 4 9	3.0	1.4	
1 3 9	-0.7	-7.4		20 3 13	-14.2	-12.6		13 4 5	-7.5	-2.5		18 4 9	-3.0	-1.1	
2 3 9	-36.9	-39.1		21 3 13	-12.8	-14.6		14 4 5	-0.5	-3.9		19 4 9	7.7	5.1	
3 3 9	-21.6	-20.6		22 3 13	17.1	19.5		15 4 5	33.7	36.2		20 4 9	9.2	3.8	
4 3 9	18.9	18.2		23 3 13	-15.2	-7.2		16 4 5	10.4	10.1		21 4 9	-14.3	-16.5	
5 3 9	-7.3	-3.4		24 3 13	-5.8	-5.3		17 4 5	-45.8	-43.2		22 4 9	15.1	15.7	
6 3 9	-8.3	-13.6		25 3 13	-14.5	-15.3		18 4 5	-33.6	-32.4		23 4 9	-3.9	-2.1	
7 3 9	-5.4	-1.4		26 3 13	15.8	51.7		19 4 5	0.0	4.6		24 4 9	-17.7	-20.5	
8 3 9	9.2	5.2		27 3 13	21.9	19.3		20 4 5	32.9	32.1		25 4 9	-28.6	-27.6	
9 3 9	8.2	6.4		28 3 13	-13.6	-13.9		21 4 5	28.0	28.7		26 4 9	7.0	0.5	
10 3 9	7.4	9.4		29 3 13	-23.6	-23.3		22 4 5	-0.7	-9.3		27 4 9	25.1	23.9	
11 3 9	0.3	3.4		30 3 13	23.6	25.2		23 4 5	-22.9	-24.1		28 4 9	-3.3	-4.8	
12 3 9	3.9	5.7		31 3 13	-11.6	-9.0		24 4 5	5.5	1.4		29 4 9	-14.2	-13.4	
13 3 9	-18.2	-18.9		32 3 13	13.1	12.3		25 4 5	12.9	9.9		30 4 9	-5.3	-3.5	
14 3 9	9.1	7.0		33 3 13	-6.5	-2.2		26 4 5	-9.1	-0.1		31 4 9	-11.1	-13.7	
15 3 9	22.9	27.5		34 3 13	12.2	2.3		27 4 5	-21.9	-18.6		32 4 9	17.5	17.4	
1 4 0	-6.7	-15.8		35 3 13	5.5	3.9		28 4 5	-9.0	-0.0		33 4 9	-8.3	-11.8	
2 4 0	-24.4	-22.2		36 3 13	26.9	29.1		29 4 5	44.3	43.4		34 4 9	17.5	16.2	
3 4 0	-8.7	-0.7		37 3 13	-11.6	-8.8		30 4 5	-23.9	-25.4		35 4 9	24.1	24.3	
4 4 0	6.6														

Tabelle 2 (Fort.)

