

Support under grant GM-10828 from the National Institutes of Health is gratefully acknowledged.

References

- ALEXANDER, L. E. & SMITH, G. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1195.
 DONOHUE, J. (1965). Private communication.
 DONOHUE, J. & METZ, H. C. (1964). *Amer. Cryst. Assoc. Abstracts*, p. 47.
 EDSALL, J. T., FLORY, P. J., KENDREW, J. C., LIQUORI, A. M., NEMETHY, G., RAMACHANDRAN, G. N. & SCHERAGA, H. A. (1966). *J. Mol. Biol.* **15**, 339; see also *Biopolymers*, **4**, 121.
 HAAS, D. J., HARRIS, D. R. & MILLS, H. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 676.
 HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 KRAUT, J. (1964). Private communication.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 835.
 LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). In *Conformation of Biopolymers*, Ed. G. N. RAMACHANDRAN. London: Academic Press.
 MAZUMDAR, S. K. & SRINIVASAN, R. (1964). *Curr. Sci.* **33**, 573.
 RAMACHANDRAN, G. N., MAZUMDAR, S. K., VENKATESAN, K. & LAKSHMINARAYANAN, A. V. (1966). *J. Mol. Biol.* **15**, 232.
 RAMACHANDRAN, G. N., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1963). In *Aspects of Protein Structure*, Ed. G. N. RAMACHANDRAN, p. 121. London: Academic Press.
 STEWART, J. M. (1964). Technical Report Tr64-6. (NSG-398). Computer Science Center, Univ. of Maryland and Research Computing Center, Univ. of Washington.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 STEWART, R. F. & JENSEN, L. H. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 133.
 SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances and Molecular Configurations in Molecules and Ions, Supplement*. Special Publication No. 18, S19s. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1671

Die Kristallstruktur von Triazidocarbonium-hexachloroantimonat, $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$

VON ULRICH MÜLLER* UND HARTMUT BÄRNIGHAUSEN

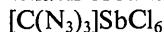
Institut für Anorganische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe, Englerstrasse 11, Deutschland

(Eingegangen am 7. Juli 1969)

$[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ crystallizes in space group $P2_1/c$ with 4 formula units per unit cell; the lattice parameters are $a=9.27$, $b=10.96$, $c=15.30$ Å and $\beta=113.4^\circ$. The crystal structure was solved by means of three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by the method of least-squares to a reliability index of $R=6.8\%$ for the 1070 observed reflexions. The structure is built up from not quite planar, propeller-like $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ ions (idealized point symmetry 3) and practically octahedral SbCl_6^- ions in an arrangement that has some resemblance to the structure type of CsCl. The bond lengths between the nitrogen atoms of the three very similar, non-linear azido groups of the $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ ion differ widely, the mean values of 1.39 Å for $\alpha\text{-N}-\beta\text{-N}$ and 1.05 Å for $\beta\text{-N}-\gamma\text{-N}$ leading to the conclusion that these correspond to single and triple bonds respectively. The three C- $\alpha\text{-N}$ distances (mean value 1.34 Å) show partial π -bonding.

Einleitung

Triazidocarbonium-hexachloroantimonat



wurde erstmals von Müller & Dehnicke (1966) dargestellt und charakterisiert. Der aus der Bandenzahl des Infrarot-Spektrums abgeleitete Strukturvorschlag, der für das $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion die Punktsymmetrie $3m$ (C_{3v}) postulierte, blieb jedoch nicht unwidersprochen. So nahm Schmidt (1967) im Rahmen einer Arbeit über strukturell verwandte Verbindungen auch das IR-Spektrum von $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ erneut auf und deutete es an Hand eines Modells der Punktsymmetrie $\bar{6}$

(C_{3h}). Um zu einer zuverlässigen und insbesondere weiterreichenden Information über die Geometrie des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions zu gelangen, haben wir die vorliegende röntgenographische Kristallstrukturbestimmung unternommen. Sie zeigt, dass das $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion im Kristallverband zwar streng genommen symmetrielos ist, dass aber die Punktsymmetrie 3 (C_3) eine sehr gute Näherung darstellt und dass sogar die Abweichung von $\bar{6}$ noch relativ klein ist.

Experimentelles und Kristalldaten

Zu röntgenographischen Untersuchungen geeignete Einkristalle von $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ erhielten wir aus einer Lösung des Präparats in 1,2-Dichloräthan durch partielles Verdunsten des Lösungsmittels unter verminder-

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität, 355 Marburg, Gutenbergstr. 18, Deutschland.

tem Druck. Von den ausgeschiedenen Kristallnadeln wurde ein Exemplar mit angenähert kreisförmigem Querschnitt (Durchmesser $0,11 \pm 0,01$ mm) isoliert und unter Feuchtigkeitsausschluss in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas gebracht.

Zunächst fertigten wir mit Cu $K\alpha$ -Strahlung bei Drehung um die Nadelachse (a -Achse) ein Drehkristalldiagramm und mehrere Weissenberg-Aufnahmen an, deren Interpretation auf eine monokline Elementarzelle führte. Die relativ grob ermittelten Gitterkonstanten verfeinerten wir nach der Methode der kleinsten Quadrate an Hand von 65 koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Fe $K\alpha_1$ -Strahlung), wobei sich folgende Werte ergaben:

$$a = 9,27 \pm 0,02, \quad b = 10,96 \pm 0,02, \quad c = 15,30 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ \beta = 113,4 \pm 0,3^\circ, \quad V = 1427 \text{ \AA}^3.$$

Als Kamera diente die evakuierbare AEG-Guinier-Kamera nach Hofmann & Jagodzinski (1955); dem in BASF-Hochvakuumfett eingebetteten Präparat war als Eichsubstanz Quarz beigemischt. Da die Weissenberg-Aufnahmen keine integralen Auslöschungen zeigten, die Reflexe der Zone $h0l$ aber nur mit $l=2n$ und diejenigen der Serie $0k0$ nur mit $k=2n$ beobachtet wurden, ergab sich als wahrscheinlichste Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Im Einklang mit der Vierzähligkeit der allgemeinen Punktage dieser Raumgruppe enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$. Als Beleg sei der übliche Vergleich zwischen der berechneten Dichte $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ und der pyknometrisch ermittelten Dichte $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$ gegeben, obgleich der experimentelle Wert relativ ungenau ist.

