

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1684

**Lattice parameters and space groups of two diethyldithiocarbamates. A correction.** By A. CONDE, F. BERNIER, A. LÓPEZ-CASTRO and R. MÁRQUEZ, *Departamento de Óptica, Sección de Física del C.S.I.C., Universidad de Sevilla, Spain*

(Received 19 April 1971)

A correction of earlier data [*Acta Cryst.* (1970). B26, 2135] for Te diethyldithiocarbamate.

Since the publication of an earlier paper by Conde, Bernier, López-Castro & Márquez (1970) two different compounds have been found in the recrystallization of Te diethyldithiocarbamate: Te(II) diethyldithiocarbamate and Te(IV) diethyldithiocarbamate.

The crystallographic data of our publication correspond to the Te(IV) compound. The experimental value of the

density is  $1.52 \text{ g.cm}^{-3}$  and the number of molecules per unit cell is 8.

Ours thanks are due to Professor S. Husebye for his communication.

#### References

CONDE, A., BERNIER, F., LÓPEZ-CASTRO, A. & MÁRQUEZ, R. (1970) *Acta Cryst.* B26, 2135.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1684

**Die Kristallstruktur von Brenzcatechin: eine Neubestimmung.\*** Von HARTMUT WUNDERLICH† und DIETRICH MOOTZ,‡ *Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

(Eingegangen am 3. Dezember 1970)

The crystal structure of catechol, 1,2-dihydroxybenzene, which had been described earlier, was redetermined. The main improvements of this more accurate study are: (1) hydrogen atoms showed up as highest peaks in a difference map and were refined anisotropically; (2) the suggested proton order in the hydrogen bonding system is strongly confirmed; (3) a third hydrogen bond as an intramolecular component of a bifurcated interaction is established; (4) bond lengths and bond angles in the benzene ring are more uniform.

Die Kristallstruktur von Brenzcatechin, 1,2-Dihydroxybenzol, wurde von Brown (1966) bestimmt. Die auf Weissenbergaufnahmen mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung (wahrscheinlich; Strahlung in der Arbeit nicht angegeben) gesammelten Intensitäten wurden visuell geschätzt und ergaben 912 beobachtete unabhängige Strukturamplituden, mit denen bei anisotroper Verfeinerung der unabhängigen sechs Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome und isotroper Berücksichtigung der sechs Wasserstoffatome in modellmässiger konstruierter Positionen eine befriedigende Struktur und ein R-Faktor von 0,058 erreicht wurden.

Eine Neubestimmung dieser Struktur erscheint hiernach nicht notwendig. Wir hätten uns auch nicht dazu entschlossen, wenn wir nicht bei dem Vorhaben, die Struktur eines mit Brenzcatechin substituierten Phosphorans zu bestimmen, unbeabsichtigt einen neuen Datensatz von Brenzcatechin selbst gemessen hätten, das offensichtlich in grosser Menge als Zersetzungsprodukt entstanden war. Dieser Irrtum wurde erst beim Studium der Pattersonfunktion bemerkt. Aus ihm erwuchs unsere Neubestimmung,

die im folgenden wegen ihrer generell etwas höheren Genauigkeit und eines besonderen, neuen, Aspektes der Struktur beschrieben wird.

#### Experimentelles und kristallographische Daten

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen der in dünnwandige Glaskapillaren eigenschmolzenen Kriställchen zeigten monokline Symmetrie und die für die Raumgruppe  $P2_1/c$  charakteristischen Auslöschungen. Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung mit den gemessenen Diffraktometerwinkeln von 35 Reflexen gewonnen:

Diese Arbeit:	Brown (1966):
$a = 10,082$ (1) Å	10,069 Å
$b = 5,518$ (2)	5,509
$c = 10,943$ (1)	10,941
$\beta = 118,53$ (1)°	119,0°

Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen und beziehen sich auf den letzten angegebenen Stellenwert. Die von Brown (1966) angegebenen Werte (ohne Standardabweichungen) sind hier von  $P2_1/a$  nach  $P2_1/c$  transformiert worden. Die Dichte wurde von Brown (1966) zu  $d_m = 1,371 \text{ g.cm}^{-3}$  gemessen. Mit vier Molekülen  $C_6H_4(OH)_2$  in der Elementarzelle beträgt der mit den neuen Gitterkonstanten berechnete Wert  $d_x = 1,367 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Die Intensitäten aller unabhängigen Reflexe mit  $\theta \leq 70^\circ$  wurden auf einem automatischen Diffraktometer (AED)

\* Gekürzt vorgetragen auf der Wintertagung 1971 der American Crystallographic Association in Columbia, South Carolina, U.S.A. (Wunderlich & Mootz, 1971).

