

Die Kristallstruktur von β -KZnBr₃·2H₂O und KZnJ₃·2H₂O

VON RÜDIGER HOLINSKI UND BRUNO BREHLER

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

(Eingegangen am 27. Januar 1969)

β -KZnBr₃·2H₂O and KZnJ₃·2H₂O are isostructural. β -KZnBr₃·2H₂O: $a_0=9.327 \pm 0.003$, $b_0=13.067 \pm 0.004$, $c_0=6.786 \pm 0.002$ Å, space group $P2_12_12_1$, $Z=4$. KZnI₃·2H₂O: $a_0=9.950 \pm 0.003$, $b_0=13.726 \pm 0.004$, $c_0=7.072 \pm 0.002$ Å, space group $P2_12_12_1$, $Z=4$. The structure has been solved by Patterson and Fourier methods. A least-squares refinement has given $R_1=0.064$ for β -KZnBr₃·2H₂O and $R_1=0.084$ for KZnI₃·2H₂O. Zinc is tetrahedrally coordinated by three halogen atoms and one water molecule.

Einleitung

In allen bisher strukturell bekannten Alkalihalogenozinkaten befindet sich das Zink in tetraedrischer Viererkoordination. In Verbindungen mit dem Atomverhältnis Zn:X=1:4 und 1:5 (X=Cl, Br, J) liegen isolierte [ZnX₄]-Tetraeder vor (z.B. Brehler, 1960; Klug & Alexander, 1944). Verbindungen mit Zn:X=1:3 kristallisieren aus wässrigen Lösungen ausschliesslich

als Hydrate. In den bislang bekannten Strukturen solcher Hydrate liegen isolierte [ZnX₃(H₂O)]-Tetraeder vor (z.B. Süsse & Brehler, 1964).

Vom KZnBr₃·2H₂O sind zwei verschiedene Modifikationen gefunden worden, die sich unter sehr ähnlichen Bedingungen bilden. Nach der Aufklärung der Struktur des α -KZnBr₃·2H₂O (Follner & Brehler, 1968) schien es von kristallchemischem Interesse festzustellen, wie sich die Strukturen beider Modifikationen voneinander unterscheiden.

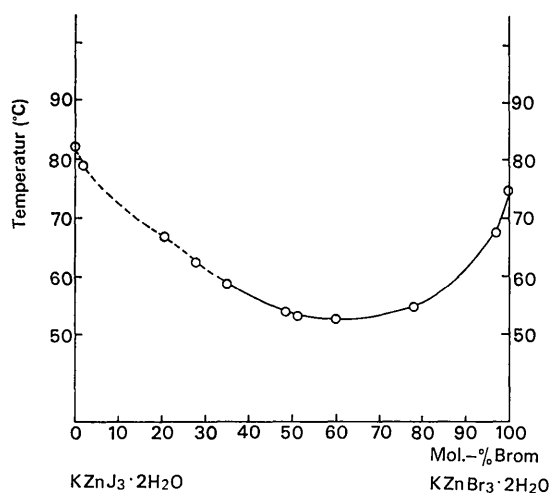


Fig. 1. Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Mischkristallzusammensetzung. (Im Bereich des gestrichelten Kurventeils schmilzt die Substanz inkongruent).

Experimentelles und kristallographische Daten

Aus wässrigen Lösungen äquimolarer Mengen von ZnBr₂ und KBr bzw. ZnJ₂ und KJ kristallisieren bei Zimmertemperatur über H₂SO₄ glasklare Kristalle von prismatischem Habitus der Zusammensetzung β -KZnBr₃·2H₂O bzw. KZnJ₃·2H₂O.* Beide Verbindungen erwiesen sich im Verlauf der Strukturbestimmung als isotyp. Trachtbestimmend sind {110} und {111}.

Zwischen beiden Kristallarten wurde vollständige Mischkristallbildung beobachtet.

