

Table 2. Means and variances for two overlapping, above-threshold, intensities

$G_s$	2 'real' reflexions				2 'complex' reflexions			
	$\mu_1(G)$		$10^2 \cdot \mu_2(G)$		$\mu_1(G)$		$10^2 \cdot \mu_2(G)$	
0.2	0.16	(0.16)	0.20	(0.20)	0.13	(0.13)	0.19	(0.22)
0.4	0.32	(0.31)	0.76	(0.80)	0.27	(0.27)	0.89	(0.89)
0.6	0.48	(0.47)	1.65	(1.79)	0.42	(0.40)	1.70	(2.00)
0.8	0.65	(0.63)	2.14	(3.19)	0.57	(0.53)	3.10	(3.56)
1.0	0.82	(0.79)	3.95	(4.98)	0.73	(0.67)	5.00	(5.56)

$$\mu_1(F_r) = \iint \dots \int F_r \Pi' P_i(F_i) dF_i / \iint \dots \int \Pi' P_i(F_i) dF_i \quad \text{etc., (5)}$$

the prime indicating that no term  $P_r(F_r)dF_r$  occurs in the product. The number of integrations will be  $(N-1)$ , betokening one degree of freedom less than in the below-threshold case. The limits of the  $p$ th definite integral being 0 and

$$\sqrt{(I_s - \sum_1^{(p-1)} F_i)}.$$

As is usual in X-ray intensity statistics it is convenient to consider  $G = F/\langle F \rangle$  rather than  $F$  as the variable. Each  $P_i(G_i)$  must be chosen accurately to represent the amplitude distribution and also to be mathematically tractable. When Wilson statistics apply, the probability densities for centric and acentric structure amplitude distributions are respectively proportional to  $\exp(-\frac{1}{2}G^2)$  and  $G \exp(-G^2)$ . In the most common case when two reflexions overlap to give a total intensity  $I_s = G_s^2 \cdot \langle I \rangle$ , it can be shown that if both reflexions are of the centric class

$$\mu_1(G_{\bar{1}}) = \sqrt{(2\pi)G_s^2 \exp(-G_s^2/4) \{I_0(G_s^2/4) + I_1(G_s^2/4)\} / 4 \operatorname{erf}(G_s/\sqrt{2})} \quad (6)$$

and

$$\mu_2(G_{\bar{1}}) = (G_s^2 - 1) + \{2G_s \exp(-G_s^2/2) / \sqrt{(2\pi) \operatorname{erf}(G_s/\sqrt{2})} - \mu_1^2(G_{\bar{1}})\} \quad (7)$$

( $I_n$  is the  $n$ th order modified Bessel function of the first kind); when both are from the acentric class

$$\mu_1(G_1) = G_s - \{\exp(-G_s^2) \int_0^{G_s} \exp(p^2) dp / (1 - \exp(-G_s^2))\} \quad (8)$$

and

$$\mu_2(G_1) = \{G_s^2(1 - \exp(-G_s^2))\} - 1 - \mu_1^2(G_1). \quad (9)$$

In the third possible case where one belongs to each class,  $\mu_1(G_{\bar{1}}) = \mu_1(G_1)$  above, and  $\mu_1(G_1) = \mu_1(G_{\bar{1}})$  above, and similarly for the  $\mu_2$ 's.

Table 2 shows the values for a number of  $G_s$ . They are to be compared with the bracketed values obtained using the approximate probability densities, the use of which was suggested for the accidentally absent spectra. They can be seen to be reasonable approximations even when  $G_s \sim 1$ .

The inverses of the variances provide absolute weights for the observations. Generally some analytical function is used to provide relative weights for the single reflexion data and therefore a correlation for the two schemes has to be established. The treatment assumes that measurements of all  $I_t$  and  $I_s$  are subject to the same errors, it may sometimes be desirable also to subject these observations to a further weighting factor to take account of the variation of errors in  $I_t$  and  $I_s$ .

The author is obliged to Prof. Sir John Randall, F.R.S. for the provision of facilities and to Prof. M.H.F. Wilkins, F.R.S. for encouragement.

### References

- ARNOTT, S. & COULTER, C. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A175.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & PILLING, D. E. (1961). *Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis*, p. 46. Oxford: Pergamon Press.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **7**, 185.

*Acta Cryst.* (1965). **18**, 298

**A scattering curve for the ammonium ion.** By M. W. WEBB, *University of Bristol, England*

(Received 18 June 1964)

During two-dimensional least-squares calculations on nickel ammonium sulphate hexahydrate (Grimes, Kay & Webb, 1963) it was noticed that the recommended atomic shifts for the ammonium ion were unexpectedly much larger and more random than those for the oxygen atoms and there was no appreciable change in the  $R$  index from 0.13 in successive cycles. The ammonium ions and oxygen atoms were equally well defined on the electron

density projection, so it was suspected that the strange behaviour of the ammonium ion was due to the use of the scattering curve of nitrogen as an approximation to that of the ammonium ion. It was therefore decided to calculate a scattering curve for the ammonium ion from the electron-density distribution given by Banyard & March (1961) for an assumed spherically symmetrical ammonium ion.

