

of the Gaussian powder line profile. The scattering-angle dependency of the empirical W as determined from the diffraction patterns of various powder specimens is approximated by (with maximum error of $\pm 5\%$ in average) $W = (0.306t^2 - 0.427t + 0.333)^{1/2}$, where $t = \tan \theta / \tan \theta_m$ with $\theta_m = 14.83^\circ$ representing the Bragg angle of the copper neutron monochromator (Caglioti, Paoletti & Ricci, 1958).

The 9-layer repetition sequence, $[ABABCBCAC]$, has also been found in samarium metal (Ellinger & Zachariasen, 1953; Daane, Rundle, Smith & Spedding 1954) and in a ternary Laves phase having approximate composition MgCuAl (Komura, 1962). Stacking faults or disorderings in less-heat-treated UO_2F_2 may be most properly interpreted using the method similar to that used in the MgCuAl case.

References

- АТОЛ, М. (1965). *Nucl. Instr. Methods*, **35**, 13; Argonne National Laboratory Rept. No. 6920 (1964).
 АТОЛ, М. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 587.
 АТОЛ, М. & WILLIAMS, D. E. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**, 1960.
 АТОЛ, М., GSCHNEIDNER, K. JR., DAANE, A. H., RUNDLE, R. E. & SPEDDING, F. H. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1804.
 BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*, 2nd ed. p. 275. Oxford: Clarendon Press.
 BARCLAY, G. A., SABINE, T. M. & TAYLOR, J. C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 205.
 CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A. & RICCI, F. P. (1958). *Nucl. Inst. Methods*, **3**, 223.
 DAANE, A. H., RUNDLE, R. E., SMITH, H. G. & SPEDDING, F. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 532.
 ELLINGER, F. H. & ZACHARIASEN, W. H. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5650.
 FERRIS, L. M. & BAIRD, F. G. (1960). *J. Electrochem. Soc.* **107**, 305.
 FUJIIWARA, K. (1957). *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 7.
 GEVERS, R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 337.
 HOEKSTRA, H. R. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 492.
 HOLLOWAY, H. & KLAMKIN, M. S. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 1681.
 KOMURA, Y. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 770.
 TAYLOR, J. C. & MUELLER, M. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 536.
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 277.
 ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 795.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 44.
 ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, H. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 526.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1544

Zur Kristallstruktur des $\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

VON HEINZ FOLLNER

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität,
 3392 Clausthal-Zellerfeld, Sägemüllerstrasse 4, Deutschland*

(Eingegangen am 11. Juli 1969)

$\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes from aqueous solutions containing hydrochloric acid with unit-cell dimensions $a_0 = 9.26$, $b_0 = 22.90$, $c_0 = 8.91$ Å, space group $Fdd2$ with $Z = 16$. The structure was solved by direct methods and by Patterson syntheses. By least-squares methods with individual isotropic temperature factors and individual weights the structure was refined to $R_1 = 9.7\%$. Zinc is tetrahedrally coordinated by four chlorine atoms.

Einleitung

Salzsaure Zinkchloridhydrate der Zusammensetzungen $\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind seit längerem bekannt (Engel, 1886, 1889; Tschelzow, 1887; Weitz & Stamm, 1929). Im Rahmen der Bearbeitung von Kristallstrukturen der Zinkhalogenidhydrate wurde die Strukturklärung des $\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt.

Experimentelles

$\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde bei Zimmertemperatur aus

einer salzsauren Zinkchloridlösung in Form von rhomboederähnlichen Kristallen erhalten. Aus Precessionaufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 9,26 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 22,90 \pm 0,12 \\ c &= 8,91 \pm 0,05 \end{aligned}$$

Der Zellinhalt beträgt 16 Formeleinheiten. Die Auslöschungen der Reflexe sind charakteristisch für die Raumgruppe $Fdd2$. Die Röntgeninterferenzen wurden nach dem Weissenberg-equi-inclination-Verfahren mit automatischer Messroutine und monochromatisierter

Ag $K\alpha$ -Strahlung vermessen. Es wurden die Intensitäten von 504 unabhängigen hkl -Reflexen* erhalten.