† Gegenwärtige Adresse: Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.

‡ Gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7 Stuttgart 1, Heilbronner Strasse 69, Deutschland.

nach W. Hoppe der Fa. Siemens, off line) mit Cu K $\alpha$ -Strahlung in gekoppeltem  $\theta/2\theta$ -Betrieb nach der sog. Fünfwertmethode gemessen. Nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) resultierten 961 beobachtete und 47 nicht beobachtete [ $I_{\text{netto}} < 2\sigma(I)$ ] unabhängige Strukturamplituden.

**Verfeinerung**

Die Verfeinerung erfolgte mit der Methode der kleinsten

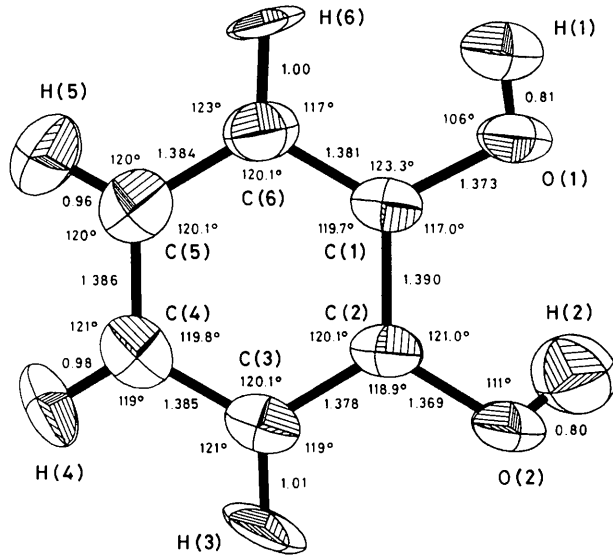


Fig. 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Schwingungsellipsoide. Die letzteren entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Standardabweichungen betragen 0,002 bis 0,004 Å für C-C und C-O, 0,02 bis 0,03 Å für C-H und O-H, 0,1 bis 0,2° für C-C-C und C-C-O und 1 bis 2° für C-C-H und C-O-H.

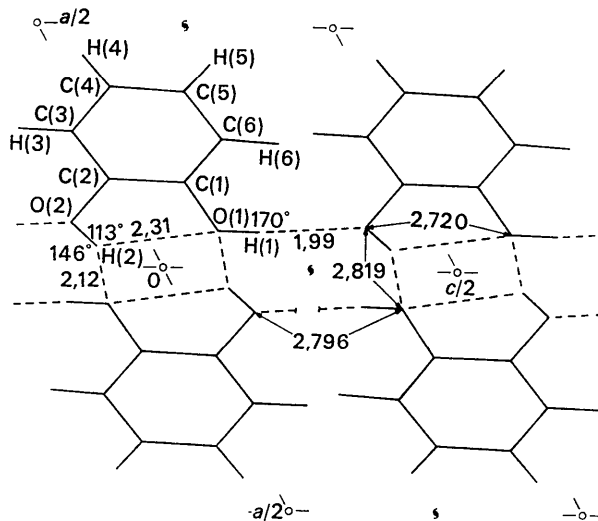


Fig. 2. Wasserstoffbrücken und Kristallstruktur. Die charakteristischen Abstände und Winkel der insgesamt drei Wasserstoffbrücken sind angegeben. Standardabweichungen 0,002 Å für O...O, 0,03 Å für H...O und 2 bis 3° für O-H...O.