Die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von der Zusammensetzung der Mischkristalle ist in Fig. 1 dargestellt. (Die Messung der Schmelztemperaturen erfolgte mit einem Mikroskop-Heiztisch, die Bestimmung

* Bei einem Molverhältnis KBr:ZnBr₂=1,75:1 kristallisiert bevorzugt α -KZnBr₃·2H₂O aus; aus äquimolaren Lösungen wurden vereinzelt jedoch ebenfalls α -KZnBr₃·2H₂O-Kristalle erhalten.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften

	β -KZnBr ₃ ·2H ₂ O	KZnJ ₃ ·2H ₂ O
Schmelzpunkt	75 ± 1 °C	84 ± 1 °C
Dichte, g·cm ⁻³	3,00	3,55
Spaltbarkeit	merklich nach (001)	merklich nach (001)
Opt. Charakter	zweiachsig negativ	zweiachsig negativ
Brechungsindices n_D	$n_\alpha: 1,600 \pm 0,001 \parallel c$ $n_\beta: 1,648 \pm 0,001 \parallel a$ $n_\gamma: 1,663 \pm 0,001 \parallel b$	$n_x: 1,724 \pm 0,001 \parallel c$ $n_\beta: 1,798 \pm 0,001 \parallel a$ $n_\gamma: 1,81 \parallel b$
Achsenwinkel	2V: 58 ± 1 °	2V: 63 ± 1 °

des Br-J-Verhältnisses wurde röntgenfluoreszenzanalytisch vorgenommen.) Kristalle mit höherem Jodgehalt als KZn(Br_{0,56}J_{0,44})₃·2H₂O entstehen aus jodärmeren, Kristalle mit niedrigerem Jodgehalt aus jodreicheren Lösungen als es der Zusammensetzung der Mischkristalle entspricht.

In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten beider Verbindungen zusammengestellt.

Beide Verbindungen sind hygroskopisch, die Kristalle mussten daher für röntgenographische Untersuchungen in Glaskapillaren eingeschmolzen werden. Die Justierung der Kristalle erfolgte nach dem direkten Verfahren nach Otto (1960) mithilfe eines Röntgenbildverstärkers.

Die beobachteten Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppe $P2_12_1$. Die genauen Gitterkonstanten wurden aus Guinieraufnahmen ermittelt:

β -KZnBr ₃ ·2H ₂ O	KZnJ ₃ ·2H ₂ O
$a_0 = 9,327 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$a_0 = 9,950 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$b_0 = 13,067 \pm 0,004$	$b_0 = 13,726 \pm 0,004$
$c_0 = 6,786 \pm 0,002$	$c_0 = 7,072 \pm 0,002$

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

Zur Vermessung der Intensitäten diente ein Einkristallgoniometer nach dem Equi-Inclination-Prinzip (kristallmonochromatisierte Ag K α -Strahlung, Szintillationszähler). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da zylinderförmige Kristalle mit etwa 0,1 mm Durchmesser ($\mu \cdot R \approx 0,5$) verwendet wurden.

Mit den so gewonnenen Messdaten wurden dreidimensionale Pattersonsynthesen berechnet.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Bestimmung der Struktur gelang mit der Superpositionsmethode über drei Pattersonprojektionen und die drei Harkerschnitte. Zwischen zwei erhaltenen Strukturvorschlägen, die sich durch die Vertauschung der Kalium- und Wasserlagen ergeben, entschied eine Verfeinerungsrechnung.

Die Verfeinerung der Parameter wurde mit dem Programm *ORFLS* von Busing, Martin & Levy (1962) vorgenommen. Für β -KZnBr₃·2H₂O standen 1110 Intensitäten zur Verfügung, wobei 175 Reflexe mit $I \sim 0$ für die Berechnung des R_1 -Faktors nicht herangezogen wurden. Der R_1 -Faktor hatte nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren den Wert 0,064 (unter Berücksichtigung sämtlicher Intensitäten ergab sich $R_1 = 0,08$).

Für die Verfeinerung der Parameter von KZnJ₃·2H₂O wurden 1169 unabhängige Intensitäten verwandt, wobei 222 Reflexe mit $I \sim 0$ für die Berechnung des R_1 -Faktors unberücksichtigt blieben. Nach der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren ergab sich ein R_1 -Faktor von 0,084 (unter Berücksichtigung sämtlicher Intensitäten wurde $R_1 = 0,107$).