Bestimmung der Struktur

Die Struktur des $\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte durch eine direkte Vorzeichenbestimmung von Strukturamplituden der zentrosymmetrischen (001)-Projektion und durch eine dreidimensionale Pattersonsynthese gelöst werden. Mit der von Karle & Hauptman (1953) als Σ_2 bezeichneten Gleichung

$$\text{sign}(E_H) = \text{sign}(E_K \cdot E_{H-K})$$

wurden mit folgenden Anfangsbedingungen die Vorzeichen von 27 ($hk0$)-Reflexen berechnet:

$$\begin{aligned} E(0,12,0) &= a \cdot 2,42 \\ E(080) &= b \cdot 1,51 \\ E(640) &= c \cdot 1,32 \\ E(660) &= d \cdot 1,09 \\ E(4,12,0) &= e \cdot 2,27 \end{aligned}$$

* Die Tabelle der beobachteten Strukturamplituden und der berechneten Strukturfaktoren ist im Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Technischen Universität Clausthal hinterlegt und kann von dort angefordert werden.

Aus der Rechnung folgte direkt, dass $a = +1$ und $b = -1$ sein musste. Da der Buchstabe c Faktor in allen Vorzeichenprodukten der Indizesgruppe $h+k = 4n+2$ war, sonst aber nicht auftrat, reduzierten sich die acht möglichen Vorzeichenkombinationen auf vier. Mit Hilfe der Pattersonsynthese, der auch die entsprechenden z -Parameter entnommen wurden, ergab sich als richtige Lösung $c = -1$, $d = -1$ und $e = +1$. Ein Vergleich mit späteren Ergebnissen zeigte, dass alle 27 Vorzeichen richtig berechnet worden waren.

Der Fourierprojektion konnten die Lagen der Zink- und Chloratome entnommen werden. Die Position des Wassers ergab sich aus einer Fouriersynthese, die mit den Phasen aus den bekannten Atomlagen gerechnet worden war.

Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate* führte bei konstant gehaltenen Temperaturfaktoren (der Wert $B = 1,26$ ergab sich aus der Wilson-Statistik) und Einheitsgewichten zu einem R_1 -Wert von 11,8%. Durch Freigabe der individuellen Temperaturfaktoren sank der R_1 -Wert auf 10,4%. Durch Einführung individueller Gewichte

* Die Berechnung der Fouriersynthesen und die Kleinst-Quadrate-Verfeinerung erfolgte mit Programmen des X-ray-Systembandes (1965).

Tabelle 1. Endparameter

	x	y	z	B
Zn	$0,0143 \pm 0,0008$	$0,0807 \pm 0,0003$	0,0	$1,39 \pm 0,23$
Cl(1)	$0,2434 \pm 0,0019$	$0,0904 \pm 0,0009$	$0,0938 \pm 0,0029$	$2,16 \pm 0,38$
Cl(2)	$-0,1506 \pm 0,0024$	$0,0750 \pm 0,0008$	$0,1792 \pm 0,0031$	$2,26 \pm 0,35$
Cl(3)	0,0	0,0	$-0,1528 \pm 0,0038$	$2,23 \pm 0,54$
H ₂ O	$0,0884 \pm 0,0070$	$0,0369 \pm 0,0024$	$0,4678 \pm 0,0068$	$2,68 \pm 1,10$

