

## Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zn-Blödit)

VON M. GIGLIO

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 1. Mai 1958)

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in space group  $P2_1/a$  with  $a = 11.05$ ,  $b = 8.23$ ,  $c = 5.54$  Å,  $\beta = 100^\circ 35'$ ; the cell contains 2 formula units  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . The structure has been solved from Patterson projections along [001] and [010] with the aid of the isomorphous replacement method, and has been refined by successive Fourier- and ( $F_o - F_c$ )-projections. The final  $R$ -index for the  $hk0$  data is 0.11, and for the  $h0l$ -data 0.10. The Zn atoms lie in centres of symmetry, all the other atoms in general positions. The coordination polyhedra around Zn and Na are octahedra.

### Einleitung

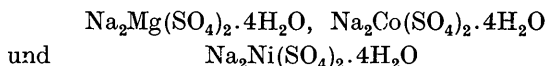
Die erste röntgenographische Untersuchung über die Salze vom Blödit-Typ wurde von Lauro (1940) an einem Mg-Blödit durchgeführt. Es wurden folgende Gitterdimensionen angegeben:

$$a = 11,04, b = 8,15, c = 5,49 \text{ \AA}, \beta = 100^\circ 39';$$

Raumgruppe  $P2_1/a - C_{2h}^5$ .

### Darstellung der Verbindungen

Äquimolekulare Mengen von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurden in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wurde schwach erwärmt und dann bei  $20^\circ\text{C}$  sich selbst überlassen. Nach ungefähr einer Woche scheiden sich gut ausgebildete Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieselbe Darstellungsmethode wurde für



angewendet. Bei  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde in reduzierender Atmosphäre ( $\text{SO}_2$ ) gearbeitet, um eine Oxydation des  $\text{Fe}^{+2}$  zu  $\text{Fe}^{+3}$  zu verhindern.

### Experimentelles

Zur Strukturanalyse wurden orientiert geschliffene Platten von Zn-Blödit senkrecht [001] und [010] sowie von Mg-Blödit senkrecht [010] verwendet. Von diesen wurden Precession-Aufnahmen (Mo-Strahlung, Zr-Filter,  $\bar{\mu} = 30^\circ$ ) nach der 'multiple exposure'-Methode angefertigt und die  $hk0$ - und die  $h0l$ -Intensitäten für Zn-Blödit und  $h0l$ -Intensitäten für Mg-Blödit visuell geschätzt. (Genauigkeit 20–25%). Die Absorption konnte dabei vernachlässigt werden (vgl. Zemann-Hedlik & Zemann, 1955). Der Polarisationsfaktor wurde in der üblichen Weise berücksichtigt (Waser, 1951). Die ( $\sin \theta/\lambda$ ) Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt. Alle Fourier-Sumationen wurden mit Hilfe der 6°-Beever-

Lipson-Streifen durchgeführt (Beever, 1952); die Stützpunktdichte betrug stets  $\frac{1}{60}$  der Gitterkonstanten. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Atomstreuvermögen von  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+1}$  und  $\text{O}^{-2}$  aus den Angaben von Berghuis *et al.* (1955) entnommen. Für  $\text{Mg}^{+2}$  und S wurden die von Viervoll & Ögrim (1949) angegebenen Werte benutzt. (Für  $\text{S}^{+6}$  wurde die Kurve mit Hilfe der Werte aus den *Internationale Tabellen* (1935) für kleine  $\sin \theta/\lambda$  modifiziert.)

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels Precession-Aufnahmen senkrecht [001] und [010].  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert monoklin mit den Gitterdimensionen

$$a = 11,05 \pm 0,02, b = 8,23 \pm 0,02, c = 5,54 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ \beta = 100^\circ 35' \pm 5'.$$

Mit einem Zellinhalt von  $2 \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  errechnet man die röntgenographische Dichte zu  $d_R = 2,51 \text{ g.cm.}^{-3}$ ; dieser Wert steht in bester Übereinstimmung zu den Angaben von Krikmeyer (1896):  $d_{\text{exp.}} = 2,511 \text{ g.cm.}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ ). Auf Grund der systematischen Auslöschungen [ $h0l$ ] nur mit  $h = 2n$ , [ $h00$ ] nur mit  $h = 2n$  und [ $0k0$ ] nur mit  $k = 2n$  vorhanden] ergibt sich die Raumgruppe  $P2_1/a - C_{2h}^5$ . Sie wurde durch die Strukturbestimmung bestätigt.