In den Tabellen 2 und 4 sind die Atomparameter beider Verbindungen aufgeführt. In Tabelle 3 sind die

Tabelle 2. Atomparameter von β -KZnBr₃·2H₂O

	x	y	z
Br (I)	0,4121 ± 0,0003	0,0129 ± 0,0001	0,8939 ± 0,0004
Br (II)	0,4193 ± 0,0003	0,3194 ± 0,0001	0,8794 ± 0,0004
Br (III)	0,0791 ± 0,0003	0,1750 ± 0,0002	0,0846 ± 0,0004
Zn	0,2785 ± 0,0003	0,1674 ± 0,0002	0,8661 ± 0,0004
H ₂ O (I)	0,2024 ± 0,001	0,1626 ± 0,001	0,5861 ± 0,002
H ₂ O (II)	0,2873 ± 0,002	0,9982 ± 0,001	0,3853 ± 0,003
K	0,2911 ± 0,0006	0,3407 ± 0,0005	0,3595 ± 0,001

$$R_1 = 0,064$$

Tabelle 3. Thermische Parameter des β -KZnBr₃·2H₂O

(10 ⁴ · b_{ik})	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Br (I)	86 ± 3	36 ± 1	173 ± 6	5 ± 2	-9 ± 4	-1 ± 2
Br (II)	93 ± 3	36 ± 1	179 ± 5	-7 ± 2	5 ± 4	2 ± 2
Br (III)	69 ± 2	56 ± 1	139 ± 5	5 ± 2	14 ± 3	0
Zn	76 ± 3	33 ± 1	108 ± 5	3 ± 2	1 ± 4	0
H ₂ O (I)	63 ± 17	45 ± 10	138 ± 36	-3 ± 12	50 ± 23	-16 ± 21
H ₂ O (II)	155 ± 29	70 ± 13	76 ± 34	29 ± 19	-21 ± 37	22 ± 21
K	110 ± 7	43 ± 3	208 ± 14	-9 ± 4	9 ± 11	2 ± 7

Tabelle 4. Atomparameter von KZnJ₃·2H₂O

	x	y	z	B (Å ²)
J (I)	0,4154 ± 0,0003	0,0063 ± 0,0003	0,9003 ± 0,0005	2,66 ± 0,07
J (II)	0,4189 ± 0,0003	0,3223 ± 0,0003	0,8854 ± 0,0005	2,54 ± 0,07
J (III)	0,0748 ± 0,0003	0,1688 ± 0,0003	0,0958 ± 0,0004	2,56 ± 0,07
Zn	0,2812 ± 0,0005	0,1670 ± 0,0005	0,8727 ± 0,0008	1,83 ± 0,09
H ₂ O (I)	0,2060 ± 0,003	0,1580 ± 0,0002	0,6005 ± 0,004	1,51 ± 0,09
H ₂ O (II)	0,0280 ± 0,004	0,0044 ± 0,003	0,4092 ± 0,007	3,65 ± 0,8
K	0,2899 ± 0,001	0,3377 ± 0,001	0,3802 ± 0,002	2,79 ± 0,2

$$R_1 = 0,084$$

thermischen Parameter des β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O zusammengestellt.*

In den Tabellen 5–8 sind die Atomabstände und Bindungswinkel für die beiden untersuchten Substanzen angegeben.

* Die Intensitätstabellen sind hier nicht abgedruckt. Sie können jederzeit im Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Technischen Universität Clausthal angefordert werden.

Diskussion der Struktur

Fig. 2 zeigt die Projektion der Struktur auf (001). Gemäss Fig. 3 lässt sich die Struktur formal ableiten aus einer sehr stark verzerrten und aufgeweiteten hexagonal-dichtesten Halogenpackung mit den verzerrten Kugellagen in der *ac*-Ebene. Aufgrund der Aufweitung sind die Kugellagen soweit ineinandergeschoben, dass sich Kugellagen gleicher Orientierung fast berühren. Aufgrund dieser Aufweitung entstehen in der *b*-Rich-

Tabelle 5. Abstände und Winkel im ZnX $_3$ ·H $_2$ O-Tetraeder von β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O und KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O

	β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O	KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O		β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O	KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O
Zn-X(1)	2,37 Å	2,58 Å	X(1)-Zn-X(3)	113,2°	111,7°
Zn-X(2)	2,38	2,53	X(1)-Zn-X(2)	114,5	115,7
Zn-X(3)	2,38	2,59	X(2)-Zn-X(3)	111,8	113,5
Zn-H $_2$ O	2,03	2,07	H $_2$ O-Zn-X(1)	103,4	101,8
			H $_2$ O-Zn-X(2)	104,7	106,2
			H $_2$ O-Zn-X(3)	105,4	106,3

* X steht für Br bzw. J.