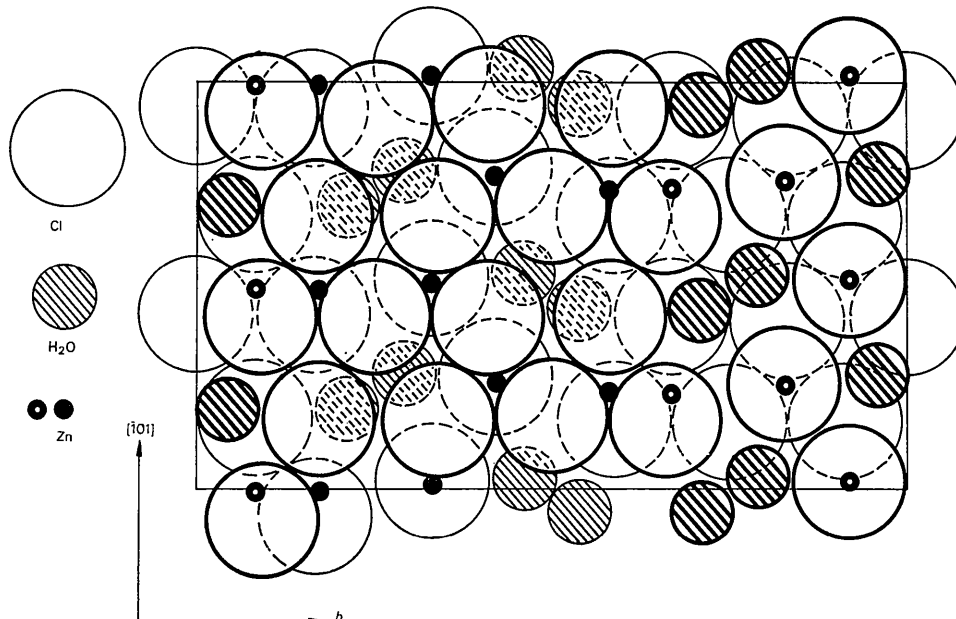


Fig. 1. Projektion der Struktur längs der Richtung [101] auf die (101)-Ebene. (Die verschieden gezeichneten Zinkatome haben eine unterschiedliche Höhe bezüglich der Zeichenebene; Gleich stark umrandete Atome befinden sich in etwa derselben Höhe.)

$$\omega = 1/\sigma$$

$$\sigma = |F_1 - F_2|,$$

wobei F_1 und F_2 Messungen aus symmetrisch gleichwertigen Octanten sind, verbesserte sich der gewichtete R_1 -Wert von 13,3% auf 9,7%. Die Fehlergrenzen der Parameter reduzierten sich dadurch um einen Faktor von ungefähr 0,5. Der Ausdruck $(\sum(F_o - F_c)^2/(m-n))^{1/2}$ sank von 17,96 auf 4,53. Die Parameter des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diskussion der Struktur

In der Struktur wird das Zink tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben (Tabelle 2, Fig. 2). Die Tetraeder sind über jeweils drei gemeinsame Ecken zu dreidimensionalen Schichten verknüpft. Parallel zur Ebene (101) sind die Chloratome in Schichten ähnlich der hexagonal-dichtesten Kugelpackung angeordnet, die allerdings nicht vollständig ist, da in den einzelnen Schichten Chloratome fehlen (Fig.1). In den dadurch entstandenen Lücken befinden sich zwei Wassermoleküle (Fig.3). Die nächsten Nachbarn eines Wassermoleküls sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Auffallend kurz sind die Abstände zu zwei Chloratomen und einem weiteren Wasser. Bei den Chloratomen handelt es sich um unverknüpfte Tetraederecken. Falls die Verkürzung der Abstände durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird – eine Bestimmung der Wasserstoffpositionen wurde nicht durchgeführt – ist die Substanz nicht in der Hydratschreibweise sondern als $[\text{H}_5\text{O}_2]^+[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]^-$ aufzufassen.

Tabelle 2. Zinkkoordinationspolyeder*

Zn-Cl(1)	2,29 ± 0,02 Å
Zn-Cl(2)	2,21 ± 0,03
Zn-Cl(3)	2,30 ± 0,02
Zn-Cl(1')	2,29 ± 0,02
Cl(1)-Cl(2)	3,74 ± 0,03 Å
Cl(1)-Cl(3)	3,77 ± 0,03
Cl(1)-Cl(1')	3,58 ± 0,03
Cl(2)-Cl(3)	3,69 ± 0,04
Cl(2)-Cl(1')	3,80 ± 0,04
Cl(3)-Cl(1')	3,66 ± 0,03
Cl(1)-Zn-Cl(2)	112,4 ± 1,0°
Cl(1)-Zn-Cl(3)	110,3 ± 0,6
Cl(1)-Zn-Cl(1')	102,9 ± 0,8
Cl(2)-Zn-Cl(3)	109,9 ± 0,8
Cl(2)-Zn-Cl(1')	115,2 ± 0,8
Cl(3)-Zn-Cl(1')	105,7 ± 1,0

* Bei der Fehlerberechnung der Atomabstände und der Valenzwinkel wurden die Abweichungen der Gitterkonstanten und der Atomparameter berücksichtigt.