### Gang der Strukturbestimmung

Aus der Patterson-Projektion von  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nach [001] konnten die  $x$ - und  $y$ -Parameter von Zn, ( $\text{S} + \text{O}_{(4)}$ ) und Na ermittelt werden. Aus den Projektionen vorläufiger Fourier-Synthesen und unter Berücksichtigung der Form und der ungefähren Dimensionen der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppe wurden die Positionen von  $\text{O}_{(1)}$ ,  $\text{O}_{(2)}$  und  $\text{O}_{(3)}$  und der Wassergruppen lokalisiert.

Die Patterson-Projektion nach [010] ergab die  $x$ - und  $z$ -Parameter von Zn und S. Die übrigen Atome wurden in dieser Projektion nach der Methode der isomorphen Ersatzes (Wilson, 1942) gefunden, wobei

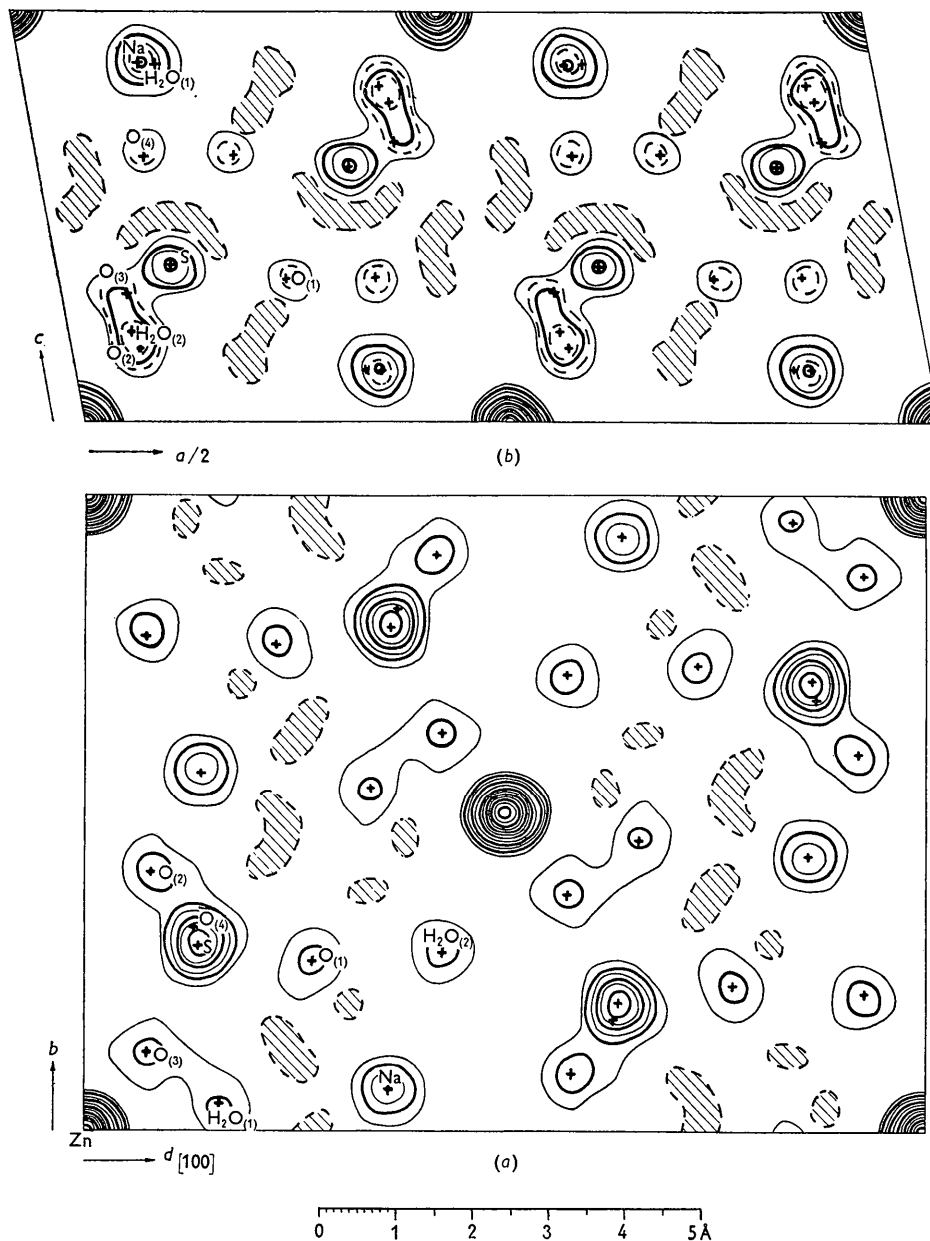


Fig. 1. Fourier-Projektion (a) nach [001] und (b) nach [010]. Die Hörschichtlinien sind stark von 10 zu 10  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-2}$  mit einer Unterteilung in 5  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-2}$  (dünne Strichstärke) und (b) eine in 2,5  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-2}$  (gestrichelte Linien) gezeichnet.

das isostrukturelle  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Verwendung fand. Diese Methode vereinfacht sich im vorliegenden Falle, da sich die ersetzbaren Atome (Zn-Mg) im Symmetriezentrum befinden und an den  $F$ -Werten aller  $h0l$ -Reflexe beteiligt sind. Aus dem Vergleich der  $F_o$ -Werte von  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nach [010] konnten die Vorzeichen für ungefähr  $\frac{2}{3}$  der Reflexe gesichert werden. Die gefundenen Parameter wurden mit  $(F_o - F_c)$ -Synthesen in beiden Richtungen verfeinert. Die endgültigen Fourier-Projektionen parallel [001] und [010] sind in Fig. 1 dargestellt.

Der  $R$ -Faktor  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$  nach [001] beträgt  $R_{[001]} = 0,11_0$  (aus insgesamt 94 Reflexen) und für die Zone [010],  $R_{[010]} = 0,10_6$  (aus insgesamt 76 Reflexen).

Setzt man für die nicht beobachteten Reflexe den wahrscheinlichen Intensitätswert für eine zentrosymmetrische Projektion  $I = \frac{1}{3} I_{\text{min}}$ . (Hamilton, 1955), so werden  $R'_{[001]} = 0,15_1$  und  $R'_{[010]} = 0,11_2$ .

Einen Vergleich zwischen den berechneten  $F_c$ - und den beobachteten  $F_o$ -Werten gestattet Tabelle 1.

Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. Vergleich zwischen  $F_c$  und  $F_o$ (a)  $hk0$  Reflexe (die  $F_c$  enthalten einen Temperaturfaktor  $\exp[-0,384(\sin\theta/\lambda)^2]$ )