Table 1. *Scattering values for ammonium and nitrogen*

$\sin \theta/\lambda$	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60
$f(\text{NH}_4^+)$	10.0	7.9	5.6	3.6	2.5	1.8	1.3	1.0	0.9	0.7
$f(\text{N})$	7.0	6.8	6.2	5.4	4.6	3.9	3.2	2.4	1.9	1.7

The calculation was carried out by using the formula

$$f(k) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin kr \cdot dr}{kr}$$

where  $k = 4\pi \sin \theta/\lambda$ .

The function  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  was given as a function of  $r$  by Banyard & March, so it was only necessary to multiply this by  $\sin kr/kr$  over the range for which the electron density was given and integrate. The integration was carried out graphically for various values of  $k$  and the results are compared with the scattering curve for nitrogen in Table 1. This scattering factor curve was

then used in further cycles of least-squares in which the ammonium ion behaved well and there was a reduction in the  $R$  index from 0.13 to 0.11 in two cycles. Thus there appears to be an advantage in using this scattering curve rather than that of nitrogen for an ammonium ion.

### References

- BANYARD, K. E. & MARCH, N. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 357.  
 GRIMES, N. W. G., KAY, H. F. & WEBB, M. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 823.

*Acta Cryst.* (1965). **18**, 299

**Die Elementarzelle des Quecksilber(II)-thiocyanats.** Von H. PUFF und H. BECKER, *Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Kiel, Olshausenstrasse 40–60, Deutschland*

(Eingegangen am 14. September 1964)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über ternäre Verbindungen von Quecksilberchalkogeniden mit Quecksilber(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden (Puff & Kohlschmidt, 1962; Puff & Küster, 1962 *a, b*) benötigten wir zum Vergleich die Röntgendaten der Verbindung  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Da in der Literatur ausser einer Liste der  $d$ -Werte (*X-ray Powder Data File*, 1961) keine Angaben zu finden sind, teilen wir hier die Elementarzelle und die Auslöschungsgesetze mit.

$\text{Hg}(\text{SCN})_2$  wurde aus einer schwach angesäuerten  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durch Zugabe von  $\text{KSCN}$  gefällt (Hermes, 1866). Einkristalle wurden aus der heissen wässrigen Lösung der Verbindung durch sehr langsames Abkühlen und Eindunstenlassen erhalten. Für die Untersuchungen wurde ein blättchenförmiger Kristall verwendet, da sich die in der Literatur beschriebenen Nadeln als skelettartige Aggregate erwiesen. Die Drehkristallaufnahme mit einer Kante des Blättchens als Drehachse ergab eine Identitätsperiode von 4,07 Å. Aus einer Weissenbergaufnahme der 0. Schichtlinie wurden angenäherte Werte für zwei weitere Achsen der Elementarzelle (etwa 5,4 und 6,4 Å) und für den zugehörigen Winkel (etwa 95°) erhalten. Eine Weissenbergaufnahme der 1. Schichtlinie ergab, dass eine der beiden Achsen verdoppelt werden musste, was zu einer monoklinen Elementarzelle führte.

Mit diesen Näherungswerten wurde eine Zählrohrdiffraktometer-Pulveraufnahme ( $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung) indiziert, bei der die Lage der Reflexe durch Beimischung von Bleinitrat (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) kontrolliert wurde (Gitterkonstante bei der Aufnahmetemperatur von 24° C: 7, 8566 Å (Swanson, Gilfrich & Ugrinic 1955)). Für das Quecksilber(II)-thiocyanat ergaben sich daraus mit einer Ausgleichsmethode der kleinsten Quadrate folgende Gitterkonstanten, wobei  $a$  und  $b$  in der Blättchenebene liegen:

$$a = 10,88_4, b = 4,05_0, c = 6,44_6 \text{ Å}; \beta = 95,3_5^\circ.$$

Die Diffraktometeraufnahmen aller Präparate zeigten einen sehr starken Textureffekt.

Die Dichtezahl, die mit Brombenzol als Pyknometerflüssigkeit gemessen wurde, beträgt 3,71. Daraus errechnet man für die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle  $Z = 1,99 \approx 2$ .

Die Röntgendichte hat den Wert 3,71<sub>0</sub> g.cm<sup>-3</sup>.

Die beobachtete Auslöschungsbedingung

$$hkl \text{ nur mit } h+k=2n \text{ vorhanden,}$$

die sich aus den beiden Weissenbergaufnahmen ergab, weist darauf hin, dass als Raumgruppen

$$C_{2h}^3 - C2/m(12), C_s^3 - Cm(8), C_2^3 - C2(5)$$

in Frage kommen.

Eine Strukturbestimmung ist von unserer Seite nicht beabsichtigt.

### Literatur

- HERMES, O. (1866). *J. prakt. Chem.* **97**, 477.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962).  
 Vol. III, p. 122. Birmingham: Kynoch Press.  
 PUFF, H. & KOHLSCHMIDT, R. (1962). *Naturwissenschaften* **49**, 299.  
 PUFF, H. & KÜSTER, J. (1962a). *Naturwissenschaften* **49**, 299.  
 PUFF, H. & KÜSTER, J. (1962b). *Naturwissenschaften* **49**, 464.  
 SWANSON, H. E., GILFRICH, N. T. & UGRINIC, G. M. (1955). *Nat. Bur. Stand. Circular* **5**, 539.  
*X-ray Powder Data File* (1961). No. 11–586.