Tabelle 3. Wasserkoordinationspolyeder*

$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{H}_2\text{O}(1')$	2,35 ± 0,09 Å
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(1)$	3,83 ± 0,07
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(1'')$	3,60 ± 0,07

Tabelle 3 (Fort.)

$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(1''')$	3,49 ± 0,06
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2)$	3,50 ± 0,07
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2')$	3,68 ± 0,06
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2'')$	3,18 ± 0,06
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2''')$	3,19 ± 0,07
$\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(3')$	3,58 ± 0,07
$\text{H}_2\text{O}(1')-\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2'')$	137,4 ± 3,0°
$\text{H}_2\text{O}(1')-\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2''')$	136,4 ± 2,8
$\text{Cl}(2'')-\text{H}_2\text{O}(1)-\text{Cl}(2''')$	76,5 ± 1,4
$\text{Cl}(2'')-\text{Cl}(2''')-\text{H}_2\text{O}(1')$	67,7 ± 1,2
$\text{Cl}(2''')-\text{Cl}(2'')-\text{H}_2\text{O}(1')$	67,3 ± 1,2
$\text{Cl}(2'')-\text{H}_2\text{O}(1')-\text{Cl}(2''')$	45,0 ± 1,1

* Bei der Fehlerberechnung der Atomabstände und der Valenzwinkel wurden die Abweichungen der Gitterkonstanten und der Atomparameter berücksichtigt.

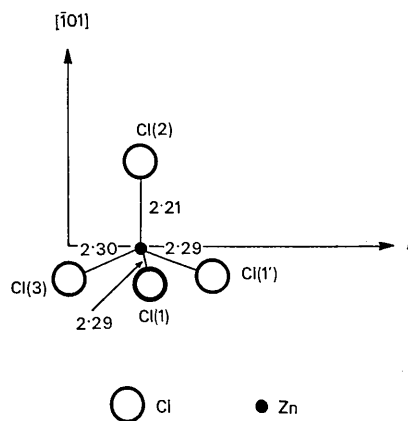


Fig.2. Zinkkoordinationstetraeder. (Gleich stark umrandete Atome befinden sich in etwa derselben Höhe bezüglich der Zeichenebene.)

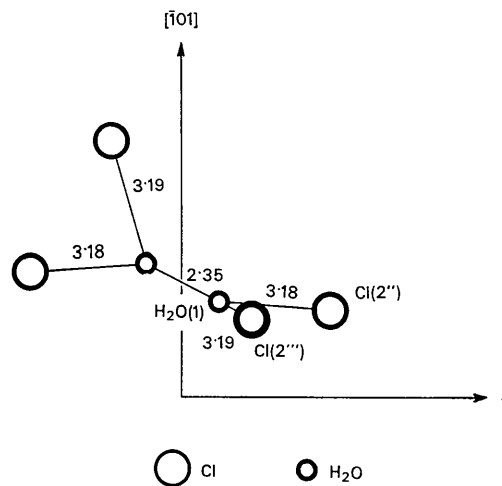


Fig.3. Wahrscheinliche Wasserstoffbrückenbindungen. (Die Wasserstoffatome wurden nicht eingezeichnet; Gleich stark umrandete Atome befinden sich in etwa derselben Höhe bezüglich der Zeichenebene.)

Eine ähnliche Umgebung des Wassers wurde in der Salzsäuredihydratstruktur gefunden (Lundgren & Olovsson, 1967). Der kürzeste Abstand zweier Wassermoleküle beträgt hier 2,41 Å, während die Chlor-Wasser-Abstände zwischen 3,04 Å und 3,10 Å liegen. Aufgrund der Kenntnis der Wasserstoffpositionen konnte die Substanz als $[H_5O_2]^+Cl^-$ formuliert werden.