Zur Gewinnung der Interferenzintensitäten fertigten wir mit Mo $K\alpha$ -Strahlung sowohl integrierte als auch nichtintegrierte Weissenberg-Aufnahmen nach der 'equi-inclination'-Technik um die Drehachse $[100]$ von der 0. bis zur 6. Schicht an. Um alle Reflexe im linearen Bereich der Schwärzungskurve messen zu können, wurden zusätzlich integrierte Filme der Schichten 0 bis 3 mit $1/3$ der Belichtungszeit aufgenommen. Die Angleichungsfaktoren der einzelnen Weissenberg-Schichten ermittelten wir nach Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisationsfaktor an Hand der Intensitäten der Reflexe $hk0$, $h0l$ und $h1l$ von integrierten Präzessions-Diagrammen (Mo $K\alpha$ -Strahlung). Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der günstigen Kristallform und des relativ kleinen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 30,6 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu \cdot R = 0,168$) verzichtet werden. Insgesamt dienten die Strukturaktoren F_o von 1326 kristallographisch unabhängigen Reflexen zur Strukturbestimmung, aber nur von 295 Reflexen war die Intensität gross genug, dass wir sie durch Photometrieren der integrierten Filme genau messen konnten (Schnellphotometer der optischen Werke Jena). 256 Reflexe lagen unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze ($F_o = 0$). Die Intensitäten aller übrigen Reflexe wurden auf den nicht-integrierten Filmen durch Vergleich mit einer Intensitäts-Schwärzungs-Skala visuell geschätzt.

Strukturbestimmung

Die Ortskoordinaten der Schweratome Sb und Cl leiteten wir aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ab und erhielten bei der ersten Strukturfaktorkontrollrechnung, in die für alle Atome der gleiche Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ mit dem abgeschätzten Wert $B = 4,4 \text{ \AA}^2$ eingesetzt wurde, bereits einen Zuverlässigkeitsindex $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_c|$ von 26% (Der R -Wert bezieht sich hier und im folgenden nur auf die 1070 von Null verschiedenen Reflexe). Die Durchsicht der Strukturfaktordifferenzen $|F_o| - |F_c|$ zeigte, dass offenbar nur bei rund 290 Reflexen, die durchweg im Bereich niedriger Beugungswinkel liegen, mit einem nennenswerten Streubeitrag der Leichtatome C und N zu rechnen ist. Wir beschränkten uns daher bei der Berechnung einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese auf diese Reflexe. Obwohl die Auflösung der erhaltenen Elektronendichtediagramme zu wünschen übrig liess, konnten alle Leichtatome schon angenähert richtig lokalisiert werden. Durch deren Berücksichtigung bei der zweiten Strukturfaktorberechnung verbesserte sich R auf 18%.

Zur Verfeinerung des Strukturmodells minimalisierten wir $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei wir für die Gewichte ω folgendes Schema benutzten: $\omega = (F_o/120)^2$ für $F_o < 120$, $\omega = (120/F_o)^2$ für $F_o \geq 120$ und $\omega = 1/144$ für $F_o = 0$. Im ersten Zyklus wurden die Angleichungsfaktoren der Weissenberg-Aufnahmen als freie Parameter gewählt. Danach verfeinerten wir in zwei Zyklen die Koordinaten des Sb-Atoms und der 6 Cl-Atome sowie deren individuelle isotrope Temperaturfaktoren nur an Hand der zu höheren Beugungswinkeln gehörigen Reflexe ($\sin \theta / \lambda > 0,35$), da bei diesen der Leichtatomanteil im Mittel schon recht klein ist. Umgekehrt verwendeten wir zur nachfolgenden Verfeinerung der Koordinaten des C-Atoms und der 9 N-Atome sowie der zugehörigen individuellen isotropen Temperaturfaktoren nur die Reflexe mit $\sin \theta / \lambda < 0,35$ (ebenfalls zwei Zyklen). Nach Übergang auf den vollständigen Datensatz wurde in drei Zyklen erreicht, dass sämtliche Parameterverschiebungen kleiner als die entsprechenden Standardabweichungen waren ($R = 8\%$). Durch Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome Sb und Cl liess sich der R -Wert in zwei weiteren Zyklen auf 6,8% verbessern ($R = 9,8\%$ bei Einschluss der Reflexe mit $F_o = 0$). Bei den Leichtatomen C und N verzichteten wir auf die Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren wegen der begrenzten Genauigkeit der Daten und insbesondere wegen der schon am Anfang des Kapitels erwähnten Tatsache, dass die Leichtatome überhaupt nur zu etwa 290 Reflexen nennenswert beitragen. Diese Anzahl steht nämlich in einem so ungünstigen Verhältnis zu den 90 notwendigen C- und N-Parametern, dass kaum noch physikalisch sinnvolle Resultate erwartet werden konnten.

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt; Tabelle 3 enthält

den Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Strukturparametern F_o und den berechneten Werten F_c . Den letzteren liegen die Daten von Tabelle 1 und 2 zugrunde sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome C, N, Cl und Sb in der analytischen Darstellung durch Gauss-Funktionen mit den Parametern nach Cromer & Mann (1968).

Diskussion

Wie die Auswertung der interatomaren Abstände zeigt, baut sich die Kristallstruktur von $[C(N_3)_3]SbCl_6$ in Übereinstimmung mit den chemischen Vorstellungen aus $C(N_3)_3^-$ - und oktaederförmigen $SbCl_6^-$ -Ionen auf. Im folgenden besprechen wir zunächst die Geometrie

und die Bindungsverhältnisse der Einzelionen und anschliessend deren geometrische Anordnung, die Rückschlüsse auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen erlaubt.

Das $C(N_3)_3^+$ -Ion (Fig. 1)

Die Atome C, N(1), N(4) und N(7), für die wir im folgenden die Bezeichnung 'Grundgerüst' verwenden wollen, liegen innerhalb der Fehlergrenze in einer Ebene (Tabelle 4), deren Gleichung $0,9898 X - 0,0557 Y - 0,1313 Z - 5,455 = 0$ nach einem Ausgleichsverfahren berechnet wurde (Hessesche Normalform im Achsen-system \mathbf{a} , \mathbf{b} und $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$, auf Å normiert). Die Ebene liegt angenähert parallel zu $(\bar{1}01)$ (Abweichung $6,2^\circ$) und verläuft etwa senkrecht zur a -Achse (Abweichung $8,2^\circ$).