Tabelle 6. Abstände und Winkel im H $_2$ O(I)-Tetraeder von β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O und KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O

	β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O	KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O		β -KZnBr $_3$ ·2H $_2$ O	KZnJ $_3$ ·2H $_2$ O
H $_2$ O-Zn	2,03 Å	2,07 Å	Zn-----H $_2$ O-K	111,7°	109,2°
H $_2$ O-K	2,91	3,03	Zn-----H $_2$ O-H $_2$ O (II)	113,5	115,3
H $_2$ O-X	3,37	3,67	K-----H $_2$ O-H $_2$ O (II)	106,9	108,2
H $_2$ O-H $_2$ O (II)	2,66	2,61	K-----H $_2$ O-X	138,9	135,7
			H $_2$ O (II)-H $_2$ O-X	74,0	74,0
			Zn-----H $_2$ O-X	104,5	108,9

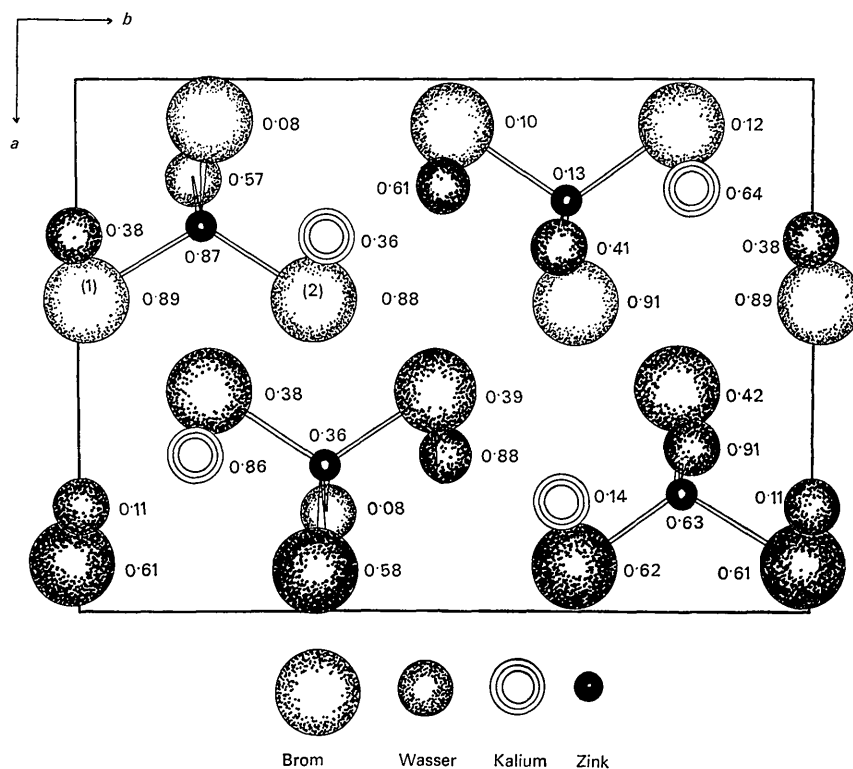


Fig. 2. Projektion der Struktur auf die *ab*-Ebene.

tung (entsprechend den perlschnurartig aufgereihten oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten KP in der Stapelrichtung) Hohlkanäle, die das Halogengerüst durchziehen.

In diesen Kanälen sind die Kaliumionen und Wassermoleküle in Form von Zickzack-Ketten-H₂O(I)-H₂O(2)-K-H₂O(1)- angeordnet.

Zink wird von drei Halogenatomen und einem Wassermolekül tetraedrisch umgeben. Diese [ZnX₃(H₂O)]-Tetraeder liegen in der Struktur isoliert vor (Fig.2). Kalium wird von sieben Halogenatomen und zwei Wassermolekülen umgeben; sechs der Halogenatome bilden ein verzerrtes trigonales Prisma, das siebente Halogen und die beiden Wassermoleküle bilden die Spitzen von den Seitenflächen aufgesetzten flachen Pyramiden.

Das Wassermolekül H₂O(I), das direkter Nachbar des Zinks ist, wird von vier Nachbarn tetraedrisch umgeben. Seinen beiden negativen Ecken sind Zn²⁺ bzw. K⁺ benachbart; Nachbarn der positiven Ecken sind ein Wassermolekül und ein Halogenatom. Die negativen Ecken des zweiten Wassermoleküls sind H₂O(I) bzw. K⁺ zugewandt, für die beiden positiv geladenen Ecken ist die eindeutige Zuordnung negativ geladener Nachbarn nicht möglich; in Tabelle 8 sind daher die Abstände sämtlicher nächster Nachbarn aufgeführt.