Dem Direktor des Mineralogisch-Kristallographischen Instituts, Herrn Professor Dr B. Brehler, danke ich für sein förderndes Interesse.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch Leihgaben und Sachbeihilfen gefördert.

Die Berechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt auf der IBM 7094 und im Rechen-

zentrum der Technischen Universität Clausthal auf der Zuse Z 23 durchgeführt.

Literatur

- ENGEL, R. (1886). *C.R. Acad. Sci. Paris*. **102**, 1068, 1113.
 ENGEL, R. (1889). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (3), **1**, 695.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Solution of the Phase Problem, I. The Centrosymmetric Crystal*. Amer. Cryst. Assoc., Monograph No. 3.
 LUNDGREN, J. O. & OLOVSSON, I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 966.
 TSCHELZOW, M. (1887). *J. Rus. Ges.* **19**, 338.
 WEITZ, E. & STAMM, H. (1929). *Z. anorg. Chem.* **179**, 193.
X-ray 63 Program System for X-ray Crystallography (1965). Department of Chemistry, Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park, April 1965 edition.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1547

The Crystal Structure of Urea Parabanic Acid

BY P. M. COLMAN* AND E. H. MEDLIN

Department of Physics, University of Adelaide, Adelaide, South Australia

(Received 24 October 1969)

The crystal structure of urea parabanic acid has been determined from its three-dimensional Patterson function. The structure, refined by least-squares with anisotropic thermal parameters for all but the hydrogen atoms, exhibits short intermolecular carbon-oxygen contacts of the type found in parabanic acid and four other organic solids. The contact angle $C=O\cdots C'$ is 131.6° and, as such, is outside the range of data reviewed by Bolton (*Nature, Lond.* (1964) **201**, 987)

Introduction

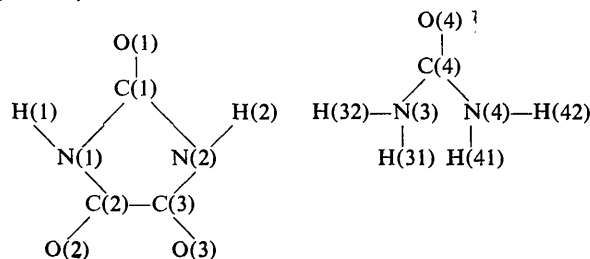
The existence of short intermolecular carbon-oxygen contacts in parabanic acid (Davies & Blum, 1955), chloranil (Chu, Jeffrey & Sakurai, 1962), barbituric acid (Bolton, 1963), alloxan (Bolton, 1964*a*) and triketointhane (Bolton, 1965) has been reviewed by Bolton (1964*b*). In order to investigate the importance of the second of two criteria for the formation of the contact, *viz.* that there be a deficiency of protons for complete hydrogen bonding of all electronegative atoms attached to the ring, the structure of a complex of urea, $CO(NH_2)_2$, and parabanic acid, $(CO)_3(NH)_2$, has been investigated.

In the 1:1 complex there is a surplus of protons for hydrogen bonding to the four carbonyl groups in the structure and since the coexistence of a hydrogen bond and a contact on a given carbonyl oxygen atom has never been observed, the absence of contacts in this structure might be inferred. On the other hand the crystal structure of parabanic acid is stabilized by this contact mechanism and, in addition, the alloxan struc-

ture provides an example of unused hydrogen bonding facilities.

Experimental

Crystals of the 1:1 complex of urea and parabanic acid (UPBA)



were grown by saturating a warm solution of parabanic acid with urea. The crystal habit is tabular prismatic, elongated in the **b** direction with the (101) face well developed. The melting point is $183^\circ C$ and at approximately $220^\circ C$ the clear melt decomposes.

Systematic extinction along reciprocal lattice rows defined by $(h, 0, 2n+1)$ and $(0, 2n+1, 0)$ gives the space group unequivocally as $P2_1/c$. The dimensions of the unit cell as determined by calibrating *a* and *b*-axis Weis-

* Present address: Institute of Molecular Biology, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403, U.S.A.