

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:

$$a = 6,29 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 12,82 \pm 0,07$$

$$c = 15,94 \pm 0,08$$

Der Zellinhalt beträgt 12 Formeleinheiten.

Die Auslöschungen der Reflexe sind charakteristisch für die Raumgruppe $Pbca$. Für die Messung der Röntgeninterferenzen stand ein Einkristallgoniometer nach dem Weissenberg-equi-inclination-Verfahren mit automatisierter Messroutine zur Verfügung. Um die Absorptionsfehler klein zu halten, wurde monochromatisierte $\text{Ag K}\alpha$ -Strahlung verwandt. Jeder Reflex wurde zur Mittelwertbildung in zwei symmetrisch gleichwertigen Oktanten vermessen. Es wurden so die Intensitäten von 333 unabhängigen hkl -Reflexen erhalten.* Die Strukturbestimmung hat die Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur des $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ konnte durch eine direkte Phasenbestimmung nach den von Karle & Hauptman (1953) angegebenen Methoden gelöst werden. Die Berechnung der Vorzeichen erfolgte mit der als \sum_2 bezeichneten Gleichung

$$\sum_2 : \text{sign}(E_H) = \text{sign}(E_K \cdot E_{H-K})$$

$$E_H = |F_H| / \sqrt{\sum_{v=1}^N f_v^2} \dagger$$

Für die Anwendung von \sum_2 wurde ein Algol-Programm geschrieben. In der Tabelle 1 sind die Mittel- und Häufigkeitswerte der experimentell gefundenen E_H -Verteilung aufgeführt.

Mit den Startwerten

$$E(314) = +2,51$$

$$E(1,5,11) = +2,60$$

$$E(304) = +2,38$$

$$E(268) = a \cdot 2,93$$

konnten die Vorzeichen von 48 Reflexen mit $|E_H| \geq 1,5$ berechnet werden. Nach Ausdehnung der Rechnung

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

† Die Berechnung der E_H -Werte wurde mit dem X-ray 63 Systemband (1965) durchgeführt. Ebenso erfolgte die Berechnung der Fouriersynthese und die Verfeinerungsrechnung mit Programmteilen dieses Systems.

auf $|E_H| \geq 1$ wurden weitere 52 Vorzeichen ermittelt. In 36 dieser 100 Vorzeichen war der Buchstabe a enthalten. Mit den beiden Möglichkeiten $a = +1$ und $a = -1$ wurden Fouriersynthesen gerechnet. Aufgrund von Abstandsbetrachtungen stellte sich $a = +1$ als die richtige Lösung heraus (Fig. 1). Der Fouriersynthese konnten die Zink- und Chlorpositionen entnommen werden. Die Lage der Wassermoleküle ergab sich eindeutig erst aus einer weiteren Fouriersynthese, die mit 200 Strukturamplituden und den Vorzeichen aus den Zink- und Chlorpositionen gerechnet wurde. In der E_H -Fouriersynthese waren für das Wasser zwar an den richtigen Stellen Maxima vorhanden (Kreuze in Fig. 1), sie hoben sich aber nicht signifikant vom Untergrund ab. Ein Vergleich der nach \sum_2 berechneten Vorzeichen mit den späteren Ergebnissen zeigte, dass alle Phasen richtig bestimmt worden waren.

Tabelle 1. Mittel- und Häufigkeitswerte der $|E_H|$

	Experimentelle Werte	Theoretische Werte (Karle, 1961)
$\langle E_H \rangle$	0,821	0,798
$\langle E_H ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E_H ^2 - 1 \rangle$	0,934	0,968
$ E_H \geq 1$	27,9%	32%
$ E_H \geq 2$	4,7	5
$ E_H \geq 3$	0,2	0,3