$hk0$	$F_c$	$F_o$	$hk0$	$F_c$	$F_o$	$hk0$	$F_c$	$F_o$
200	27,6	24,5	420	21,5	23,2	860	13,6	9,9
400	-31,9	34,4	430	-18,7	19,7	870	-5,6	5,0
600	11,4	14,2	440	20,6	21,6	880	-4,1	4,5
800	32,6	33,4	450	6,4	4,4	890	-2,8	(2,7)
10,0,0	-4,6	6,1	460	16,7	20,8	8,10,0	10,7	10,1
12,0,0	5,9	11,1	470	11,9	9,6	910	6,4	7,8
14,0,0	31,6	25,4	480	32,0	31,0	920	-0,3	(2,9)
020	0,1	(1,8)	490	-1,0	(3,0)	930	17,0	16,4
040	33,8	30,6	4,10,0	-0,7	(1,8)	940	-24,7	23,7
060	0,5	(2,8)	4,11,0	4,3	5,4	950	6,4	9,8
080	-2,0	(3,1)	510	34,7	33,4	960	2,4	(3,1)
0,10,0	18,3	16,1	520	2,7	(2,3)	970	12,1	11,9
110	18,0	16,7	530	15,2	20,7	980	-1,5	(2,8)
120	4,7	7,8	540	31,9	29,8	990	10,3	12,4
130	29,7	25,1	550	20,7	22,0	10,1,0	-5,6	(3,0)
140	-40,5	37,6	560	4,2	(3,0)	10,2,0	13,9	16,6
150	17,5	17,0	570	0,7	(3,1)	10,3,0	20,0	18,9
160	11,2	12,8	580	0,5	(3,1)	10,4,0	7,9	7,1
170	30,4	32,8	590	9,2	9,5	10,5,0	4,1	(3,1)
180	-15,7	16,8	5,10,0	-2,7	4,2	10,6,0	12,5	17,1
190	13,0	11,9	5,11,0	12,5	9,1	10,7,0	-5,6	(3,0)
1,10,0	5,0	6,5	610	24,1	20,4	10,8,0	15,8	14,7
1,11,0	-1,4	(2,5)	620	33,7	30,8	11,1,0	21,5	19,7
210	-27,9	26,8	630	-31,2	25,8	11,2,0	4,4	(3,1)
220	29,7	28,8	640	20,2	23,0	11,3,0	2,1	(3,1)
230	2,1	(2,1)	650	0,2	(2,9)	11,4,0	-0,4	(3,1)
240	5,0	7,8	660	19,4	23,5	11,5,0	20,4	19,8
250	13,5	12,1	670	5,0	(3,1)	11,6,0	1,2	(3,2)
260	18,6	18,2	680	-0,1	(3,1)	11,7,0	-1,9	(2,8)
270	-5,1	(3,1)	690	-5,2	(2,9)	11,8,0	6,5	7,1
280	15,8	16,6	6,10,0	5,5	7,8	12,1,0	2,4	(3,1)
290	-2,7	(3,1)	710	4,7	4,0	12,2,0	20,4	20,0
2,10,0	14,2	12,9	720	-5,9	8,2	12,3,0	-0,4	(3,1)
2,11,0	-15,0	10,3	730	41,0	38,5	12,4,0	6,0	8,5
310	34,4	29,9	740	8,4	8,1	12,5,0	-4,4	(3,0)
320	5,9	4,4	750	-2,8	(3,0)	12,6,0	7,9	8,9
330	0,3	(2,3)	760	-9,0	9,7	13,1,0	13,4	14,9
340	-19,7	15,9	770	29,3	26,9	13,2,0	2,5	(3,1)