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter von $[C(N_3)_3]SbCl_6$

Die Standardabweichungen in Klammern sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
C	0,699 (2)	0,250 (2)	0,101 (1)	6,1 (5) Å ²
N(1)	0,726 (2)	0,365 (1)	0,126 (2)	6,7 (4)
N(2)	0,818 (2)	0,368 (2)	0,225 (1)	6,6 (4)
N(3)	0,884 (2)	0,398 (1)	0,292 (1)	6,5 (4)
N(4)	0,750 (2)	0,162 (2)	0,169 (1)	6,1 (4)
N(5)	0,711 (3)	0,051 (2)	0,126 (1)	6,7 (4)
N(6)	0,697 (3)	-0,043 (2)	0,107 (1)	7,6 (5)
N(7)	0,617 (2)	0,218 (1)	0,009 (1)	6,1 (4)
N(8)	0,597 (2)	0,323 (2)	-0,046 (1)	7,1 (5)
N(9)	0,551 (2)	0,384 (2)	-0,106 (1)	8,8 (5)
Sb	0,2147 (1)	0,2711 (1)	0,1254 (1)	3,60 (2)
Cl(1)	0,2681 (5)	0,3478 (3)	-0,0020 (3)	5,18 (13)
Cl(2)	0,3349 (5)	0,0843 (3)	0,1186 (3)	5,58 (14)
Cl(3)	0,4582 (5)	0,3457 (3)	0,2352 (3)	5,37 (14)
Cl(4)	0,1587 (5)	0,1950 (3)	0,2533 (2)	4,83 (13)
Cl(5)	0,0967 (5)	0,4577 (3)	0,1366 (3)	5,80 (14)
Cl(6)	-0,0243 (5)	0,1944 (4)	0,0172 (3)	5,81 (14)

Tabelle 2. Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung für die Atome des $SbCl_6^-$ -Ions

Von den Parametern β_{ij} des Temperaturfaktors

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

sind die 10^4 -fachen Werte aufgeführt. r_1 , r_2 und r_3 sind die Hauptachsen des Ellipsoids der thermischen Schwingung. Der Betrag von r_i (Å) entspricht jeweils der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat. $r_{i,a}$, $r_{i,b}$ und r_{i,c^*} sind die Winkel in Grad zwischen den Hauptachsen und den Achsen eines Orthogonalsystems, das von den Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und $\mathbf{c^*} = (1/V)\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ aufgespannt wird. Standardabweichungen in Klammern.

	Sb	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)	Cl(5)	Cl(6)
β_{11}	124 (2)	252 (11)	226 (11)	157 (10)	195 (9)	253 (10)	133 (9)
β_{22}	80 (1)	120 (5)	61 (4)	133 (5)	98 (5)	97 (5)	188 (7)
β_{33}	46,8 (0,4)	48 (3)	98 (3)	61 (3)	65 (3)	73 (3)	64 (3)
β_{12}	5 (2)	16 (5)	23 (5)	-35 (5)	-4 (5)	46 (5)	-30 (6)
β_{13}	33 (1)	62 (4)	84 (5)	31 (4)	66 (4)	66 (5)	24 (4)
β_{23}	1 (1)	13 (3)	7 (3)	1 (3)	-1 (3)	8 (3)	-35 (3)
r_1	0,207 (3)	0,194 (6)	0,185 (7)	0,221 (7)	0,215 (6)	0,219 (6)	0,203 (6)
r_2	0,216 (6)	0,268 (6)	0,255 (7)	0,250 (6)	0,244 (6)	0,259 (6)	0,258 (7)
r_3	0,224 (3)	0,308 (6)	0,322 (5)	0,303 (5)	0,279 (6)	0,322 (6)	0,355 (6)
$r_{1,a}$	155 (12)	112 (3)	105 (4)	36 (6)	140 (4)	118 (4)	50 (6)
$r_{1,b}$	73 (11)	102 (3)	15 (4)	63 (4)	92 (9)	28 (4)	73 (2)
r_{1,c^*}	72 (23)	26 (3)	91 (2)	68 (10)	50 (5)	90 (6)	45 (5)
$r_{2,a}$	98 (28)	67 (6)	27 (4)	75 (9)	92 (8)	69 (5)	40 (6)
$r_{2,b}$	62 (9)	157 (6)	77 (5)	73 (7)	174 (7)	79 (7)	106 (3)
r_{2,c^*}	150 (10)	93 (5)	114 (4)	157 (10)	95 (8)	156 (4)	126 (5)
$r_{3,a}$	66 (8)	33 (5)	67 (4)	122 (4)	50 (5)	36 (4)	89 (2)
$r_{3,b}$	34 (15)	71 (6)	83 (2)	33 (4)	95 (7)	64 (3)	23 (2)
r_{3,c^*}	67 (14)	65 (3)	24 (4)	84 (4)	40 (5)	66 (4)	113 (2)

Alle drei Azidgruppen ragen aus der Ebene des Grundgerüsts gleichsinnig heraus; die Abweichung von der Planarität ist aber gering (Tabelle 4). Wie Fig. 1 zeigt, sind die Azidgruppen in einer fast trigonalen Anordnung um das C-Atom gruppiert, so dass dem $C(N_3)_3^+$ -Ion näherungsweise die Punktsymmetrie $\bar{6}$ (C_{3h}) zugeschrieben werden kann. Allerdings stellt die Punktsymmetrie 3 (C_3) eine deutlich bessere Näherung dar, und es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen IR-Spektren auch nur auf die Symmetrie C_3 hindeuten (Müller & Dehnicke, 1970).

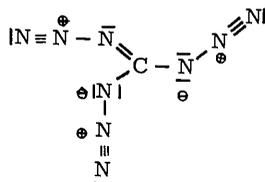
Dass die trigonale Symmetrie recht gut erfüllt ist, kommt besonders in der weitgehenden Übereinstimmung der 'symmetriäquivalenten' Bindungsabstände und -winkel zum Ausdruck (Tabelle 4). Die mittlere C-N-Bindungslänge von 1,34 Å weist auf einen Bin-

nungsgrad von 1,33 hin (Donohue, Lavine & Rollett, 1956); Struktur und Bindungsverhältnisse des Grundgerüsts entsprechen damit denjenigen aller strukturell untersuchten Guanidiniumsalze, deren C-N-Abstände zwischen 1,32 und 1,35 Å liegen (Bryden, 1957; Curtis & Pasternak, 1955; Drenth, Drenth, Vos & Wiebenga, 1953; Mendel & Hodgkin, 1954; Morimoto & Lingafelter, 1970; Okaya & Pepinsky, 1957). In jeder der drei Azidgruppen unterscheiden sich die beiden N-N-Abstände aussergewöhnlich stark: während der mittlere α -N- β -N-Abstand von 1,39 Å für eine Einfachbindung spricht, muss die β -N- γ -N-Bindung wegen des kurzen Abstandes von durchschnittlich 1,05 Å als Dreifachbindung formuliert werden (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Die Bindungsverhältnisse im $C(N_3)_3^+$ -Ion können demnach durch drei Grenzformeln des folgenden Typs wiedergegeben werden:

Tabelle 3. Berechnete Strukturformeln F_o und experimentell ermittelte Werte F_o von $[C(N_3)_3]SbCl_6$

Wenn in der Spalte F_o die Zahlenangabe fehlt, so lag der betreffende Reflex unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze; ein Strich bedeutet, dass der Reflex aus aufnahmetechnischen Gründen abgeschattet war.