Die Verfeinerung der Ortsparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate führte bei konstant gehaltenem allgemeinen Temperaturfaktor (der Wert $B=0,99$ wurde der Wilsonstatistik entnommen) zu einem R_1 -Wert von 11,7%. Durch die Freigabe der individuellen Temperaturfaktoren sank der R_1 -Wert auf 10,9%. Anschliessend wurden die Einheitsgewichte durch individuelle Gewichte ersetzt. Als Gewicht wurde folgender Wert eingesetzt:

$$\omega = 1/\sigma$$

$$\sigma = |F_1(hkl) - F_2(hkl)|,$$

wobei F_1 und F_2 Strukturamplituden aus symmetrisch gleichwertigen Oktanten sind. Der gewichtete R_1 -Wert sank dabei auf 6,5%, während der Ausdruck $[\sum(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$, der nach Peterson & Levy (1957) bei richtigen Gewichten 1 betragen soll, den Wert 2,49 annahm. Bei der Rechnung mit Einheitsgewichten betrug der Wert 11,27. Die endgültigen Parameter sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Endgültige Atomparameter

	x	y	z	B
Zn(1)	0,0	0,0	0,0	$1,48 \pm 0,18$
Zn(2)	$0,0457 \pm 0,0006$	$0,2251 \pm 0,0004$	$0,1810 \pm 0,0002$	$0,92 \pm 0,18$
Cl(1)	$0,0319 \pm 0,0012$	$0,4000 \pm 0,0008$	$0,1796 \pm 0,0005$	$1,12 \pm 0,25$
Cl(2)	$0,1868 \pm 0,0011$	$0,1636 \pm 0,0008$	$0,0623 \pm 0,0005$	$2,00 \pm 0,23$
Cl(3)	$0,1972 \pm 0,0013$	$0,1628 \pm 0,0008$	$0,3011 \pm 0,0004$	$1,68 \pm 0,26$
$\text{H}_2\text{O}(1)$	$-0,0429 \pm 0,0032$	$-0,0586 \pm 0,0016$	$0,1164 \pm 0,0014$	$2,32 \pm 0,63$
$\text{H}_2\text{O}(2)$	$-0,2895 \pm 0,0032$	$0,0675 \pm 0,0015$	$0,0122 \pm 0,0010$	$0,73 \pm 0,52$

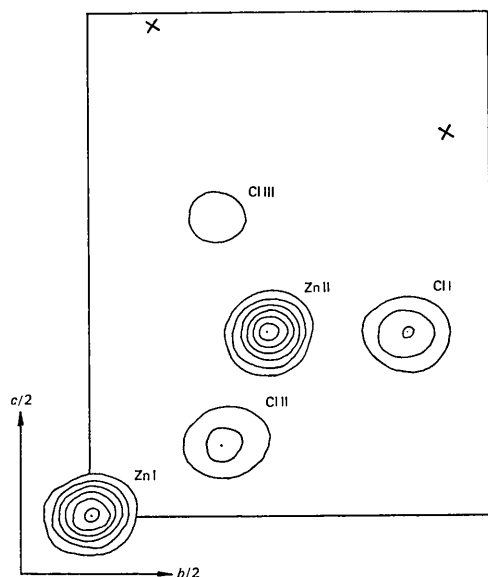


Fig. 1. Projektion der dreidimensionalen E_H -Fouriersynthese ($a = +1$) auf (100). (Es sind nur Maxima der unabhängigen Punktlagen eingezeichnet. Die Schichtlinien sind äquidistant. Als Nullniveau wurde die allgemeine Untergrundschwankung gewählt).

Diskussion der Struktur

Die Strukturbestimmung des $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ hat ergeben, dass das Zink sich in zwei verschiedenen Koordinationen befindet (Fig. 2). Zwei Drittel der Zinkatome werden tetraedrisch von 4 Chloratomen umgeben. Die Abstands- und Winkelangaben der Tabelle 3 zeigen, dass es sich dabei um ein leicht deformiertes Tetraeder handelt. Die Zink-Chlor-Abstände sind sehr ähnlich denen, die in den ZnCl_2 -Modifikationen (Brehler, 1961) und in anderen Zinkverbindungen mit tetraedrischer Chlorumgebung gefunden werden. Die $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder sind über Ecken zu Zick-Zack-