In der Struktur sind also jeweils zwei Wassermoleküle einander benachbart. Der kurze Abstand beider Moleküle von 2,66 Å lässt auf eine Wasserstoffbrücke schließen.

Die Abstände Zn-X liegen in beiden Strukturen erheblich unter der Summe der Ionenradien und entsprechen etwa der Summe der kovalenten Radien. Die geringe Elektronegativitätsdifferenz von Zink und Brom bzw. Jod lässt einen erheblichen kovalenten Anteil für die Zn-X-Bindung erwarten. Darüber hinaus treten im KZnJ₃·2H₂O innerhalb der Zink-Koordinationspolyeder mit 4,34 und 4,28 Å(2x) J-J-Abstände auf, die deutlich unter der Summe der Ionenradien zweier J-(4,40 Å) liegen.

Die [ZnX₃(H₂O)]-Tetraeder liegen mit ihren aus Halogenatomen gebildeten Grundflächen abwechselnd leicht geneigt zur *ab*-Ebene. Diese Lage der flachen ZnX₃-Pyramiden' erklärt die Anisotropie der Brechungsindizes.

Die Bindungsrichtungen Zn-X liegen fast in der *ab*-Ebene; die Halogenatome sind also in dieser Ebene

stark polarisiert. Das hat zur Folge, dass die beiden hohen Brechungsindizes in der *ab*-Ebene liegen (Tabelle 1).

Strukturvergleich α -KZnBr₃·2H₂O- β -KZnBr₃·2H₂O

Die Strukturen der beiden bekannten Modifikationen des KZnBr₃·2H₂O sind einander so ähnlich, dass sie als homöotyp zu bezeichnen sind. Die Nachbarschaftsverhältnisse der ersten Koordinationssphäre sind für alle Atome gleich.

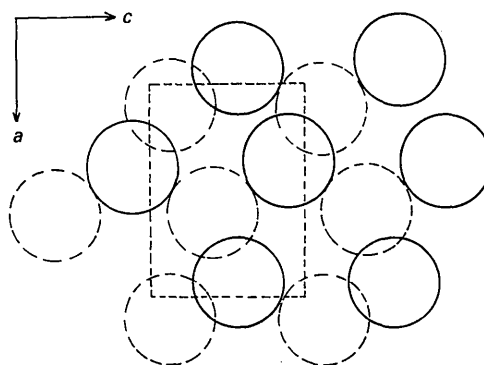


Fig. 3. Projektion der Brompackung des β -KZnBr₃·2H₂O.

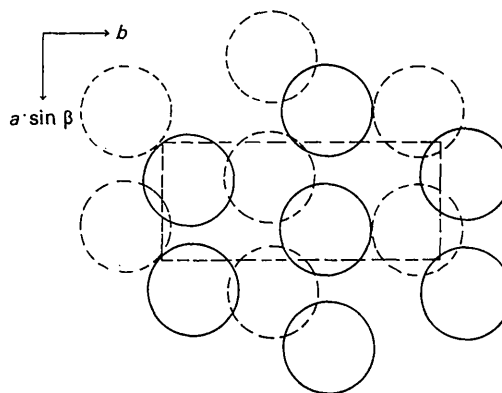


Fig. 4. Projektion der Brompackung des α -KZnBr₃·2H₂O (Die durch gestrichelte Kreise dargestellte Kugellagenebene liegt etwa einen Kugelradius unter der oberen Kugellagenebene).

Tabelle 7. Abstände im Kalium-Koordinationspolyeder von β -KZnBr₃·2H₂O und KZnJ₃·2H₂O

	β -KZnBr ₃ ·2H ₂ O	KZnJ ₃ ·2H ₂ O	
K-X(1)	3,47 Å	3,63 Å	1. Basis des trigonalen Prismas
K-X(2)	3,41	3,80	
K-X(3)	3,77	3,73	2. Basis des trigonalen Prismas
K-X(4)	3,42	3,66	
K-X(5)	3,37	3,93	Pyramidenspitzen der Seitenflächen des Prismas
K-X(6)	3,73	3,74	
K-X(7)	3,48	3,63	
K-H ₂ O (I)	2,91	3,03	
K-H ₂ O (II)	2,78	2,81	

Tabelle 8. Abstände des H₂O(II) zu seinen Nachbarn im β -KZnBr₃·2H₂O und KZnJ₃·2H₂O