F_o				F_o				F_o				F_o				F_o				F_o											
H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO	H	K	L	FO
0	0	4	104	-109	0	3	2	79	83	0	6	1	22	23	1	0	0	32	31	1	2	-11	16	-13	1	3	5	7	8		
0	0	6	1	-20	0	3	3	33	-30	0	6	2	3	-6	1	0	2	168	-162	1	2	-10	77	-79	1	3	6	13	-19		
0	0	8	263	265	0	3	4	22	21	0	6	3	102	103	1	0	4	-5	1	2	-9	45	44	1	3	7	14	-17			
0	0	10	10	-8	0	3	5	37	-34	0	6	4	149	152	1	0	6	182	175	1	2	-8	34	-27	1	3	8	54	58		
0	0	12	49	-47	0	3	6	63	-57	0	6	5	104	-104	1	0	8	26	22	1	2	-7	25	25	1	3	9	16	-16		
0	0	14	4	4	0	3	7	0	0	0	6	6	0	9	1	0	10	10	-75	1	1	6	118	121	1	3	10	3	3		
0	0	16	41	46	0	3	8	8	-4	0	6	7	38	-31	1	0	12	-2	1	2	-5	149	148	1	3	11	11	-5	-5		
0	0	18	1	-24	0	3	9	64	63	0	6	8	40	-37	1	0	14	50	50	1	2	-4	10	-10	1	3	12	41	-38		
0	0	20	278	-278	0	3	10	49	46	0	6	9	8	15	1	0	16	3	3	1	2	-3	7	13	1	3	13	35	-33		
0	0	22	1	1	0	3	11	18	-22	0	6	10	11	-14	1	0	18	23	-19	1	2	-2	136	-137	1	4	-13	4	-3		
0	0	24	19	20	0	3	12	11	17	0	6	11	20	23	1	1	-16	37	-34	1	2	-1	57	48	1	4	-12	17	-14		
0	0	26	5	26	-20	0	3	13	3	0	6	12	24	3	1	1	-15	3	-8	1	2	0	34	-32	1	4	-11	4	3		
0	0	28	144	145	0	3	14	21	-26	0	6	13	28	-31	1	1	-14	18	-14	1	2	1	62	62	1	4	-10	50	47		
0	0	30	17	-20	0	4	0	42	39	0	7	1	9	-8	1	1	-13	10	15	1	2	2	91	95	1	4	-9	89	-92		
0	0	32	18	-15	0	4	1	12	-17	0	7	2	50	52	1	1	-12	55	58	1	2	3	163	168	1	4	-9	74	-68		
0	0	34	12	-15	0	4	2	27	30	0	7	3	62	-63	1	1	-11	9	9	1	2	4	103	108	1	4	-9	25	-27		
0	0	36	114	-115	0	4	3	56	-54	0	7	4	13	19	1	1	-10	27	25	1	2	5	12	-11	1	4	-6	102	-104		
0	0	38	1	21	0	4	4	142	-143	0	7	5	42	-58	1	1	9	4	14	1	2	6	103	-101	1	4	-5	4	4		
0	0	40	1	12	0	4	5	75	75	0	7	6	45	-45	1	1	-8	124	-121	1	2	7	43	43	1	4	-7	47	-55		
0	0	42	13	20	0	4	6	9	9	0	7	7	23	18	1	1	-7	44	-46	1	2	8	26	-31	1	4	-3	50	49		
0	0	44	15	38	0	4	7	62	67	0	7	8	-11	-11	1	1	-6	11	-10	1	2	9	5	5	1	4	-2	92	93		
0	0	46	1	15	0	4	8	59	60	0	7	9	-10	-10	1	1	5	105	-105	1	2	0	14	46	47	1	4	-1	142	142	
0	0	48	16	-2	0	4	9	7	9	0	7	10	20	-2	1	1	-4	143	144	1	3	-16	26	25	1	4	0	86	85		
0	0	50	17	-2	0	4	10	10	-10	0	7	11	31	-29	1	1	-3	1	3	1	3	-15	-1	1	4	1	0	11	-15		
0	0	52	1	25	-24	0	4	11	2	-2	7	12	31	29	1	1	2	1	4	1	4	0	67	67	1	4	1	116	-113		
0	0	54	252	-251	0	4	12	47	-44	0	8	1	-5	-5	1	1	-1	-1	-27	1	3	-13	23	-21	1	4	4	3	-9		
0	0	56	1	55	53	0	4	13	26	30	0	8	2	2	1	1	0	201	-199	1	3	-12	54	-58	1	4	4	4	-9		
0	0	58	1	25	31	0	4	14	-1	-1	0	8	3	32	-37	1	1	1	2	1	3	-11	2	2	1	4	1	41	39		
0	0	60	3	61	-42	0	5	1	44	-46	0	8	4	39	-34	1	1	2	29	-32	1	3	-10	44	-42	1	4	6	71	-70	
0	0	62	4	40	-36	0	5	2	137	-137	0	8	5	33	37	1	1	3	110	107	1	3	-9	-18	1	4	7	59	-60		
0	0	64	2	35	-9	0	5	3	104	-100	0	8	6	39	37	1	1	5	48	48	1	3	-8	71	71	1	4	8	20	27	
0	0	66	6	-4	0	5	4	14	-21	0	9	2	24	-21	1	1	5	11	5	1	3	-6	12	-17	1	4	10	53	-54		
0	0	68	7	40	-41	0	5	5	71	70	0	9	3	48	48	1	1	6	35	35	1	3	-6	12	-17	1	4	10	53	-54	
0	0	70	116	-113	0	5	6	119	121	0	9	4	4	14	14	1	1	7	38	-33	1	3	-5	68	-62	1	4	11	4	4	
0	0	72	2	10	-1	0	5	7	29	-24	0	9	5	49	52	1	1	8	175	-164	1	3	-6	18	-60	1	4	12	2	2	
0	0	74	2	10	-1	0	5	8	10	-17	1	0	-16	47	-49	1	1	9	15	15	1	3	-3	40	42	1	4	13	11	15	
0	0	76	2	12	22	20	0	5	9	24	-29	1	0	-14	47	-49	1	1	10	-10	1	3	-2	93	-96	1	5	-13	24	33	
0	0	78	2	13	22	20	0	5	10	53	-52	1	0	-16	47	-49	1	1	11	17	14	1	4	-1	94	96	1	5	-12	46	-41
0	0	80	2	13	26	-29	0	5	11	46	40	1	0	-10	80	77	1	1	12	18	18	1	3	0	94	98	1	5	-11	38	-37
0	0	82	2	14	-4	0	5	12	-4	-4	1	0	-8	33	29	1	1	-15	19	19	1	3	1	61	-57	1	5	-10	38	38	
0	0	84	2	15	-9	-2	5	13	21	19	1	0	-9	55	-91	1	2	-15	19	19	1	3	1	61	-57	1	5	-9	20	-29	
0	0	86	2	16	32	-30	0	5	14	40	37	1	0	-4	0	0	1	-13	32	38	1	3	3	57	-55	1	5	-8	55	-55	
0	0	88	3	1	70	72	0	6	0	45	-42	1	0	-2	190	169	1	2	-12	6	6	1	3	4	79	-83	1	5	-7	37	33
1	5	-4	14	-13	1	7	-8	30	36	1	10	1	46	55	2	1	11	15	15	2	3	-3	37	40	2	5	-5	27	40	19	
1	5	-5	54	98	1	7	-7	13	-14	1	11	-2	15	16	2	1	12	16	-12	2	3	-1	112	112	2	5	-3	24	14	19	
1	5	-6	133	130	1	7	-6	13	13	1	11	-2	15	16	2	1	13	-6	-6	2	3	-1	191	-192	2	5	-3	47	-44	-4	
1	5	-9	62	-61	1	7	-5	68	-73	1	11	-1	55	54	2	1	14	28	-36	2	3	0	125	129	2	5	-2	61	-58	8	
1	5	-9	73	68	1	7	-4	61	-63	2	0	-16	26	-32	2	2	-16	34	35	2	3	1	47	-48	2	5	-1	83	83	3	
1	5	-1	61	-59	1	7	-3	27	28	2	0	-14	42	-40	2	2	-15	5	5	2	3	2	110	-113	2	5	0	74	-76	6	
1	5	0	105	-109	1	7	-2	26	30	2	0	-12	49	53	2	2	-14	25	24	2	3	3	69	-73	2	5	1	68	72	1	
1	5	1	81	81	1	7	-1	58	58	2	0	-10	58	54	2	2	-12	33	-34	2	3	14	13	-15	2	5	2	65	83	3	
1	5	2	1	7	0	1	7	0	18	22	2	0	-8	111	-113	2	2	-12	63	-63	2	3	5	43	49	2	5	6	49	-52	
1	5	3	122	122	1	7	1	-6	-6	2	0	-6	121	-120	2	2	-11	16	17	2	3	6	53	52	2	5	4	38	30	0	
1	5	4	147	146	1	7	2	-1	-1	2	0	-4	191	190	2	2	-10	28	-30	2	3	7	75	-77	2	5	5	62	-58	5	
1	5	5	57	-55	1	7	3	82	-80	2	0	-2	92	93	2	2	-9	14	14	2	3	8	37	41	2	5	6				