350	26,3	30,0	780	0,1	(3,1)	13,3,0	6,7	7,1
360	12,2	13,0	790	1,7	(2,8)	13,4,0	16,0	13,0
370	0,5	(3,0)	7,10,0	-2,6	(2,0)	13,5,0	17,1	17,3
380	-10,0	9,8	810	-9,5	12,0	13,6,0	-11,1	7,8
390	11,5	13,6	820	7,2	(2,8)	14,1,0	10,1	9,4
3,10,0	-2,2	(2,0)	830	19,0	18,1	14,2,0	3,6	(2,8)
3,11,0	13,0	9,0	840	23,2	24,8	14,3,0	-13,4	11,0
410	-5,4	(1,9)	850	-6,7	(3,1)	14,4,0	9,9	7,1

(b)  $h0l$  Reflexe (die  $F_c$  enthalten einen Temperaturfaktor  $\exp[-0,288(\sin\theta/\lambda)^2]$ )

$h0l$	$F_c$	$F_o$	$h0\bar{l}$	$F_c$	$F_o$	$h0l$	$F_c$	$F_o$
200	27,0	24,5	20 $\bar{5}$	23,6	15,9	603	15,6	17,6
400	32,3	34,4	206	-10,5	9,9	603 $\bar{5}$	8,6	14,8
600	11,3	14,2	20 $\bar{6}$	33,6	28,4	604	3,2	(4,3)
800	35,5	33,4	207	8,3	8,8	604 $\bar{5}$	0,2	(4,0)
10,0,0	5,6	6,1	20 $\bar{7}$	11,7	13,7	605	4,7	(4,4)
12,0,0	7,3	11,1	401	-20,2	19,6	605 $\bar{5}$	9,7	16,5
14,0,0	31,9	25,4	40 $\bar{1}$	64,0	61,5	606	18,0	16,0
001	23,0	23,3	402	8,4	13,1	606 $\bar{5}$	-10,5	13,9
002	-11,8	11,8	402 $\bar{5}$	49,5	50,5	607	20,3	16,4
003	27,4	28,2	403	25,2	23,6	801	17,5	18,1
004	-24,6	23,6	403 $\bar{5}$	17,1	22,2	801 $\bar{5}$	4,4	6,4
005	18,0	18,8	404	45,0	46,1	802	46,0	46,8
006	25,3	24,2	404 $\bar{5}$	45,0	43,2	802 $\bar{5}$	-2,6	(4,0)
007	1,5	4,2	405	15,7	14,0	803	24,5	23,7
201	20,6	21,8	405 $\bar{5}$	2,3	(4,2)	803 $\bar{5}$	31,2	32,8
20 $\bar{1}$	42,3	40,0	406	12,0	14,0	804	14,1	14,0
202	39,6	46,0	406 $\bar{5}$	3,3	(4,3)	804 $\bar{5}$	-4,5	(4,2)
20 $\bar{2}$	-13,4	17,3	407	8,0	12,2	805	11,5	13,4
203	26,4	27,1	407 $\bar{5}$	18,8	19,5	805 $\bar{5}$	16,3	19,6
203 $\bar{5}$	-2,9	(3,1)	601	18,5	22,8	806	23,2	23,2
204	34,3	30,6	601 $\bar{5}$	37,8	37,4	10,0,1	27,8	30,2
204 $\bar{5}$	24,2	26,2	602	7,7	10,2	10,0,1 $\bar{5}$	-4,3	6,4
205	13,6	16,6	602 $\bar{5}$	63,0	65,0	10,0,2	21,6	23,8