	β -KZnBr ₃ ·2H ₂ O	KZnJ ₃ ·2H ₂ O	
H ₂ O (II)-X(1)	3,63 Å	3,84 Å	
H ₂ O (II)-X(2)	3,54	3,77	1. Basis des trigonalen Prismas
H ₂ O (II)-X(3)	3,65	3,82	
H ₂ O (II)-X(4)	3,64	3,87	
H ₂ O (II)-X(5)	3,52	3,76	2. Basis des trigonalen Prismas
H ₂ O (II)-X(6)	3,81	3,81	
H ₂ O (II)-X(7)	3,53	3,72	
H ₂ O (II)-H ₂ O (I)	2,66	2,61	Pyramidenspitzen der Seitenflächen des Prismas
H ₂ O (II)-K	2,78	2,81	

Die Anordnung der Nachbarn um das H₂O (II) ist entsprechend der um das Kalium.

Beide Strukturen lassen sich von einer verschiedenartig verzerrten hexagonal-dichtesten Brompackung ableiten. In beiden Fällen sind die Bromschichten sehr stark aufgeweitet und ineinanderverschachtelt (Fig. 3 und 4). Die Anordnung der so entstehenden Hohlkanäle ist in beiden Strukturen unterschiedlich; im α -KZnBr₃·2H₂O verlaufen sie sämtlich in gleicher Orientierung, im β -KZnBr₃·2H₂O sind sie jeweils um ihre Längsachsen gegeneinander verdreht.

Beide Strukturen haben das gleiche Volumen der Elementarzelle und in der Richtung der Hohlkanäle die gleiche Gitterkonstante. Die Atomabstände in beiden Modifikationen unterschieden sich nicht merklich. Auch der Schmelzpunkt ist etwa der gleiche.

Zwillingsbildung wurde beim β -KZnBr₃·2H₂O nicht beobachtet, dagegen tritt α -KZnBr₃·2H₂O nur in Zwillingsindividuen auf.

Beide Modifikationen von KZnBr₃·2H₂O kristallisieren in verschiedenen Kristallklassen und unterscheiden sich wesentlich in ihrem Habitus. β -KZnBr₃·2H₂O kristallisiert prismatisch, wobei die Prismenrichtung der kürzesten Translationsrichtung (= *c*) entspricht. α -KZnBr₃·2H₂O bildet flache langgestreckte

Scheiben mit der längsten Gitterkonstanten in Richtung der Längserstreckung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen. Dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, gebührt Dank für die Durchführung einer ganzen Reihe von Berechnungen vorwiegend mithilfe des *X-ray-63 Program System for X-ray Crystallography* (1964).

Literatur

- BREHLER, B. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 66.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 FOLLNER, H. & BREHLER, B. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1339.
 KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. (1944). *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1056.
 OTTO, J. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 319.
 SÜSSE, P. & BREHLER, B. (1963). *Beitr. Min. Petrogr.* **10**, 132.
X-ray 63 Program System for X-ray Crystallography (1964). Department of Chemistry, Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1919

The Unit Cells and Space Groups of L-Methionine, L- β -Phenylalanine, and DL-Tyrosine

BY B. KHAWAS

Division of Agricultural Physics, Indian Agricultural Research Institute, New Delhi, 12, India

(Received 5 May 1969 and in revised form 24 November 1969)

The Debye-Scherrer patterns of L-methionine, L- β -phenylalanine and DL-tyrosine crystallized from aqueous solution, have been analysed. L-Methionine (2-amino-4-methylthiobutanoic acid), is monoclinic with $a = 15.49$, $b = 3.84$, $c = 14.11$ Å, $\beta = 103^\circ 54'$; space group $P2_1$, $Z = 4$. L- β -Phenylalanine is also monoclinic with $a = 13.13$, $b = 6.594$, $c = 10.28$ Å, $\beta = 104^\circ 38'$; space group $P2_1$, $Z = 4$. DL-Tyrosine (3-*p*-hydroxyphenylalanine) is orthorhombic with $a = 21.26$, $b = 5.85_2$, $c = 13.68$ Å; space group $Pnc2$, $Z = 8$.

Although the crystal structures of DL-methionine dimorphs (Mathieson, 1952) and the unit cells and space group of DL- β -phenylalanine (Khawas & Krishna Murti, 1968) and L-tyrosine (Khawas & Krishna Murti, 1969) have been reported, there appear to be

no data on the crystal structure of L-methionine, L- β -phenylalanine, and DL-tyrosine. These compounds could not be obtained as good single crystals by the ordinary methods of crystallization; information regarding the structure was obtained from powder pat-