Ketten parallel zur a -Achse verknüpft. Zwischen jeweils zwei parallelen Tetraederketten befinden sich die restlichen Zinkatome in oktaedrischer Umgebung (Tabelle 4). Ihr Koordinationspolyeder besteht aus vier Wassermolekülen und zwei Chloratomen aus zwei verschiedenen Tetraederketten (Fig. 2). Der Zink-Chlor-Abstand entspricht mit 2,60 Å fast der Summe der Ionenradien und ist vergleichbar mit den Zn-Cl-Abständen im $\beta\text{-ZnOHCl}$ (Forsberg & Nowacki, 1959). Jedes Wassermolekül wird von einem Zinkatom und zwei Wassermolekülen des gleichen Koordinationsoktaeders sowie von einer Anzahl verschieden weit entfernter Chloratome umgeben (Tabelle 5).

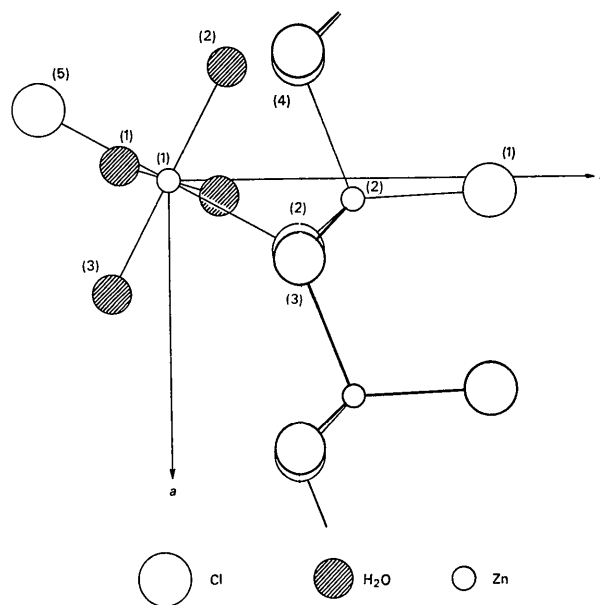


Fig. 2. Projektion der Zinkkoordinationspolyeder. (Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt immer abwechselnd über die Chloratome (3) und (4); die Bezifferung bezieht sich auf die Abstandstabellen.)

Tabelle 3. Abstände und Winkel im Zinkkoordinationstetraeder

Zn(2)-Cl(1)	2,24 ± 0,02 Å	Cl(1)-Zn(2)-Cl(2)	111,1 ± 0,4°
Zn(2)-Cl(2)	2,23 ± 0,01	Cl(1)-Zn(2)-Cl(3)	112,0 ± 0,4
Zn(2)-Cl(3)	2,28 ± 0,01	Cl(1)-Zn(2)-Cl(4)	107,7 ± 0,4
Zn(2)-Cl(4)	2,35 ± 0,01	Cl(2)-Zn(2)-Cl(3)	114,9 ± 0,5
		Cl(2)-Zn(2)-Cl(4)	110,7 ± 0,4
		Cl(3)-Zn(2)-Cl(4)	99,7 ± 0,4
Cl(1)-Cl(2)	3,69 ± 0,02		
Cl(1)-Cl(3)	3,75 ± 0,02		
Cl(1)-Cl(4)	3,71 ± 0,02		
Cl(2)-Cl(3)	3,81 ± 0,02		
Cl(2)-Cl(4)	3,77 ± 0,02		
Cl(3)-Cl(4)	3,54 ± 0,02		

Tabelle 4. Abstände und Winkel im Zinkkoordinationsoktaeder

Zn(1)-Cl(2)	2,60 ± 0,01 Å	H ₂ O(1)-Zn(1)-H ₂ O(2)	87,2° ± 0,8°
Zn(1)-H ₂ O(1)	2,02 ± 0,02	Cl(2)-Zn(1)-H ₂ O(1)	90,5 ± 0,7
Zn(1)-H ₂ O(2)	2,03 ± 0,02	Cl(2)-Zn(1)-H ₂ O(2)	91,4 ± 0,6
Cl(2); (5)-H ₂ O(1)	3,31 ± 0,03 Å;	3,28 ± 0,03 Å	
Cl(2); (5)-H ₂ O(2)	3,34 ± 0,02 ;	3,26 ± 0,03	
H ₂ O(1)-H ₂ O(2); (3)	2,79 ± 0,03 ;	2,93 ± 0,03	