Fehlerquadrate unter Benutzung der vollständigen Matrix. Als Ausgangspunkt dienten die von Brown (1966) angegebenen Werte für die Parameter der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome. Bei einem nach drei vorläufigen Zyklen erreichten R-Faktor von 0,085 wurden alle Reflexe mit  $\sin \theta/\lambda < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  in eine Differenz-Fouriersynthese eingegeben, deren sechs höchste Maxima eindeutig als die sechs unabhängigen Wasserstoffatome der Struktur interpretiert werden konnten. Nach vier abschliessenden Zyklen anisotroper Verfeinerung nunmehr sämtlicher Atome wurde mit einem Quotienten Parameteränderung zu Standardabweichung von im Mittel nur 0,02 und auch maximal noch unter 0,08 gute Konvergenz erreicht. Der unbewichtete R-Faktor betrug 0,038 nur für die beobachteten und 0,040 bei Einschluss auch der nicht beobachteten Reflexe.

Es wurden die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für Kohlenstoff und Sauerstoff und von Stewart, Davidson & Simpson (1965) für Wasserstoff benutzt. Die Beobachtungen wurden nach  $w = 1$  für  $|F_o| < 4$  und  $w = 16/|F_o|^2$  für  $|F_o| \geq 4$  bewichtet. Vor der abschliessenden Verfeinerung war der Reflex 210 als stärkster Reflex aus dem Datensatz entfernt worden, weil hier Verdacht auf Extinktion bestand ( $|F_o| = 66,8$ ;  $F_c = -95,1$  mit Wasserstoffbeiträgen). Bei Brown (1966) zeigt dieser Reflex gute Übereinstimmung zwischen  $|F_o|$  und  $|F_c|$ . Die endgültigen Atomparameter stehen in Tabelle 1.

Tabelle 1. Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen

Die  $B_{ij}$  in  $\text{Å}^2$  beziehen sich auf folgenden Ausdruck für den Temperaturfaktor:  $f_T = \exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^*2 + 2B_{12}kha^*b^* + \dots)]$ . Ihre Standardabweichungen betragen 0,04 bis 0,08 (Mittelwert 0,06) für Kohlenstoff- und Sauerstoffatome und 0,7 bis 1,5 (Mittel 1,1) für Wasserstoffatome.

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C(1)	0,17583 (16)	0,36726 (25)	0,11066 (14)
C(2)	0,18131 (16)	0,35563 (25)	-0,01378 (14)
C(3)	0,27802 (18)	0,50445 (32)	-0,03524 (17)
C(4)	0,36775 (21)	0,66973 (33)	0,06580 (20)
C(5)	0,36167 (21)	0,68266 (37)	0,18948 (20)
C(6)	0,26589 (19)	0,53121 (31)	0,21175 (16)

O(1)	0,07706 (13)	0,21364 (22)	0,12498 (12)
O(2)	0,08890 (17)	0,20190 (29)	-0,11806 (12)

H(1)	0,0754 (25)	0,2547 (41)	0,1957 (27)
H(2)	0,0409 (29)	0,1189 (45)	-0,0941 (27)
H(3)	0,2808 (24)	0,4938 (38)	-0,1258 (20)
H(4)	0,4345 (25)	0,7774 (41)	0,0482 (26)
H(5)	0,4198 (27)	0,8033 (49)	0,2570 (24)
H(6)	0,2582 (23)	0,5341 (34)	0,2998 (18)

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C(1)	3,64	3,24	2,63	0,50	1,93	0,39
C(2)	4,01	3,32	2,61	0,34	2,03	0,23
C(3)	4,56	4,61	3,32	-0,19	2,56	0,29
C(4)	4,53	4,39	4,52	-0,48	2,65	0,28
C(5)	4,77	4,72	4,12	-0,73	2,30	-0,83
C(6)	4,67	4,21	3,04	-0,04	2,21	-0,39

O(1)	5,01	4,12	2,83	-0,52	2,78	-0,25
O(2)	6,06	5,40	2,91	-1,79	3,11	-0,78

H(1)	5,8	5,7	4,1	-0,8	3,6	-0,9
H(2)	7,2	4,3	5,1	-0,8	3,3	0,1
H(3)	8,0	5,4	4,3	-1,1	5,2	0,4
H(4)	5,6	5,1	5,8	-2,9	3,3	0,2
H(5)	7,3	7,6	5,1	-4,3	3,2	-3,4
H(6)	8,2	4,1	2,7	-1,5	4,1	-1,8