H	K	L	FBEOB	FBER	H	K	L	FBEOB	FBER	H	K	L	FBEOB	FBER	H	K	L	FBEOB	FBER		
-2	4	2	-92.3	-93.9	-5	4	6	32.8	32.9	-5	4	11	-13.9	-16.6	12	5	2	-15.9	-16.2		
-3	4	2	-6.7	-6.4	-6	4	6	32.6	32.1	-6	4	11	31.2	31.5	13	5	2	18.5	17.6		
-4	4	2	31.2	33.6	-7	4	6	-18.9	-17.9	-7	4	11	11.0	11.1	14	5	2	14.7	16.3		
-5	4	2	-7.2	-3.1	-8	4	6	-22.5	-22.1	-8	4	11	-8.7	-12.2	15	5	2	10.9	11.4		
-6	4	2	12.9	7.3	-9	4	6	8.3	11.4	-9	4	11	-8.8	-8.5	15	5	3	32.9	31.8		
-7	4	2	-19.5	-16.5	-10	4	6	13.1	6.6	-10	4	11	4.3	8.7	2	5	3	-7.4	-9.9		
-8	4	2	-4.2	-6.3	-11	4	6	8.4	5.7	-11	4	11	11.5	12.9	3	5	3	-12.3	-8.6		
-9	4	2	46.7	46.9	-12	4	6	-7.7	11.1	-12	4	11	10.1	11.6	4	5	3	-25.3	-26.4		
-10	4	2	6.8	11.6	-13	4	6	6.4	-7.2	-13	4	11	3.1	5.2	5	5	3	-22.5	-19.9		
-11	4	2	-20.8	-25.4	-14	4	7	2.3	2.5	-14	4	12	-33.2	-31.8	6	5	3	45.9	45.2		
-12	4	2	-18.7	-14.6	-15	4	7	-11.6	-12.1	-15	4	12	-11.0	-15.3	7	5	3	5.3	-1.9		
-13	4	2	-23.9	-21.5	-16	4	7	-5.2	-4.3	-16	4	12	15.1	20.2	8	5	3	-12.1	-12.6		
-14	4	2	-12.3	-9.7	-17	4	7	-24.7	-24.4	-17	4	12	0.1	9.2	9	5	3	-7.1	-1.3		
-15	4	2	3.1	6.5	-18	4	7	-11.9	-2.2	-18	4	13	-9.8	-6.5	10	5	3	-6.3	-1.8		
-1	4	3	11.6	15.1	-19	4	7	18.6	19.7	-19	4	13	6.9	1.8	11	5	3	-15.7	-13.2		
-2	4	3	-22.7	-22.2	-20	4	7	39.8	42.8	-20	4	13	7.4	3.2	12	5	3	18.8	14.8		
-3	4	3	-56.9	-58.6	-21	4	7	-39.7	-41.4	-21	4	13	9.6	9.8	13	5	3	19.2	17.2		
-4	4	3	9.9	5.1	-22	4	7	-18.8	-19.7	-22	4	13	8.7	3.8	14	5	3	-14.1	-19.7		
-5	4	3	-28.8	-28.3	-23	4	7	13.9	11.9	-23	4	14	-28.1	-7.9	15	5	3	19.5	19.8		
-6	4	3	49.9	38.9	-24	4	7	11.4	1.3	-24	4	14	68.7	73.6	1	5	4	-46.1	-44.0		
-7	4	3	42.4	39.8	-25	4	7	-5.7	-9.0	-25	4	14	2.5	42.8	44.6	2	5	4	-72.8	-71.5	
-8	4	3	-21.8	-20.5	-26	4	7	-6.3	-4.4	-26	4	15	26.3	23.1	3	5	4	-31.0	-31.6		
-9	4	3	-9.4	5.1	-27	4	7	0.9	5.5	-27	4	15	-33.7	-31.7	4	5	4	-17.3	-18.1		
-10	4	3	16.9	18.8	-28	4	8	18.3	17.1	-28	4	15	-25.5	-14.3	5	5	4	41.5	42.1		
-11	4	3	14.3	8.3	-29	4	8	25.2	23.9	-29	4	15	6.5	25.5	22.8	6	5	4	5.5	11.1	
-12	4	3	-0.3	-1.3	-30	4	8	-4.8	-9.4	-30	4	15	7.5	5.7	2.5	7	5	4	-14.8	-12.5	
-13	4	3	-35.7	-33.6	-31	4	8	-44.4	-47.9	-31	4	16	8.5	12.5	8.1	8	5	4	-0.0	-6.7	
-14	4	3	-6.9	-12.4	-32	4	8	-34.8	-34.6	-32	4	16	9.6	18.2	16.2	9	5	4	-2.0	-23.6	
-1	4	4	85.8	83.7	-33	4	8	23.2	22.4	-33	4	16	10.5	0.0	-1.8	10	5	4	-5.4	-1.9	
-2	4	4	40.3	42.7	-34	4	8	18.5	21.7	-34	4	16	11.5	0.0	12.3	6.8	11	5	4	10.3	3.2
-3	4	4	-34.8	-34.4	-35	4	8	-6.7	-2.9	-35	4	16	12.5	9.9	2.7	12	5	4	20.5	15.9	
-4	4	4	-5.5	-1.0	-36	4	8	-9.9	-1.3	-36	4	17	13.5	0.0	-16.1	-13.5	13	5	4	-14.5	-13.4
-5	4	4	15.4	12.5	-37	4	8	-11.1	-12.3	-37	4	17	14.5	0.0	-15.3	-8.4	14	5	4	-10.9	-6.3
-6	4	4	-13.7	-12.9	-38	4	8	-1.7	-3.3	-38	4	17	2.5	1.0	-0.2	-5.3	15	5	4	-1.3	-1.4
-7	4	4	36.2	36.9	-39	4	9	-13.9	-16.1	-39	4	17	1.5	1.0	-53.6	-58.0	16	5	4	8.1	3.9
-8	4	4	30.2	29.2	-40	4	9	-18.3	-2.4	-40	4	17	2.5	1.0	12.5	9.0	17	5	4	-42.1	-44.8
-9	4	4	-19.5	-20.3	-41	4	9	-5.3	-5.4	-41	4	17	3.5	1.0	2.8	0.2	18	5	4	38.5	36.9
-10	4	4	-38.8	-41.8	-42	4	9	-9.2	48.7	-42	4	18	4.5	1.0	33.4	34.1	19	5	4	45.2	43.7