Tabelle 5. Abstände der den Wassermolekülen benachbarten Chloratomen

Cl(6)—H ₂ O(1)	3,28 ± 0,03 Å	Cl(6)—H ₂ O(2)	3,22 ± 0,02 Å
Cl(2)—H ₂ O(1)	3,28 ± 0,03	Cl(2)—H ₂ O(2)	3,26 ± 0,03
Cl(7)—H ₂ O(1)	3,29 ± 0,03	Cl(7)—H ₂ O(2)	3,28 ± 0,03
Cl(5)—H ₂ O(1)	3,31 ± 0,03	Cl(5)—H ₂ O(2)	3,34 ± 0,02
Cl(8)—H ₂ O(1)	3,41 ± 0,03	Cl(8)—H ₂ O(2)	3,61 ± 0,03
Cl(9)—H ₂ O(1)	3,53 ± 0,03	Cl(9)—H ₂ O(2)	3,65 ± 0,03
Cl(4)—H ₂ O(1)	3,93 ± 0,03	Cl(10)—H ₂ O(2)	3,75 ± 0,02

Die Berechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt auf der IBM 7094 und im Rechenzentrum der Technischen Universität Clausthal auf der Zuse Z23 durchgeführt.

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

Literatur

BREHLER, B. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 313.

BASSETT, H. & CROUCHER, H. H. (1930). *J. Chem. Soc.* p. 1784.

FORSBERG, H.-E. & NOWACKI, W. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 1049.

KARLE, I. L. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 497.

KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*. American Crystallographic Association, Monograph No. 3.

MYLIUS, F. & DIETZ, R. (1905). *Z. anorg. Chem.* **44**, 209.

PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 70.

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, 1682

A Method for Partial Structure Evaluation*

BY M. L. HACKERT AND R. A. JACOBSON

Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa 50010, U.S.A.

(Received 28 July 1969)

A simple method is described for evaluating the correctness of a partial structure based on a discriminator function whose value depends on the absolute value of the difference between the observed and calculated Patterson functions. The method was tested on an organic compound having forty-eight light atoms, carbon and oxygen atoms, in the unit cell. The results obtained support the usefulness of the discriminator in distinguishing incorrect atom positions. This was true even with very small initial fragments where the conventional discrepancy *R*-index is most insensitive. The discriminator function is sensitive to correct positioning of atoms in the fragment depending on the sharpness of the peaks. Improper scaling of the observed structure factor data affected the value of the integral but not the usefulness of the discriminator.

Introduction

The crystallographer has at his disposal today a number of techniques to obtain trial structures, including such direct methods as symbolic addition and such indirect ones as Patterson superposition techniques. Using any of these techniques with reasonably complex structures, the investigator usually finds that a number of decisions must be made concerning peaks on resultant maps as to whether such peaks belong in the structure or are just spurious. The usual crystallographic discrepancy index, $R = (\sum |F^o| - |F^c|) / \sum |F^o|$ is of little help in this regard until nearly all atoms have been placed in reasonably correct positions. A much more valuable function would be one which could be

used to test a structural fragment of any size — a discrepancy or discriminator function which could be used to test whether each atom as it is added in turn appears to be correct. We wish to report the development of such a function.

The discriminator function

One of the tests that can be used to evaluate the correctness of a structure is to compare the agreement between the calculated and observed Patterson functions. In a correct structure, for every peak in P^c , there should be a corresponding peak that occurs in P^o . (In fact it is easy to show that minimization of the quantity $\int (P^o - P^c)^2 dV$ is equivalent to a least-squares refinement on intensities). The same kind of approach is applicable in the case where only a fragment of the structure is known. Here also, wherever there is a peak

* Work was performed at the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission. Contribution No. 2597.