Nach dieser Formulierung tragen die α -N-Atome eine negative, die β -N-Atome eine positive Partialladung, wodurch jeweils eine elektrostatische Anziehung zwischen dem α -N-Atom der einen und dem β -N-Atom der nächsten Azidogruppe hervorgerufen wird. Diese Anziehung äussert sich in dem relativ kleinen Winkel von 108° am α -N-Atom und besonders in dem ungewöhnlich kurzen Abstand von durchschnittlich $2,44 \text{ \AA}$ zwischen den genannten Atomen (van der Waals-Abstand $3,1 \text{ \AA}$; Bondi, 1964). Solche Verkürzungen gegenüber dem van der Waals-Abstand sind in ähnlichen Fällen auch von anderer Seite mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt worden (Krebs & Koenig,

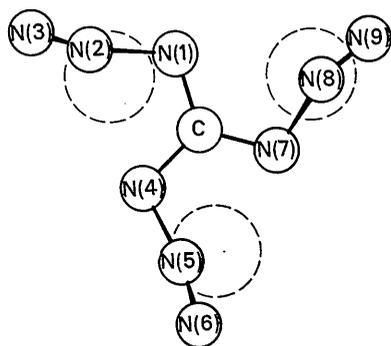


Fig. 1. Massstabgerechte Darstellung des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions in Projektion auf die von den Atomen N(1), N(4) und N(7) aufgespannte Ebene. Die gestrichelten Kreise deuten die Lage der nächstliegenden Cl-Atome des zugeordneten SbCl_6^- -Ions an.

1969). Ob der unerwartete Knick der Azidogruppe am β -N-Atom durch elektrostatische Abstossung zwischen den Elektronen der Dreifachbindung und der negativen Ladung am α -N-Atom der benachbarten Azidogruppe verursacht wird, sei dahingestellt, da auch interionische Wechselwirkungen für den Knick verantwortlich sein können (Abschnitt Packungsbetrachtungen).

Durch den Einfachbindungscharakter der α -N- β -N-Bindungen unterscheiden sich die Azidogruppen des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions von denen in anderen kovalenten Aziden; beispielsweise findet man im Methylazid einen α -N- β -N-Abstand von $1,24 \text{ \AA}$ (Livingston & Rao, 1960), der etwa einer Doppelbindung entspricht. Die Azidogruppen des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions haben also eher den Charakter von *N*-Diazoniumgruppen, verursacht durch den Elektronenbedarf des guanidiniumanalogen Grundgerüsts. Das Triazidocarbenium-Ion ist demnach kein Carbenium-Ion im eigentlichen Sinne; trotzdem möchten wir an diesem Namen festhalten, da er die Verbindung in durchsichtiger Weise bezeichnet.

Das SbCl_6^- -Ion

Die Oktaedersymmetrie des SbCl_6^- -Ions ist gut erfüllt (Tabelle 5), wie man besonders daran erkennt, dass alle Cl-Sb-Cl-Winkel fast genau bei 90° bzw. 180° liegen. Die Sb-Cl-Abstände sind nahezu gleich, und der Mittelwert $2,353 \text{ \AA}$ stimmt gut mit demjenigen der bekannten Hexachloroantimonate des *p,p'*-Bis-(diphenylcarbonium)-diphenyl- (McKechnie & Paul, 1967) und des Acetyl-Ions (Le Carpentier & Weiss, 1967) überein. Immerhin fällt auf, dass sich der Abstand Sb-Cl(6) mit $2,332 \text{ \AA}$ deutlich von den übrigen abhebt; die Ursache hierfür dürfte in den Packungsverhältnissen zu suchen sein, worauf wir noch zurückkommen werden. Die grösste Abweichung vom mittleren Cl-Cl-Abstand von $3,328 \text{ \AA}$ beträgt 1%.