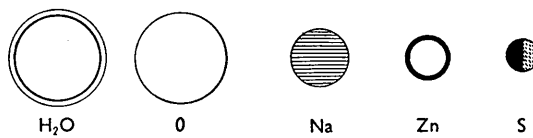
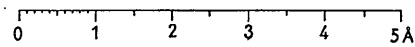
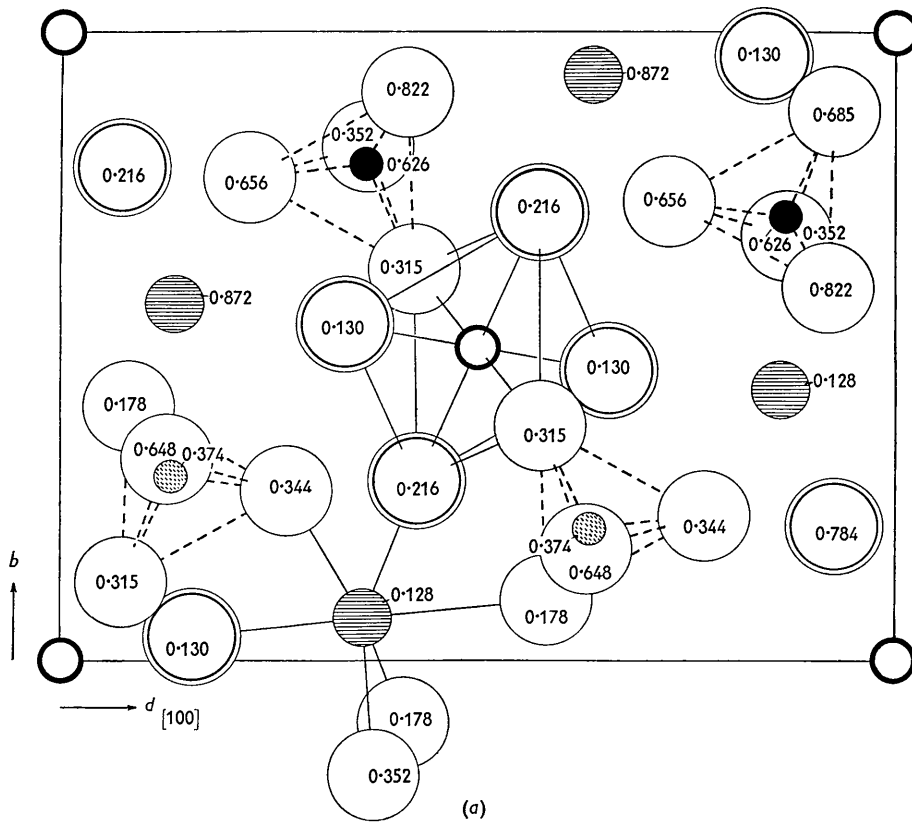
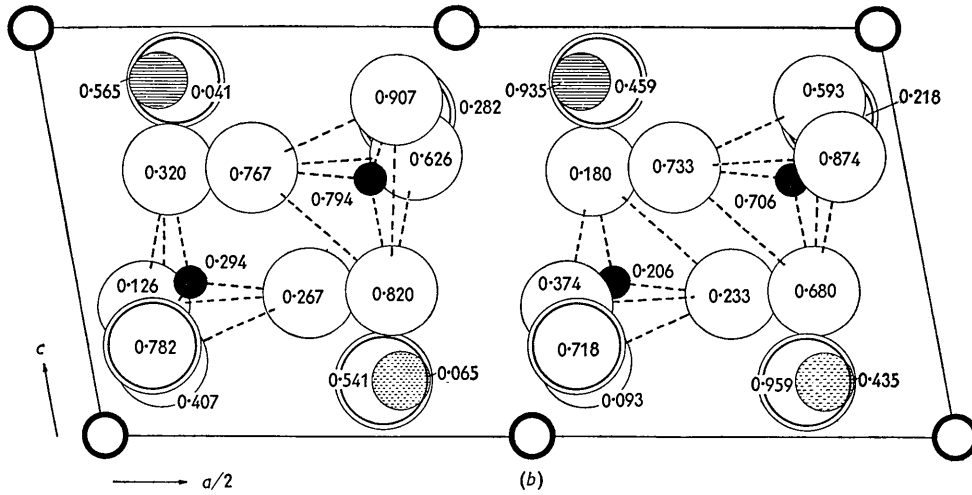