### Ergebnisse und Diskussion

Hier soll nur auf die mit der Neubestimmung erreichten Verbesserungen der Struktur eingegangen werden. Die grössten Unterschiede der Bindungslängen und Bindungswinkel (Fig. 1) betragen im Benzolring nur noch 0,012 Å und 0,4° gegenüber 0,027 Å und 1,4° in der älteren Arbeit. Die dort als geordnet beschriebene Auffüllung des Wasserstoffbrückensystems mit Hydroxy-Protonen erfährt eine sichere Bestätigung durch die nunmehr möglich gewordene voraussetzungsfreie Lokalisierung und anisotrope Verfeinerung aller Wasserstoffatome in eindeutigen Positionen.

Die O...O- und H...O- Abstände und O-H...O-Winkel in Fig. 2 lassen zusätzlich zu den beiden beschriebenen (Brown, 1966) intermolekulare eine dritte, intramolekulare, Wasserstoffbrücke erkennen, mit der am Hydroxy-Proton H(2) insgesamt eine gegabelte Konfiguration besteht. Tatsächlich wird diese bereits durch die Kleinheit des Bindungswinkels C(2)-C(1)-O(1) von 117,0° gegenüber C(6)-C(1)-O(1) von 123,3° angezeigt, ein Indiz, das auch bei der Kristallstrukturanalyse eines substituierten Brenzcatechins nicht beachtet wurde (Bergin & Carlström, 1968).

Für den flüssigen und den gelösten Zustand von Brenzcatechin konnte die intramolekulare Wasserstoffbrücke

schon früher durch Vergleich des Siedepunktes bzw. des Infrarot-Lösungsspektrums dieser Substanz mit denen ihrer Isomeren Resorcin und Hydrochinon nachgewiesen werden (Pauling, 1960).

Wir danken dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Leihgaben und Sachmittel.

### Literatur

- BERGIN, R. & CARLSTRÖM, D. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1506.  
 BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* 21, 170.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 494. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175.  
 WUNDERLICH, H. & MOOTZ, D. (1971). Vortrag E1 auf der Wintertagung 1971 der American Crystallographic Association in Columbia, S. C., U.S.A.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1686

**Die Kristallstruktur des Kaliumtrifluorostannat(II)-Hemihydrat,  $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .** Von G. BERGERHOFF, L. GOOST und E. SCHULTZE-RHONHOF, *Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168, Deutschland (BRD)*.

(Eingegangen am 21. Mai 1971)

Table 1 in *Acta Cryst.* (1968). B24, 803 contains errors, and a corrected table is available on request from the first-named author.

In der oben zitierten Arbeit ist Tabelle 1 fehlerhaft. Auf Wunsch steht eine verbesserte Tabelle zur Verfügung. Interessenten werden gebeten, sich mit dem 1. Autor direkt in Verbindung zu setzen.

### Literatur

- BERGERHOFF, G., GOOST, L. & SCHULZE-RHONHOF, E. (1968). *Acta Cryst.* B24, 803.

## Notes and News

*Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. The notes (in duplicate) should be sent to the Executive Secretary of the International Union of Crystallography (J. N. King, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England).*

### Sir Lawrence Bragg 1890-1971

Sir Lawrence Bragg, F.R.S., Professor Emeritus and formerly Director of the Royal Institution, died on 1 July 1971. Sir Lawrence, in conjunction with his father Sir William Bragg, carried out the earliest crystal structure determinations by X-ray spectrometry, receiving for this work the Nobel Prize for Physics in 1915. It was a result of these

investigations that it first became possible to obtain absolute values of lattice parameters. Sir Lawrence and his school thereafter developed the quantitative aspects of X-ray diffraction techniques and worked out large numbers of more complicated crystal structures, especially those of silicate minerals. Sir Lawrence took a leading part in the formation of the International Union of Crystallography in 1947, and he became its first President.

A full obituary will be published later in *Acta Crystallographica*, Section A.