Tabelle 4. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) im $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion

Um die pseudotrigonale Symmetrie des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions zu zeigen, wurden die Daten derart angeordnet, dass jeweils diejenigen Werte eine Zeile bilden, die im Idealfall symmetrieäquivalent wären. Wo E anstelle einer Atombezeichnung steht, ist der Abstand bzw. Winkel zur 'besten' Ebene durch das $\text{C}(\alpha\text{-N})_3$ -Grundgerüst gemeint. Bei den in Klammern angegebenen Standardabweichungen, die sich jeweils auf die letzten Stellen der Werte beziehen, ist auch die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten enthalten.

C— α -N	C—N(1)	1,312 (18)	C—N(4)	1,358 (18)	C—N(7)	1,348 (18)
α -N- β -N	N(1)-N(2)	1,411 (19)	N(4)-N(5)	1,361 (19)	N(7)-N(8)	1,398 (18)
β -N- γ -N	N(2)-N(3)	1,022 (17)	N(5)-N(6)	1,069 (16)	N(8)-N(9)	1,062 (17)
E— α -N	E—C	0,013 (19)	E—N(4)	-0,004 (19)	E—N(7)	-0,004 (15)
E— β -N	E—N(1)	-0,004 (19)	E—N(5)	0,051 (24)	E—N(8)	0,186 (19)
E— γ -N	E—N(2)	0,063 (20)	E—N(6)	0,121 (26)	E—N(9)	0,192 (19)
C— β -N	C—N(2)	2,194 (22)	C—N(5)	2,199 (23)	C—N(8)	2,222 (23)
α -N- α -N'	N(1)-N(4)	2,302 (19)	N(4)-N(7)	2,346 (25)	N(1)-N(7)	2,310 (21)
α -N- β -N'	N(1)-N(8)	2,464 (26)	N(2)-N(4)	2,400 (24)	N(5)-N(7)	2,462 (25)
α -N-C- α -N'	N(1)-C—N(4)	119,2 (1,7)	N(4)-C—N(7)	120,2 (1,7)	N(7)-C—N(1)	120,6 (1,7)
C- α -N- β -N	C—N(1)-N(2)	107,3 (1,4)	C—N(4)-N(5)	108,0 (1,7)	C—N(7)-N(8)	108,0 (1,3)
α -N- β -N- γ -N	N(1)-N(2)-N(3)	162,5 (2,2)	N(4)-N(5)-N(6)	167,1 (2,5)	N(7)-N(8)-N(9)	160,0 (2,0)
E- α -N- β -N	E—N(1)-N(2)	2,8 (1,1)	E—N(4)-N(5)	2,3 (1,3)	E—N(7)-N(8)	7,8 (9)

Packungsbetrachtungen

Die Anordnung der $C(N_3)_3^+$ - und $SbCl_6^-$ -Ionen in der Kristallstruktur ist aus Fig. 2 ersichtlich. Wenn man von feineren Details absieht, erkennt man flächenzentrierte Schichten von $SbCl_6^-$ -Ionen parallel ($\bar{1}02$), zwischen denen die $C(N_3)_3^+$ -Ionen derart angeordnet sind, dass deren Schwerpunkte ebenfalls flächenzentrierte Schichten parallel ($\bar{1}02$) bilden. Die Schichten sind so gegeneinander versetzt, dass jedes Ion der einen Sorte von acht Ionen der anderen umgeben ist; der generelle Aufbau erinnert damit an den CsCl-Typ. Natürlich sind die Abweichungen von diesem Typ erheblich; sie lassen sich im Sinne einer rhomboedrischen Verzerrung wie bei $KBrO_3$ deuten (Wyckoff, 1964), gehen aber noch darüber hinaus.

Zu einem Verständnis für die Verzerrung gelangt man durch die Analyse der interatomaren Abstände zwischen den Atomen des $C(N_3)_3^+$ -Ions und seinen acht $SbCl_6^-$ -Nachbarn, welche deutlich verschiedene Wechselwirkungen zwischen dem Kation und seinen nächsten Nachbarn aufzeigt. Wie Fig. 3 in Verbindung mit Tabelle 6 erkennen lässt, beschränkt sich der mögliche Einfluss von sechs der acht $SbCl_6^-$ -Ionen nur auf die γ -N-Atome des Kations (in Fig. 3 durch punktierte Linien angedeutet). Die übrigen zwei $SbCl_6^-$ -Nachbarn schliessen das $C(N_3)_3^+$ -Ion mit den Flächen $Cl(1)-Cl(2)-Cl(3)$ und $Cl(4'')-Cl(5'')-Cl(6'')$ 'sandwich'-artig ein. Hierbei fällt auf, dass ein besonders enger geometrischer Bezug zwischen den Atomen der Fläche $Cl(1)-Cl(2)-Cl(3)$ und den 3 β -N-Atomen N(8), N(5) und N(2) besteht (Fig. 4, Tabelle 6). Dieser Bezug ist ein starkes Argument dafür, dass der elektrostatische Ladungsausgleich zwischen Kation und Anion bevorzugt über die genannten Atome erfolgt; denn wie im Abschnitt über das $C(N_3)_3^+$ -Ion gezeigt wurde, konzentriert sich die positive Ladung des Kations auf die β -N-Atome, während die negative Ladung des Anions sicherlich auf den Cl-Atomen lokalisiert ist. Dass sich die Atome, über die der Ladungsausgleich erfolgt, nicht streng gegenüberstehen, geht aus Fig. 1 deutlich