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte (a) parallel [001] und (b) parallel [010].

der Universität Montevideo, Uruguay, gilt mein ergebenster Dank für ihre finanzielle Hilfe. Herrn Dr G. Gattow danke ich für viele klärende Diskussionen. Ein Teil der numerischen Berechnungen wurde von Frl. M. Binder durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch apparative Zuwendungen an das Institut gefördert.

#### Literaturverzeichnis

BEEVERS, C. A. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 670.

BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M. & POTTERS, M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.

GIGLIO, M. (1958). *Naturwissenschaften*, **4**, 82. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* (1935). Berlin: Borntraeger.

HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.

KRIKMEYER, J. (1896). *Z. Phys. Ch.* **21**, 80.

LAURO, C. (1940). *Periodico di Min.* **11**, 89.

ROMANOWA, I. M. (1958). *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **118**, 84.

VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563.

WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 871.

*Acta Cryst.* (1958). **11**, 794

## The Least-Squares Refinement of the Crystal Structure of $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ceric Iodate Monohydrate\*

BY JAMES A. IBERS

*Shell Development Company, Emeryville, California, U.S.A.*

AND DON T. CROMER

*University of California, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, U.S.A.*

(Received 26 May 1958)

The crystal structure of ceric iodate monohydrate has been refined by the least-squares method with a view toward studying the effects of the weighting system and of the number of data on the derived structure. It was found that the variations applied here to the weighting system had little or no effect on the derived structure. It was found that while inclusion of high-angle data allowed a more accurate location of the heavy atoms, it did not aid in the location of the oxygen atoms. Finally a discrepancy was found between standard deviations estimated from the least-squares procedure and by Cruickshank's method, and it is pointed out that this discrepancy could, at least in part, be due to systematic errors in the data.

### Introduction

The crystal structure of ceric iodate monohydrate,  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , has been described previously (Ibers, 1956*a*) with accuracy sufficient for most purposes, and so our object in carrying out the least-squares calculations to be described here was not to obtain an extensive refinement of the structure parameters. Rather our primary object was to assess the dependence on the weighting system of the crystal structure derived by the procedure of least-squares from a given set of assumptions (the model). A further object was to assess the usefulness of high-angle data for the location of light atoms in the presence of heavy ones.

Ceric iodate monohydrate was chosen for this study

for several reasons. First, extensive data, collected previously from a spherical crystal using molybdenum radiation,† were available. Second, as noted above, a structure of sufficient accuracy for the commencement of refinements was available. Third, as a function of scattering angle the scattering power of oxygen atoms relative to cerium or iodine atoms is not too different from that of hydrogen atoms relative to carbon atoms, and so the conclusions reached in this study may be extrapolated with some certainty to crystal structure analyses of organic compounds where super-refinements are in vogue.

### Description of the structure

Ceric iodate monohydrate crystallizes in space group  $C_{2h}^5-P2_1/n$ , with four molecules in the unit cell of dimensions  $a = 9.57$ ,  $b = 14.92$ ,  $c = 8.00$  Å, and  $\beta = 97^\circ 35'$ . The crystal structure was determined

\* A portion of this work was performed under the auspices of the Atomic Energy Commission.

† These data were collected by one of us (J. A. I.) while at the California Institute of Technology.