-11	4	4	11.4	12.6	-43	4	9	-18.6	-18.1	-43	4	18	5.5	1.0	-23.7	-21.7	20	5	4	18.2	17.9
-12	4	4	21.4	28.5	-44	4	9	39.2	44.5	-44	4	18	6.5	1.0	-22.0	-25.0	21	5	4	-33.8	-31.4
-13	4	4	0.0	4.2	-45	4	9	-17.9	-17.1	-45	4	18	7.5	1.0	0.0	0.7	22	5	4	8.5	1.1
-14	4	4	8.9	13.4	-46	4	9	-18.9	-17.5	-46	4	19	8.5	1.0	0.0	1.5	23	5	4	-11.6	-5.6
-1	4	5	-48.5	-46.0	-47	4	9	16.9	15.3	-47	4	19	9.5	1.0	-13.7	-13.8	24	5	4	0.3	3.4
-2	4	5	28.2	28.4	-48	4	9	-9.9	-9.9	-48	4	19	11.5	1.0	12.4	7.1	25	5	4	-44.4	-5.8
-3	4	5	-7.3	-4.1	-49	4	9	-16.5	-15.1	-49	4	20	12.5	1.0	-11.3	-5.8	26	5	4	16.8	4.7
-4	4	5	-7.1	-0.1	-50	4	9	7.2	5.4	-50	4	20	12.5	1.0	-12.9	-13.0	27	5	4	-22.5	-14.1
-5	4	5	6.1	8.1	-51	4	10	9.7	6.5	-51	4	20	13.5	1.0	-5.8	-13.9	28	5	4	-8.3	-7.5
-6	4	5	-23.5	-22.6	-52	4	10	14.5	16.4	-52	4	20	14.5	1.0	19.1	13.7	29	5	4	-6.3	-5.0
-7	4	5	-35.2	-36.2	-53	4	10	-41.7	-38.9	-53	4	20	0.5	2.0	-63.3	-64.1	30	5	4	23.1	25.5
-8	4	5	17.6	17.2	-54	4	10	-22.5	-22.9	-54	4	20	1.5	2.0	3.3	2.2	31	5	4	6.6	7.8
-9	4	5	33.7	35.4	-55	4	10	9.4	1.6	-55	4	21	2.5	2.0	-8.4	-9.7	32	5	4	2.8	28.9
-10	4	5	-8.5	-5.6	-56	4	10	-11.2	-9.1	-56	4	21	3.5	2.0	21.6	20.3	33	5	4	6.6	6.5
-11	4	5	-31.8	-32.8	-57	4	10	-11.5	-11.9	-57	4	21	4.5	2.0	-9.9	-3.5	34	5	4	-67.5	-70.8
-12	4	5	6.7	3.9	-58	4	11	-5.7	-2.8	-58	4	21	5.5	2.0	-43.8	-42.8	35	5	4	-0.0	-1.4
-13	4	5	0.8	1.2	-59	4	10	12.2	12.2	-59	4	22	6.5	2.0	-7.2	-12.2	36	5	4	3.7	33.3
-14	4	5	16.3	20.6	-60	4	10	0.8	1.8	-60	4	22	7.5	2.0	23.4	21.3	37	5	4	-8.0	-5.1
-1	4	6	10.1	5.4	-61	4	11	10.0	4.1	-61	4	22	8.5	2.0	-10.8	-11.9	38	5	4	-24.4	-25.5
-2	4	6	-7.8	-12.8	-62	4	11	6.7	11.5	-62	4	22	9.5	2.0	-3.8	-9.1	39	5	4	9.3	5.6
-3	4	6	11.8	12.0	-63	4	11	7.9	8.6	-63	4	23	10.5	2.0	-8.3	-5.6	40	5	4	-9.3	-7.4
-4	4	6	0.0	1.4	-64	4	11	-13.8	-12.8	-64	4	23	11.5	2.0	-15.1	-9.9	41	5	4	6.0	-1.1
13	5	6	12.6	15.2	1	5	12	-15.5	-16.8	-7	5	4	0.3	2.3	-3	5	9	3.6	1.9		
10	5	7	0.7	11.0	2	5	12	-11.0	-5.3	-8	5	4	-4.4	-10.0	-4	5	9	-26.4	-22.7		
1	5	7	26.7	27.1	3	5	12	11.2	9.3	-9	5	4	-8.0	-4.5	-5	5	9	18.7	15.6		
2	5	7	-12.8	-14.3	4	5	12	-6.1	-11.6	-10	5	4	-13.9	-16.2	-6	5	9	12.4	9.9		
3	5	7	24.4	25.6	5	5	12	3.3	13.5	-11	5	4	-8.5	-44.9	-7	5	9	-17.1	-17.7		
4	5	7	-52.3	-52.8	6	5	12	13.5	4.9	-12	5	4	8.3	10.9	-8	5	9	-0.0	-9.5		
5	5	7	-7.5	-12.2	7	5	12	-14.4	-11.8	-13	5	4	-0.3	-12.2	-9	5	9	-0.6	-4.3		
6	5	7	41.5	41.4	8	5	13	0.0	-7.3	-14	5	4	4.4	2.6	-10	5	9	-21.8	-23.0		
7	5	7	2.7	8.5	9	5	13	-0.3	-3.6	-15	5	4	11.5	-27.1	-11	5	9	9.2	9.8		
8	5	7	-30.3	-30.0	10	5	13	8.3	3.4	-16	5	4	-1.5	1.5	-12	5	9	-38.3	-39.8		
9	5	7	-17.7	-14.8	11	5	13	-0.9	-1.1	-17	5	4	-3.5	12.0	17.3	-13	5	9	-0.0	-4.3	
10	5	7	9.2	0.5	12	5	13	4.2	6.2	-18	5	4	-4.5	-38.2	-38.2	-14	5	10	13.0	13.0	
11	5	7	0.0	1.0	13	5	13	4.0	0.0	-19	5	4	3.8	28.1	-15	5	10	-23.4	-24.1		
12	5	7	9.6	10.3	14	5	13	48.3	47.3	-20	5	4	30.8	28.1	-16	5	10	-18.0	-14.2		
3	5	8	-6.9	-4.6	15	5	13	-14.5	-15.7	-21	5	4	-6.5	34.2	33.4	-17	5	10	26.5	26.8	
1	5	8	-0.3	-3.6	16	5	13	-60.9	-63.4	-22	5	4	-7.5	10.9	16.6	-18	5	10	10.1	8.0	
2	5	8	26.4	26.6	17	5	13	-59.5	-56.9	-23	5	4	-11.5	0.7	5.7	-19	5	10</			

Tabelle 3. Atomparameter und deren Standardabweichungen

Atom #	x	Δ x	y	Δ y	z	Δ z	Beta 11 †	Δ	Beta 22	Δ	Beta 33	Δ	Beta 12	Δ	Beta 13	Δ	Beta 23	Δ
Fe	0,3066	1 · 10 ⁻⁴	0,0911	2 · 10 ⁻⁴	0,2412	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	66	67 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴	37 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴
O(11)	0,3854	4	0,0567	7	0,1207	5	66	55	23	23	59	7	1	8	21	5	8	9
N(11)	0,3999	6	0,1359	9	0,0549	6	66	42	31	31	63	10	10	12	1	7	14	12
C(11)	0,3622	6	0,2247	10	0,0790	6	38	10	34	34	50	10	-13	11	-9	7	2	13
O(21)	0,3152	4	0,2302	6	0,1653	4	6	41	20	20	39	6	9	8	12	5	-1	8
C(21)	0,3708	7	0,3151	11	0,0145	7	70	8	52	25	53	9	-6	11	-3	8	15	12
C(31)	0,2922	8	0,3776	11	-0,0002	8	92	29	26	26	63	9	-20	11	1	7	12	11
C(41)	0,3005	9	0,4622	12	-0,0072	8	125	59	22	22	62	8	-5	10	-4	7	11	9
C(51)	0,3881	11	0,5860	12	-0,1152	8	154	61	23	23	52	8	16	13	9	8	-2	10
C(61)	0,4663	8	0,4176	11	-0,1007	8	127	32	23	23	74	8	5	12	-4	7	3	11
C(71)	0,4587	8	0,3336	11	-0,0370	8	86	16	22	22	65	7	17	9	8	6	0	8
O(12)	0,4108	4	0,0897	7	0,3454	4	39	68	21	21	56	7	-6	7	-3	5	-10	8
N(12)	0,3830	5	0,1342	8	0,4377	6	48	71	26	26	56	8	6	10	2	6	9	11
C(12)	0,2999	6	0,1798	10	0,4371	6	40	46	30	30	38	8	-9	11	-5	6	7	11
O(22)	0,2487	4	0,1788	6	0,3555	6	5	80	20	20	38	6	9	7	0	4	-11	7
C(22)	0,2665	7	0,2351	10	0,5311	7	69	12	18	18	54	7	13	8	11	5	10	8
C(32)	0,1926	7	0,3044	11	0,5150	7	41	51	19	19	80	8	-8	8	11	5	30	9
C(42)	0,1584	8	0,3576	12	0,6001	9	62	99	23	23	91	10	1	9	13	7	40	10
C(52)	0,1989	9	0,3408	12	0,6999	8	89	82	24	24	71	8	34	10	16	7	23	10
C(62)	0,2722	10	0,2693	12	0,7134	8	122	60	24	24	72	9	11	11	1	8	-11	11
C(72)	0,3068	8	0,2122	11	0,6287	7	103	63	20	20	46	7	20	10	-3	6	1	9
O(13)	0,2839	4	-0,0556	7	0,2688	6	45	23	22	22	61	7	15	8	-12	5	-11	9
N(13)	0,1956	5	-0,0863	8	0,2350	5	37	38	28	28	50	8	-5	9	-8	6	0	10
C(13)	0,1378	6	-0,0352	11	0,1942	6	44	41	36	36	31	8	-4	12	18	7	-1	12
O(23)	0,1707	4	0,0755	7	0,1861	4	40	48	48	48	57	7	-2	8	-4	5	6	9
C(23)	0,0425	6	-0,0440	12	0,1574	6	30	34	29	29	33	6	21	9	5	5	5	9
C(33)	0,0175	7	-0,1472	12	0,1552	8	33	80	26	26	83	8	8	8	-6	5	12	10
C(43)	-0,0745	8	-0,1745	11	0,1177	8	67	73	22	22	82	9	-3	10	-4	7	-11	10
C(53)	-0,1370	7	0,0072	13	0,0878	7	48	81	27	27	64	7	-2	11	6	6	-21	11
C(63)	-0,1113	7	0,0905	13	0,0905	7	48	91	27	27	59	3	3	9	3	5	-11	10
C(73)	-0,0198	6	0,0351	10	0,1269	7	36	73	28	28	51	6	-15	8	5	-5	-2	9
W(1)	0,9813	5	0,4079	8	0,3702	5	88	75	23	23	72	8	-18	10	32	7	6	10
W(2)	0,0314	8	0,3922	12	0,0639	8	76	37	37	37	62	14	-14	17	-44	11	-24	17
W(3)	0,0057	12	0,4182	16	0,1005	11	151	103	29	29	80	11	-10	17	-42	11	-30	14
W(5)	0,0903	5	0,2813	7	0,2307	5	54	73	23	23	103	10	13	9	-9	6	6	11

A-Tetrahydrat gefunden wurde. Im übrigen stimmt die gesamte Eisen-Hydroxamsäure-Gruppierung im Ferrochrom A mit der im Eisen(III)-benzhydroxamat gefundenen weitgehend überein. Die Verzerrung des Oktaeders, die im wesentlichen auf der Verkleinerung des O-Fe-O-Bindungswinkels im Eisen-Hydroxamat-Chelating beruht, ist im Ferrochrom A-Tetrahydrat und im Eisen(III)-cupferron beobachtet worden. Der Grund

für die Verzerrung, die aus den Sauerstoffabständen im Oktaeder in Tabelle 7 deutlich hervorgeht – die unterstrichenen Abstände müssten im regulären Oktaeder gleich sein – liegt wohl in dem recht starren Aufbau der Hydroxamatgruppe und dem Fe-O-Abstand, der zu gross ist, um ohne Verformung der Hydroxamatgruppe einen O-Fe-O-Bindungswinkel von 90° zu erreichen. Messungen der magnetischen Sus-

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel innerhalb eines Moleküls

(a) Bindungslängen (Å)							
	1. Ligand		2. Ligand		3. Ligand		Mittel
Fe—O(1)	1,97	0,007*	1,98	0,008	1,99	0,010	1,98
Fe—O(2)	2,08	0,008	2,05	0,008	2,04	0,006	2,06
O(1)—N(1)	1,36	0,013	1,39	0,011	1,37	0,010	1,37
N(1)—C(1)	1,32	0,017	1,31	0,013	1,34	0,015	1,32
C(1)—O(2)	1,30	0,010	1,27	0,011	1,28	0,016	1,28
C(1)—C(2)	1,46	0,017	1,50	0,014	1,46	0,013	1,47
C(2)—C(3)	1,39	0,017	1,40	0,017	1,40	0,022	1,40
C(3)—C(4)	1,42	0,019	1,39	0,017	1,42	0,015	1,41
C(4)—C(5)	1,42	0,019	1,42	0,016	1,42	0,019	1,42
C(5)—C(6)	1,43	0,020	1,40	0,021	1,39	0,024	1,40
C(6)—C(7)	1,38	0,019	1,42	0,017	1,41	0,014	1,41
C(7)—C(2)	1,43	0,016	1,41	0,014	1,41	0,017	1,41

(b) Bindungswinkel (°)							
	1. Ligand		2. Ligand		3. Ligand		Mittel
O(1)—Fe—O(2)	78,1	0,3	79,0	0,3	79,3	0,3	78,7
Fe—O(1)—N(1)	114,0	0,7	111,7	0,5	112,0	0,7	112,6
C(1)—O(2)—Fe	112,8	0,7	112,3	0,6	113,6	0,6	112,9
O(1)—N(1)—C(1)	117,9	0,8	116,5	0,7	117,3	1,0	117,2
N(1)—C(1)—O(2)	117,2	1,0	119,7	0,9	117,7	0,8	118,2
O(2)—C(1)—C(2)	119,3	1,0	120,1	0,9	122,8	1,1	120,7
N(1)—C(1)—C(2)	123,5	0,8	120,3	0,8	119,5	1,2	121,1
C(1)—C(2)—C(3)	119,5	0,9	115,8	0,8	119,0	1,1	118,1
C(1)—C(2)—C(7)	118,9	1,0	119,8	1,0	117,3	1,3	118,7
C(3)—C(2)—C(7)	121,6	1,2	124,3	1,0	123,7	0,9	123,2
C(2)—C(3)—C(4)	118,7	1,1	118,2	0,9	118,6	1,2	118,5
C(3)—C(4)—C(5)	121,3	1,2	120,1	1,2	117,6	1,3	119,6
C(4)—C(5)—C(6)	118,1	1,3	120,2	1,1	123,2	1,0	121,1
C(5)—C(6)—C(7)	121,2	1,1	121,0	1,0	119,6	1,2	120,8
C(6)—C(7)—C(2)	119,1	1,1	116,2	1,1	117,3	1,1	117,5

* Die zweite Zahl gibt jeweils die Standardabweichung an.

Tabelle 5. Ebengleichungen der Benzol- und Chelatinge

Die Ebenengleichungen in der Form $Px + Qy + Rz = S$

	P	Q	R	S
Chelating 1	11,61	3,19	6,42	26,65
Benzolring 1	4,06	7,22	10,10	25,29
Chelating 2	5,78	11,08	-4,57	14,03
Benzolring 2	9,55	9,43	-2,09	20,52
Chelating 3	-5,20	2,86	11,73	10,89
Benzolring 3	-4,97	0,84	12,11	9,64

Abweichungen der Atomlagen von Ebenen (Å)

	Fe	O(1)	N(1)	C(1)	O(2)	C(2)	
Chelating 1	0,025	-0,007	-0,005	-0,005	-0,030	0,021	
Chelating 2	0,056	-0,054	0,034	0,066	-0,059	0,016	
Chelating 3	0,010	-0,005	0,013	-0,012	-0,012	0,006	
	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(1)
Benzolring 1	-0,025	-0,008	0,024	-0,019	0,011	0,005	0,012
Benzolring 2	-0,012	0,006	0,009	-0,011	-0,008	0,023	-0,006
Benzolring 3	0,001	-0,010	0,010	-0,005	0,005	-0,005	0,005

* Die Atome sind so nummeriert, dass die erste Ziffer die laufende Nummer des Atomes im Liganden und die zweite die Nummer des Liganden angibt. Die Kristallwassermoleküle sind mit $W(1)$, $W(2)$ und $W(3)$ bezeichnet.

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

zeptibilität am Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrat ergaben nach Welo (1928) ein magnetisches Moment von 5,82 Bohrschen Magnetonen, das sehr gut mit dem spin-only-Wert von 5,92 Bohrschen Magnetonen für fünf ungepaarte Elektronen übereinstimmt. Der Komplex gehört also zu der Gruppe der high-spin-Komplexe, der bei d^5 -Komplexen mit über Sauerstoff koordinierten Liganden normalen Form.

Tabelle 7. Die Sauerstoffabstände im Koordinationsoktaeder

	O(11)	O(21)	O(12)	O(22)	O(13)	O(23)
O(11)	—					
O(21)	2,54	—				
O(12)	2,97	3,24	—			
O(22)	3,95	2,73	2,53	—		
O(13)	2,80	3,96	2,76	3,27	—	
O(23)	3,16	2,90	3,93	2,80	2,53	—

Tabelle 6. Die Winkel zwischen den Ebenen der Benzol- und Chelatringe

	C: Chelatring		B: Benzolring			
	C(1)	B(1)	C(2)	B(2)	C(3)	B(3)
C(1)	—					
B(1)	39,1	—				
C(2)	68,3	71,7	—			
B(2)	48,4	61,3	20,7	—		
C(3)	78,7	44,8	73,5	76,4	—	
B(3)	79,0	49,2	65,0	70,1	9,4	—

Die vier Oktaeder einer Elementarzelle sind in Fig. 2 in der yz -Projektion dargestellt. Zwischen den Molekülen sind ausser den auf Wasserstoffbrücken zurückzuführenden kleineren Abständen keine Atomabstände unter 3 Å zu finden. Die kleinsten intermolekularen Abstände sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die einzelnen Moleküle liegen nahe der z_1 -Achse und sind in deren Richtung eng aneinander gepackt. Der Raum zwischen den beiden so entstehenden Ketten wird von den Benzolringen eingenommen.

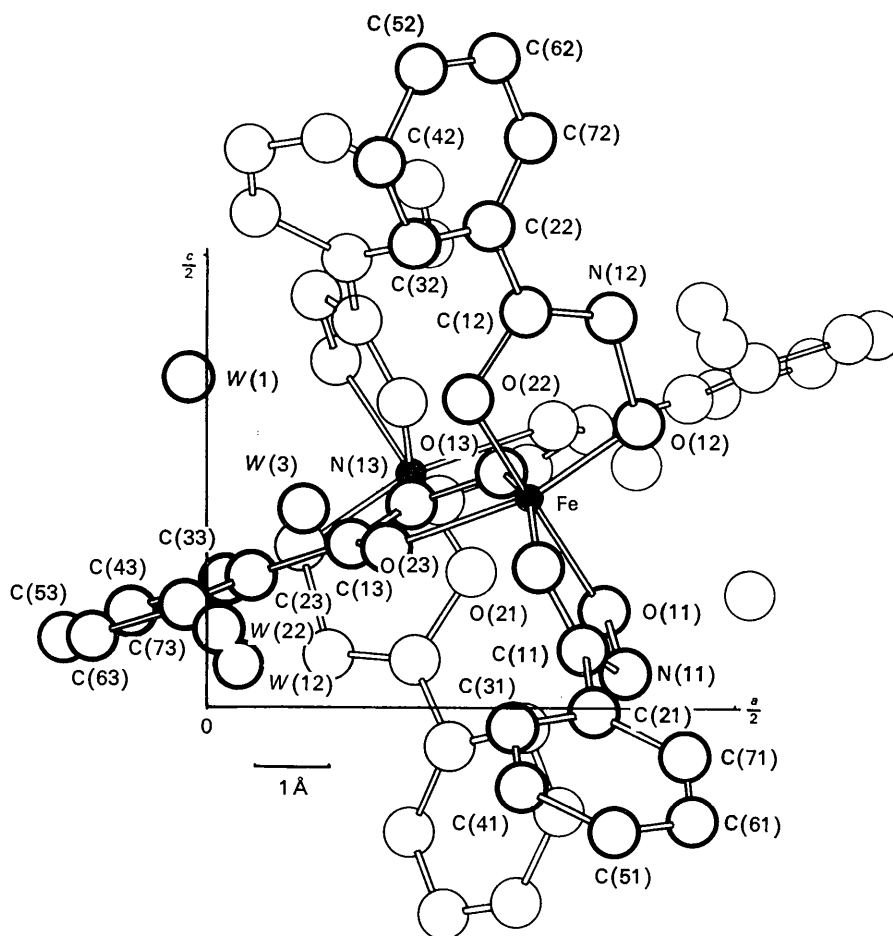


Fig. 1. Die Lage von zwei Molekülen Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrat in der Elementarzelle (Projektion auf die xz -Ebene).

Tabelle 8. *Kleinste intermolekulare Abstände*

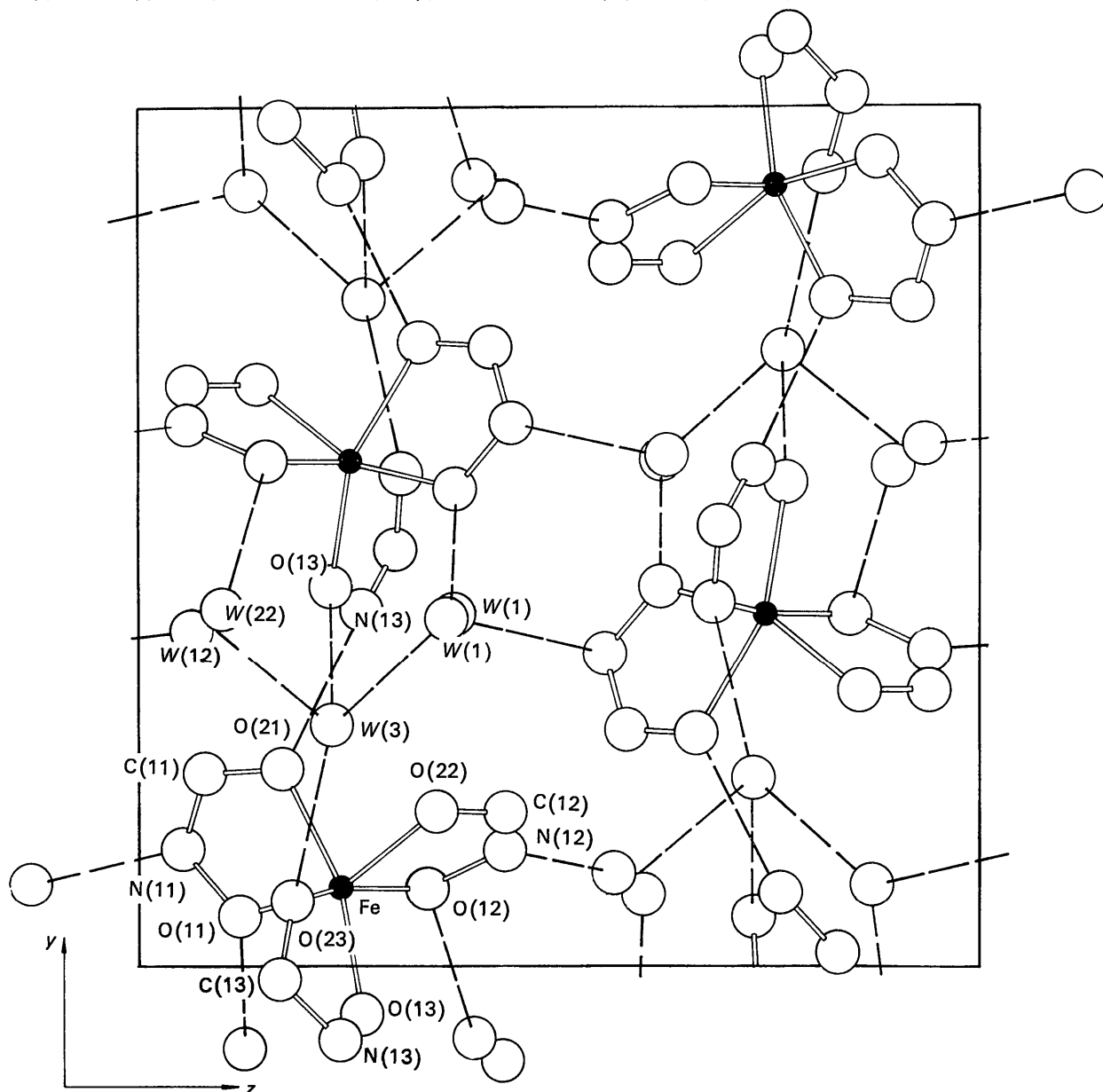
(a) Abstände, die auf Wasserstoffbrückenbindungen deuten

Atom 1	Atom 2	Abstand	Symop
O(21)	N(13)	2,74 Å	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
W(12)	O(12)	2,96	
W(22)	O(12)	2,63	
W(3)	O(13)	2,78	
O(11)	W(1)	2,71	x, y, z
W(12)	W(3)	2,73	
W(22)	W(3)	2,74	
O(23)	W(3)	2,99	
N(11)	W(1)	2,72	$(\frac{1}{2} + x) - 1, \frac{1}{2} - y, (\frac{1}{2} + z) - 1$
W(12)	N(12)	2,65	
W(22)	N(12)	2,80	
W(1)	W(3)	2,90	$1 + x, y, z$

Tabelle 8 (Fort.)

(b) Abstände unter 3,5 Å

Atom 1	Atom 2	Abstand	Symop
C(72)	W(22)	3,31 Å	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
W(12)	N(12)	3,41	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
W(22)	N(12)	3,28	
O(22)	N(13)	3,40	
C(31)	N(13)	3,46	
O(21)	O(13)	3,26	
W(12)	O(13)	3,43	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
W(22)	O(13)	3,39	
C(31)	O(13)	3,31	
N(12)	C(33)	3,42	
W(1)	C(71)	3,42	$(\frac{1}{2} + x) - 1, \frac{1}{2} - y, (\frac{1}{2} + z) - 1$
C(63)	C(23)	3,39	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
C(73)	C(73)	3,46	
C(73)	C(63)	3,42	

Fig. 2. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Benzolringe sind nicht eingezeichnet. (Projektion auf die yz -Ebene.)

Wesentlich für die Anordnung der Moleküle ist die Lage der drei Kristallwassermoleküle, die über Wasserstoffbrücken die einzelnen Eisen(III)-benzhydroxamatmoleküle untereinander verbinden. Der Abstand zweier über Wasserstoffbrücken verbundenen Sauerstoffatome ist nach Pimentel & McClellan (1960) in Kristallen etwa 2,5 bis 2,9 Å. Im Kristallgitter des Eisen(III)-benzhydroxamat-Trihydrates liegen eine Reihe von Abständen dieser Grösse zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen der Eisen(III)-benzhydroxamatmoleküle und den Kristallwassermolekülen vor. Diese Abstände sind in Fig. 2 durch gestrichelte Linien angedeutet. Das Wassermolekül $W(1)$ verbindet das Sauerstoffatom O(11) mit dem Atom N(11) des Benzhydroxamatmoleküls der Nachbarkette und stellt so den Zusammenhalt zwischen den Ketten her. Das Wassermolekül $W(2)$ wurde bei der Bestimmung der Struktur wegen seiner nicht genau festlegbaren Position in zwei um 0,7 Å voneinander entfernte Schwerpunkte gelegt. Es verbindet den zweiten Liganden des in y -Richtung benachbarten Benzhydroxamatmoleküls über das Atom O(12) mit dem Wassermolekül $W(3)$. Das Atom N(12) des Moleküls der Nachbarkette wird durch $W(2)$ ebenfalls mit $W(3)$ verknüpft (vgl. Fig. 2). Es ist bemerkenswert, dass die Abstände beider Positionen des Kristallwassers $W(2)$ von $W(3)$ mit 2,73 bzw. 2,74 Å praktisch gleich sind, während die Abstände $W(12)$ -N(12) mit 2,65 und $W(12)$ -O(12) mit 2,96 Å sowie $W(22)$ -N(12) mit 2,80 und $W(22)$ -O(12) mit 2,63 Å deutlich voneinander abweichen. Mit dieser Beobachtung könnte die statistische Anordnung des Kristallwassers $W(2)$ in zwei Positionen erklärbar sein: die Lage $W(12)$ begünstigt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen $W(2)$ und N(12), die Lage $W(22)$ die zwischen $W(2)$ und O(12). Beide Lageschwerpunkte erlauben in gleicher Weise die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Kristallwasser $W(3)$, das zentral

zwischen zwei Molekülen einer Kette liegt. Das Kristallwassermolekül $W(3)$ ist etwa tetraedrisch von Sauerstoffatomen im Abstand 2,7 bis 3,0 Å umgeben und verbindet das Sauerstoffatom O(23) mit dem Sauerstoffatom O(12) des benachbarten Benzhydroxamatmoleküls.

Neben diesen über Kristallwassermoleküle ausgebildeten Wasserstoffbrücken tritt innerhalb der Ketten der Benzhydroxamatmoleküle eine Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen N(13) und O(21) auf. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen ist 2,74 Å.

Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 7094 im Deutschen Rechenzentrum und auf der Rechenanlage IBM 7040 im Rechenzentrum der TH Darmstadt durchgeführt. Allen Mitarbeitern dieser Rechenzentren sei hiermit für die Unterstützung unserer Arbeit gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Mittel für die Beschaffung eines automatischen Weissenbergdiffraktometers sowie für die Bereitstellung der Mittel für Rechenzeit.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Wölfel, der diese Arbeit ermöglichte und förderte.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector-space*, pp. 218, 327. New York: John Wiley.
 CROMER, D. F. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
 NEILANDS, J. B. (1966). *Structure and Bonding*, **1**, 59.
 PIMENTEL, G. C. & MCCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 255. London: Freeman.
 VAN DER HELM, D., MERRITT, L. L. JR., DEGEILH, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 355.
 WEINLAND, R. F. & BAIER, G. (1920). *Ber. dtsh chem. Ges.* **83**, 685.
 WELO, L. A. (1928). *Phil. Mag.* S. 7, **6**, 481.
 ZALKIN A., FORRESTER J. B. & TEMPLETON D. H. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 1810.

Acta Cryst. (1969). B25, 842

The Crystal and Molecular Structure of Hexakis(imidazole)nickel(II) Nitrate, $(C_3H_4N_2)_6Ni(NO_3)_2$

BY A. SANTORO, A. D. MIGHELL, M. ZOCCHI AND C. W. REIMANN

Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, U.S.A.

(Received 24 May 1968)

The crystal and molecular structure of hexakis(imidazole)nickel(II) nitrate, $(C_3H_4N_2)_6Ni(NO_3)_2$, was determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. This compound crystallizes in the trigonal system, space group $R\bar{3}$. The lattice parameters (hexagonal axes) are $a = 12.353 \pm 0.001$, $c = 14.803 \pm 0.002$ Å, $Z = 3$, $\rho_o = 1.51$ g.cm⁻³, $\rho_c = 1.506$ g.cm⁻³. Three-dimensional data were used (905 reflections) and the structure was solved by an analysis of the Patterson map. The complex cation, $(C_3H_4N_2)_6Ni^{2+}$, has $\bar{3}$ point symmetry with the nickel atom at the center of a slightly compressed octahedron of nitrogen atoms. The imidazole rings are planar to within experimental error. The final refinement by a three-dimensional least-squares analysis resulted in an R value 0.071.

Introduction

Crystals of metal ion coordination complexes frequently contain molecules or ions of high symmetry. The

visible and vibrational spectra of these materials reflect this high symmetry and assignments can be made with confidence. From these assignments information on the mutual influence of ligand and metal ion can be