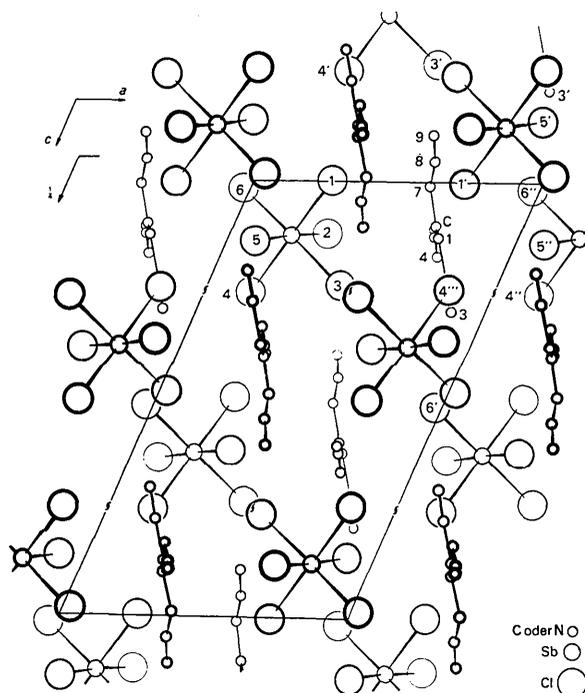


Fig. 2. Projektion der Struktur von $[C(N_3)_3]SbCl_6$ parallel zur b -Achse.

hervor. Diese Abweichung, die übrigens im Falle strenger Linearität der Azidogruppen noch grösser wäre, dürfte auf Störungen durch diejenigen $SbCl_6^-$ -Gruppen zurückzuführen sein, die den γ -N-Atomen benachbart sind.

Die vorausgegangenen Ausführungen zeigen, dass bei Berücksichtigung elektrostatischer Gesichtspunkte dem $C(N_3)_3^+$ -Ion in erster Linie ein einziges $SbCl_6^-$ -Ion zuzuordnen ist. Wenn man in diesem Sinne das in Fig. 4 dargestellte Ionenpaar als eigentliches Bauelement der Kristallstruktur ansieht, so lässt sich die Struktur als dichteste Packung solcher Ionenpaare beschreiben, wobei sich enge Parallelen zu einer der von

Tabelle 5. Abstände (Å) und Winkel (°) im $SbCl_6^-$ -Ion

Die Standardabweichung in Klammern schliesst die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten mit ein.

Sb-Cl(1)	2,349 (5)	Cl(1)-Sb-Cl(4)	179,5 (4)
Sb-Cl(2)	2,353 (5)	Cl(2)-Sb-Cl(5)	178,5 (2)
Sb-Cl(3)	2,360 (8)	Cl(3)-Sb-Cl(6)	179,1 (3)
Sb-Cl(4)	2,367 (5)		
Sb-Cl(5)	2,357 (5)		
Sb-Cl(6)	2,332 (8)		
Cl(1)-Cl(2)	3,349 (7)	Cl(1)-Sb-Cl(2)	90,9 (2)
Cl(1)-Cl(3)	3,346 (11)	Cl(1)-Sb-Cl(3)	90,6 (2)
Cl(1)-Cl(5)	3,339 (8)	Cl(1)-Sb-Cl(5)	90,4 (2)
Cl(1)-Cl(6)	3,300 (8)	Cl(1)-Sb-Cl(6)	89,7 (2)
Cl(2)-Cl(3)	3,328 (7)	Cl(2)-Sb-Cl(3)	89,8 (2)
Cl(2)-Cl(4)	3,326 (8)	Cl(2)-Sb-Cl(4)	89,6 (2)
Cl(2)-Cl(6)	3,293 (10)	Cl(2)-Sb-Cl(6)	89,3 (2)
Cl(3)-Cl(4)	3,335 (8)	Cl(3)-Sb-Cl(4)	89,7 (2)
Cl(3)-Cl(5)	3,315 (10)	Cl(3)-Sb-Cl(5)	89,3 (2)
Cl(4)-Cl(5)	3,315 (7)	Cl(4)-Sb-Cl(5)	89,1 (2)
Cl(4)-Cl(6)	3,325 (11)	Cl(4)-Sb-Cl(6)	90,1 (2)
Cl(5)-Cl(6)	3,360 (8)	Cl(5)-Sb-Cl(6)	91,5 (2)

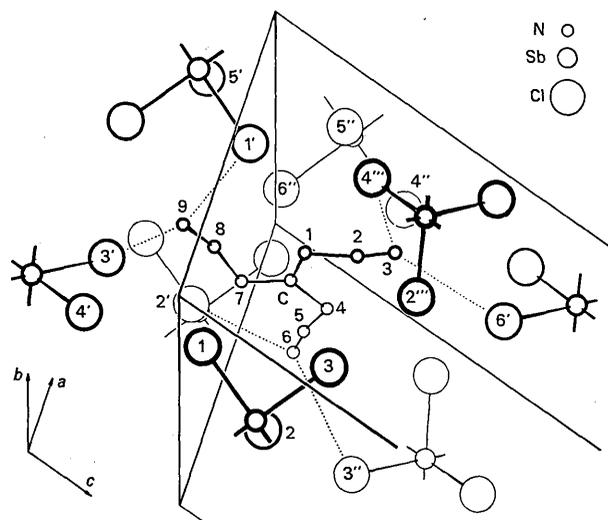


Fig. 3. Perspektivische Darstellung der Nachbarschaftsverhältnisse um das $C(N_3)_3^+$ -Ion.

Matsumoto & Nowacki (1966) diskutieren, aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung abgeleiteten Ellipsoidpackungen ergeben.

Das an die Ebene des $C(N_3)_3^+$ -Ions anliegende, nicht zum Ionenpaar gehörende $SbCl_6^-$ -Ion kommt mit seinem Atom $Cl(6'')$ den Atomen $N(7)$ und C relativ nahe (Tabelle 6) und übt offenbar einen Druck auf diese aus. Wahrscheinlich sind die geringfügigen Abweichungen von der idealen Punktsymmetrie 3 des $C(N_3)_3^+$ -Ions (Tabelle 4) in erster Linie eine Folge dieses Drucks. Der auf der Bindung $Sb-Cl(6'')$ lastende

Gegendruck wird durch die enge Nachbarschaft des Atoms $N(3')$ noch verstärkt und spiegelt sich in der im Abschnitt über das $SbCl_6^-$ -Ion erwähnten Verkürzung dieser Bindung wieder (Abstand $N(3')-Cl(6'') = N(3)-Cl(6')$, vgl. Tabelle 6 und Fig. 2).

Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme

Für die Berechnungen an der Electrológica X8 der Universität Karlsruhe dienten uns folgende Algol-Programme:

Hintzmann, W., Ecker, E. & Hoffmann, N. (1968). Programm zur Verfeinerung der Gitterkonstanten. *Solid State Comm.* **6**, 441.

Bärnighausen, H. (1964). Programm zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.

Krabbendam, H. & v. Soest, T. C. (1966). Programm zur Strukturfaktorberechnung. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

Rutten, W., Geise, H. & Hesper, B. (1963). Programm zur Berechnung der 'besten' Ebene durch einen Satz gegebener Atome. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

An der Siemens 2002 des Rechenzentrums der Universität Freiburg rechneten wir mit folgenden Programmen in Maschinensprache:

v. Plehwe, A. & Bärnighausen, H. (1963). Programm für die Berechnung dreidimensionaler Fouriersynthesen.

Lehmann, A. (1967). Programm zur Erzeugung des Steuerlochstreifens für die graphische Darstellung von Fourier-Diagrammen auf einem Zeichengerät der Firma Benson, Frankreich.

Tabelle 6. Die kürzesten Abstände (Å) zwischen Atomen benachbarter Ionen in $[C(N_3)_3]SbCl_6$

Van der Waals-Abstände nach Bondi (1964) zum Vergleich: $N-Cl$ 3,3 Å; $Cl-Cl$ 3,5 Å.
Die Standardabweichungen in Klammern enthalten auch die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten.

$N(7)-Cl(6'')$	3,293 (15)	$N(2)-Cl(3)$	3,414 (18)
$N(3)-Cl(4'')$	3,323 (17)	$N(9)-Cl(1')$	3,464 (18)
$C-Cl(6'')$	3,345 (18)	$N(5)-Cl(2)$	3,466 (23)
$N(3)-Cl(6')$	3,357 (17)	$N(7)-Cl(1)$	3,468 (16)
$N(9)-Cl(3')$	3,365 (18)	$N(6)-Cl(3'')$	3,478 (25)
$N(6)-Cl(2')$	3,380 (21)	$N(2)-Cl(5'')$	3,494 (18)
$N(8)-Cl(1)$	3,384 (19)	$N(4)-Cl(4'')$	3,502 (20)
$Cl(3)-Cl(2'')$	3,480 (8)	$Cl(1')-Cl(5'')$	3,831 (11)
$Cl(1)-Cl(4')$	3,498 (9)	$Cl(5')-Cl(5'')$	3,947 (13)

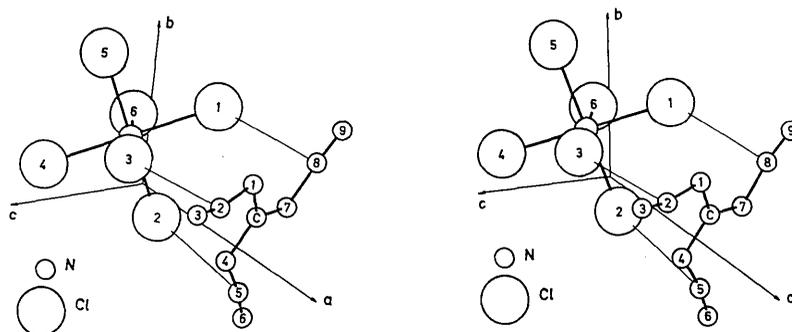


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $[C(N_3)_3]SbCl_6$, gezeichnet mit Hilfe des Geräts 'Perspektomat P-40' der Firma F. Forster, Schaffhausen (Schweiz).

An der IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe rechneten wir mit folgenden Programmen: Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1962). *ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1964). *ORFFE. A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Wir danken Herrn Dr J. Kroon vom Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit Utrecht für die Überlassung einer Reihe von Rechenprogrammen und Herrn A. Lehmann für die Unterstützung bei der Ausführung der Rechenarbeiten am Rechenzentrum der Universität Freiburg. Dank des Entgegenkommens von Herrn Prof. Dr H. Wondratschek konnte der experimentelle Teil der Arbeit am mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe ausgeführt werden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur

BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441.
 BRYDEN, J. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 677.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321.

CURTIS, R. M. & PASTERNAK, R. A. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 675.
 DONOHUE, J., LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 655.
 DRENTH, J., DRENTH, W., VOS, A. & WIEBENGA, E. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 424.
 HOFMANN, E. G. & JAGODZINSKI, H. (1955). *Z. Metallk.* **46**, 601.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III. Table 4.1.3. Birmingham: Kynoch Press.
 KREBS, B. & KOENIG, D. F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1022. Dort weitere Literaturangaben.
 LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris, ser. C*, **265**, 797.
 LIVINGSTON, R. L. & RAO, C. N. R. (1960). *J. Phys. Chem.* **64**, 756.
 MATSUMOTO, T. & NOWACKI, W. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 401.
 MCKECHNIE, J. S. & PAUL, I. C. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5482.
 MENDEL, H. & HODGKIN, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 443.
 MÜLLER, U. & DEHNICKE, K. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 825. *Angew. Chem. International edition* **5**, 841.
 MÜLLER, U. & DEHNICKE, K. (1970). In Vorbereitung.
 MORIMOTO, C. N. & LINGAFELTER, E. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 335.
 OKAYA, Y. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 681.
 SCHMIDT, A. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 3725.
 WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 2, p. 381. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1679

Die Kristallstruktur des $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$

VON HEINZ FOLLNER UND BRUNO BREHLER

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

(Eingegangen am 11. März 1969 und wiedereingereicht am 25. Juli 1969)

$\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ crystallizes from aqueous solutions with unit-cell dimensions $a_0 = 6.29$, $b_0 = 12.82$, $c_0 = 15.94$ Å. The space-group is *Pbca* with $Z = 12$. The structure was solved by direct methods. By least-squares methods with individual isotropic temperature factors and individual weights the structure was refined to $R_1 = 6.5\%$. Two-thirds of the zinc atoms are tetrahedrally coordinated by four chlorine atoms, the other third octahedrally by four water molecules and two chlorine atoms.

Einleitung

Die Kristallstrukturen der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Zinkhalogenidhydrate sind bislang unbekannt.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung müssen in einer Reihe solcher Hydrate Bauprinzipien verwirklicht sein, die weder von Zinkhalogeniden noch von Alkalihalogenozinkaten her bekannt sind. Im Rahmen der Bearbeitung der Kristallchemie des Zinks wurde daher mit der Untersuchung dieser Verbindungsgruppe begonnen.

Experimentelles

$\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert bei Zimmertemperatur aus wässrigen ZnCl_2 -Lösungen bevorzugt in sechseckigen Platten aus. Die Zusammensetzung der Kristalle, die von Mylius & Dietz (1905) ursprünglich als $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angegeben wurde, erwies sich nach analytischen Ergebnissen von Bassett & Croucher (1930) als $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Da die Kristalle sehr hygroskopisch sind, musste die Substanz bei den Röntgenuntersuchungen in Glaskapillaren eingeschlossen werden. Aus Precessionaufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten: