

angles, but one of the N–O distances is significantly shorter than the other two. The effect of the N–H···O hydrogen bonds appears to be to 'stretch' the N(3)–O(1) and N(3)–O(3) bonds.

We wish to express our gratitude to Mrs R. Olthof-Hazekamp for preparing the input tape for the diffractometer.

### References

- BRYDEN, J. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 714.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.  
 DAVIES, M. & HOPKINS, L. (1957). *Trans. Faraday. Soc.* **53**, 1563.  
 DIAS, H. W. & TRUTER, M. R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 937.  
 DRAGONETTE, K. S. & KARLE, I. L. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 978.  
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A., MANOTTI-LANFREDI, A. M. & TIRIPICCHIO, A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 240.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 JANSSEN, M. J. *Spectrochim. Acta*, **17**, 475.  
 KUNCHUR, N. R. & TRUTER, M. R. (1958). *J. Chem. Soc.* p. 2551.  
 KUTZELNIGG, W. & MECKE, R. (1961a). *Z. Electrochem.* **65**, 109.  
 KUTZELNIGG, W. & MECKE, R. (1961b). *Chem. Ber.* **94**<sup>II</sup>, 1706.  
 KUTZELNIGG, W. & MECKE, R. (1961c). *Spectrochim. Acta*, **17**, 530.  
 PETERSE, W. J. A. M. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147.  
 SPINNER, E. (1959). *Spectrochim. Acta*, **15**, 95.  
 STAM, C. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 317.  
 SULLIVAN, R. A. L. & HARGREAVES, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 675.  
 SUNDERA-RAO, R. V. G., TURLEY, J. W. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 435.  
 TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 997.  
 TRUTER, M. R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 556.  
 WHEATLEY, P. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 369.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1339

## Die Kristallstruktur des $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

VON HEINZ FOLLNER UND BRUNO BREHLER

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität, 3392 Clausthal, Sägemüllerstr. 4, Deutschland*

(Eingegangen am 6. April 1967 und wiedereingereicht am 14. November 1967)

$\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O crystallizes from aqueous solutions (mole proportion KBr:ZnBr<sub>2</sub>=1.75:1), with unit-cell dimensions  $a_0=6.71$ ,  $b_0=12.42$ ,  $c_0=13.02$  Å,  $\beta=130,3^\circ$ . Space-group  $P2_1/c$  with  $Z=4$ . The structure was solved by Patterson and Fourier syntheses and by direct methods. By least-squares methods with anisotropic temperature factors the structure was refined to  $R_1=5.1\%$ . Zn is tetrahedrally coordinated by three bromine atoms and one water molecule.

### Einleitung

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Kristallstrukturen von Alkalihalogenozinkaten wurde die Struktur des  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bestimmt.

In den bisher bekannten Strukturen der Alkalihalogenozinkate wird jeweils tetraedrisch umgeben, wobei bislang nur isolierte Tetraeder bekannt geworden sind. In den Verbindungen vom Typ  $A_2ZnCl_4 \cdot xH_2O$  (e.g. Jacobi & Brehler, 1968) wird Zn von vier Cl, im KZnCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Brehler & Süsse, 1963) von drei Chlor und einem Wassermolekül umgeben. Zweck der vorliegenden Arbeit war es festzustellen, welche Koordination im  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O vorliegt.

### Experimentelles

Aus wässrigen Lösungen mit einem Molverhältnis beider Komponenten von 1:1 entsteht bei Zimmertem-

peratur das  $\beta$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, das zuerst von Ephraim (1908) angegeben und dessen Struktur von Brehler & Holinski (1967) aufgeklärt worden ist. Bei einem Molverhältnis KBr:ZnBr<sub>2</sub> von 1,75:1 entsteht das  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Bei dieser Lösungszusammensetzung wurden ausserdem Kristalle der Zusammensetzung K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und zwei Modifikationen des K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, von denen eine ebenfalls bei Ephraim (1908) aufgeführt ist, erhalten.

Das  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bildet farblose nach [001] gestreckte langprismatische monokline Kristalle, die stets nach (100) verzwillingt sind. Aus Weissenbergaufnahmen solcher Kristallnadeln wurde das in Fig. 1 dargestellte reziproke Gitter erhalten. Durch Aufnahmen von Teilindividuen eines längs der Zwillingsenebene gespaltenen Kristalls konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um eine Überlagerung von zwei um 180° gedrehten bzw. gespiegelten reziproken Einzelgittern handelt.

Aus Precessionaufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 6,71, b = 12,42, c = 13,02 \text{ \AA} \text{ (Prismenachse)}$$

$$\beta = 130,3^\circ.$$

Der Zellinhalt beträgt 4 Formeleinheiten.

Die Beschränkungen der beobachteten Reflexe sind charakteristisch für die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Für die Intensitätsmessung der Röntgeninterferenzen stand ein Einkristallgoniometer nach dem Weissenberg-Equi-Inclination-Verfahren mit halbautomatischer Messroutine\* zur Verfügung. Die hygroskopischen Kristalle mussten in eine Glaskapillare eingeschlossen werden; um die Absorption der Glaswand möglichst auszuschalten, wurde Ag  $K\alpha$ -Strahlung verwandt. Die Intensitätsregistrierung erfolgt mit einem Szintillationszähler.

Es wurden 2095 unabhängige  $hkl$ -Reflexe vermessen. † Aufgrund der ellipsoidähnlichen Form des Messkristalls wurde eine Absorptionskorrektur mithilfe des von Fitzwater (1961) angegebenen Verfahrens angebracht. Zur numerischen Durchführung der Rechnung wurde ein FORTRAN-Programm für die IBM 7090 erstellt.

#### Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur des  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O konnte aus Patterson-Synthesen‡ abgeleitet werden. Während die Bromlagen den drei Projektionen entnommen werden konnten, führten erst zugespitzte Patterson-Projektionen zu einer Bestimmung des Zinks. Über die Punktlagen des Kaliums und der Wassermoleküle gab eine dreidimensionale Pattersonsynthese Auskunft. Während die Lage des einen Wassers durch die Zinkkoordination als festgelegt gelten durfte, war eine eindeutige Entscheidung über die Position des Kaliums und des zweiten Wassermoleküls nicht möglich. Mit den in der Tabelle 1 aufgeführten Punktlagen (1. Strukturvorschlag) und mit

\* Für die Berechnung der Einstellwinkel wurde ein FORTRAN-Programm für die IBM 7090 erstellt.

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

‡ Die Berechnungen wurden mit dem 'X-Ray-63' program system for X-ray Crystallography (1964) durchgeführt.

vertauschten Kalium- und H<sub>2</sub>O(II)-Positionen (2. Strukturvorschlag) wurde eine Verfeinerung der Fourier-Synthese durchgeführt, die im ersten Fall einen  $R_1$ -Wert von 23,4% und im zweiten einen  $R_1$ -Wert von 18,3% ergab.

Tabelle 1. Atomparameter aus Patterson-Synthesen

	x	y	z
Br(I)	0.25	0.10	0.000
Br(II)	0.25	0.10	0.333
Br(III)	0.25	0.40	0.167
Zn	0.50	0.56	0.255
H <sub>2</sub> O(I)	0.25	0.68	0.167
H <sub>2</sub> O(II)	0.25	0.68	0.500
K	0.25	0.82	0.333

Zwischen beiden Strukturvorschlägen konnte endgültig aufgrund einer Parameterverfeinerung nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' (579 Intensitäten) mit individuellen Temperaturfaktoren entschieden werden (Tabelle 2).

Der für den '1. Strukturvorschlag' erhaltene negative Temperaturkoeffizient für das H<sub>2</sub>O(II) (Tabelle 2) und der hohe Wert für das Kalium besagen, dass in diesen Positionen Atome mit zu geringem bzw. mit zu grossem Streuvermögen angenommen worden waren. Eine Vertauschung der beiden Atomlagen führte zu richtig definierten Koeffizienten. Dieses Ergebnis und

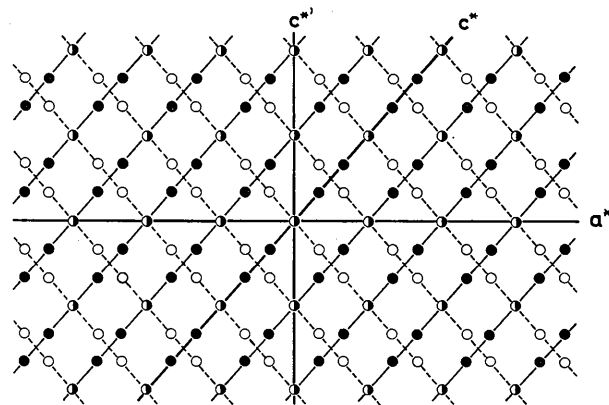


Fig. 1. Reziprokes Gitter,  $a^*c^*$ -Ebene.

Tabelle 2. Atomparameter nach der Verfeinerung nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' mit 579 Intensitätswerten

	1. Strukturvorschlag				2. Strukturvorschlag			
	x	y	z	B	x	y	z	B
Br(I)	0,2756	0,1016	0,0247	2,68	0,2756	0,1022	0,0239	2,58
Br(II)	0,2813	0,1075	0,3355	3,07	0,2810	0,1073	0,3314	3,06
Br(III)	0,2762	0,3997	0,1719	2,50	0,2765	0,4001	0,1757	2,46
Zn	0,4808	0,5725	0,2405	2,16	0,4814	0,5725	0,2419	2,16
H <sub>2</sub> O(I)	0,2028	0,6871	0,1262	1,53	0,1901	0,6876	0,1477	2,32
H <sub>2</sub> O(II)	0,2585	0,6706	0,4954	-1,47	0,2123	0,8164	0,3179	3,36
K	0,2052	0,8185	0,3322	11,11	0,2570	0,6711	0,4921	3,47

$$R_1 = 13,5\%$$

$$R_1 = 8,8\%$$

der bessere  $R_1$ -Faktor lassen den Schluss zu, dass die Atomanordnung, wie sie durch den '2. Strukturvorschlag' beschrieben wird, der wirklichen Struktur des  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O entspricht.

Die endgültige Verfeinerung der Atomparameter wurde mit 2095 unabhängigen  $hkl$ -Reflexen nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' durchgeführt. Die Verfeinerung mit allgemeinem Temperaturfaktor  $\exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2]$  (der Wert  $B=2,65$  ist der Wilson-Statistik entnommen) ergab unter Nichtberücksichtigung der mit  $I \sim 0$  beobachteten Intensitäten einen  $R_1$ -Wert von 9,6%. Die Fortführung der Rechnung mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem  $R_1$ -Wert von 8,3% (Tabelle 3).

Nach Übergang zu individuellen anisotropen Temperaturkoeffizienten der Form  $\exp(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})$  wurde ein  $R_1$ -Faktor von 5,1% erhalten (unter Berücksichtigung der un beobachteten Intensitäten ein  $R_1$ -Wert von 7,1%).

### Beschreibung der Struktur

Die Bestimmung der Struktur des  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O hat ergeben, dass auch hier wie im KZnCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O eine tetraedrische Viererkoordination des Zinks aus drei Brom und einem Wasser vorliegt (Tabelle 5). Diese Tetraeder liegen isoliert vor.

Die Struktur lässt sich als Bromgerüst beschreiben, das aus in einer Richtung gewellten dichtesten Bromlagen besteht, die parallel (010) angeordnet sind. Durch die Wellung der Bromlagen entstehen Hohlkanäle in der  $c$ -Richtung, die von Zick-Zack-Ketten K-H<sub>2</sub>O(II)-H<sub>2</sub>O(I)-K- besetzt werden. Fig. 2(a) zeigt eine Projektion der Struktur längs der  $c$ -Achse. Fig. 2(b) zeigt die in der  $c$ -Richtung verlaufenden K-H<sub>2</sub>O-Ketten.

Tabelle 5. Zn-Koordinations tetraeder

Zn-Br(1)	2,39 Å	Br(1)-Zn-Br(2)	111,0°
Zn-Br(2)	2,38 Å	Br(1)-Zn-Br(3)	113,5°
Zn-Br(3)	2,36 Å	Br(2)-Zn-Br(3)	113,9°
Zn-H <sub>2</sub> O	2,06 Å	H <sub>2</sub> O-Zn-Br(1)	107,0°
		H <sub>2</sub> O-Zn-Br(2)	105,2°
		H <sub>2</sub> O-Zn-Br(3)	105,4°

Die Schwerpunkte der drei jedes Zink umgebenden Bromatome bilden fast gleichseitige Dreiecke (Fig. 2):

Br(1)-Br(2)	3,93 Å	Br(1)-Br(2)-Br(3)	60,3°
Br(1)-Br(3)	3,97	Br(2)-Br(1)-Br(3)	60,5
Br(2)-Br(3)	3,98	Br(1)-Br(3)-Br(2)	59,2

während die Dreiecke gebildet aus drei Bromatomen aus verschiedenen Tetraedern leicht verzerrt sind:

Br(I)-Br(II)	3,98 Å	Br(I)-Br(II)-Br(III)	61,9°
Br(I)-Br(III)	4,19	Br(I)-Br(III)-Br(II)	57,0
Br(II)-Br(III)	4,16	Br(II)-Br(I)-Br(III)	61,1

Nächste Nachbarn des Kaliums sind sieben Bromatome und zwei Wassermoleküle. Die Umgebung lässt sich als trigonales Prisma, auf dessen Flächen Pyramiden aufgesetzt sind, beschreiben. An den Ecken des Prismas befinden sich Bromatome, während die Pyramidenspitzen von einem weiteren Brom und zwei Wassermolekülen besetzt sind (Tabelle 6).

Tabelle 6. Abstände im Koordinationspolyeder des Kaliums

K-H <sub>2</sub> O(I)	2,92 Å	K-Br(4)	3,43 Å
K-H <sub>2</sub> O(II)	2,76	K-Br(5)	3,53
K-Br(1)	3,40	K-Br(6)	3,65
K-Br(2)	3,40	K-Br(7)	3,95
K-Br(3)	3,42		

Tabelle 3. Endparameter

	$x$	$y$	$z$	$B$
Br(I)	0,2754 ± 0,0002	0,1021 ± 0,0001	0,0240 ± 0,0001	2,56 ± 0,02 (Å <sup>2</sup> )
Br(II)	0,2808 ± 0,0002	0,1072 ± 0,0001	0,3315 ± 0,0001	2,82 ± 0,02
Br(III)	0,2769 ± 0,0002	0,4001 ± 0,0001	0,1752 ± 0,0001	2,66 ± 0,02
Zn	0,4814 ± 0,0002	0,5726 ± 0,0001	0,2413 ± 0,0001	2,16 ± 0,02
H <sub>2</sub> O(I)	0,1855 ± 0,0013	0,6870 ± 0,0005	0,1453 ± 0,0007	2,62 ± 0,11
H <sub>2</sub> O(II)	0,2060 ± 0,0014	0,8163 ± 0,0006	0,3176 ± 0,0007	3,05 ± 0,13
K	0,2572 ± 0,0004	0,6702 ± 0,0002	0,4934 ± 0,0002	3,10 ± 0,04

Tabelle 4. Thermische Parameter

(10 <sup>4</sup> · $b_{ik}$ )	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Br(I)	240 ± 3	45 ± 1	43 ± 4	9 ± 1	69 ± 1	5 ± 1
Br(II)	273 ± 3	53 ± 1	66 ± 5	10 ± 1	108 ± 1	1 ± 1
Br(III)	258 ± 3	37 ± 1	58 ± 4	-24 ± 1	76 ± 1	-6 ± 1
Zn	215 ± 3	32 ± 1	46 ± 4	-1 ± 1	73 ± 1	1 ± 1
H <sub>2</sub> O(I)	220 ± 22	34 ± 4	65 ± 7	1 ± 7	67 ± 10	8 ± 4
H <sub>2</sub> O(II)	341 ± 26	49 ± 4	70 ± 7	17 ± 9	119 ± 12	11 ± 4
K	355 ± 8	54 ± 1	61 ± 5	-3 ± 3	114 ± 3	1 ± 1

Tabelle 7. H<sub>2</sub>O(I)-Tetraeder

H <sub>2</sub> O(I)-Zn	2,06 Å	Zn-H <sub>2</sub> O(I)-K	108,4°
H <sub>2</sub> O(I)-K	2,92	Zn-H <sub>2</sub> O(I)-H <sub>2</sub> O(II)	113,2
H <sub>2</sub> O(I)-H <sub>2</sub> O(II)	2,70	Zn-K <sub>2</sub> O(I)-Br	106,6
H <sub>2</sub> O(I)-Br	3,39	K-H <sub>2</sub> O(I)-H <sub>2</sub> O(II)	104,7
		K-H <sub>2</sub> O(I)-Br	77,1
		Br-H <sub>2</sub> O(I)-H <sub>2</sub> O(II)	136,8

Das H<sub>2</sub>O(I) hat die in Tabelle 7 aufgeführte tetraedrische Umgebung. Das H<sub>2</sub>O(II) wird von einem H<sub>2</sub>O(I) und einem K umgeben, die sich an zwei Ecken eines Tetraeders befinden. Welche der sechs in annä-

hernd gleichen Abständen befindlichen Brom zur Ladungsabsättigung des Wassertetraeders beitragen, lässt sich nicht entscheiden (Tabelle 8).

Eine Deutung der Zwillingsbildung

Eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Zwillingsbildung lässt sich aus folgenden Überlegungen ablei-

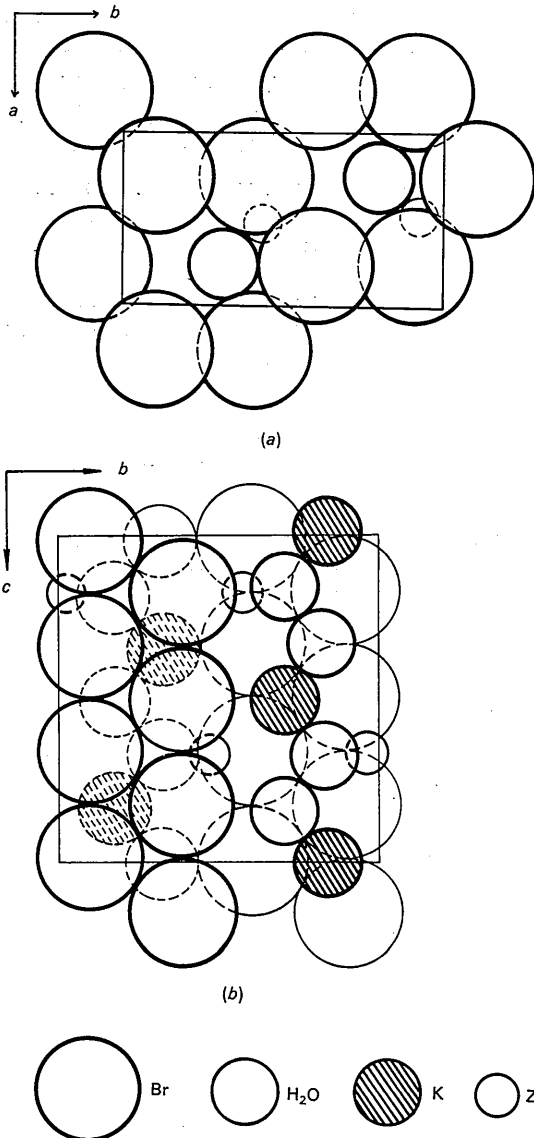


Fig. 2. (a) Projektion der Struktur auf die a,b-Ebene (Eingezeichnet sind Bromatome, zwei Zink und zwei Wasser). (b) Projektion der Struktur längs der Normalen der b,c-Ebene. Die Atome befinden sich der Stärke der eingezeichneten Kreise nach auf den Ebenen  $x = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ .

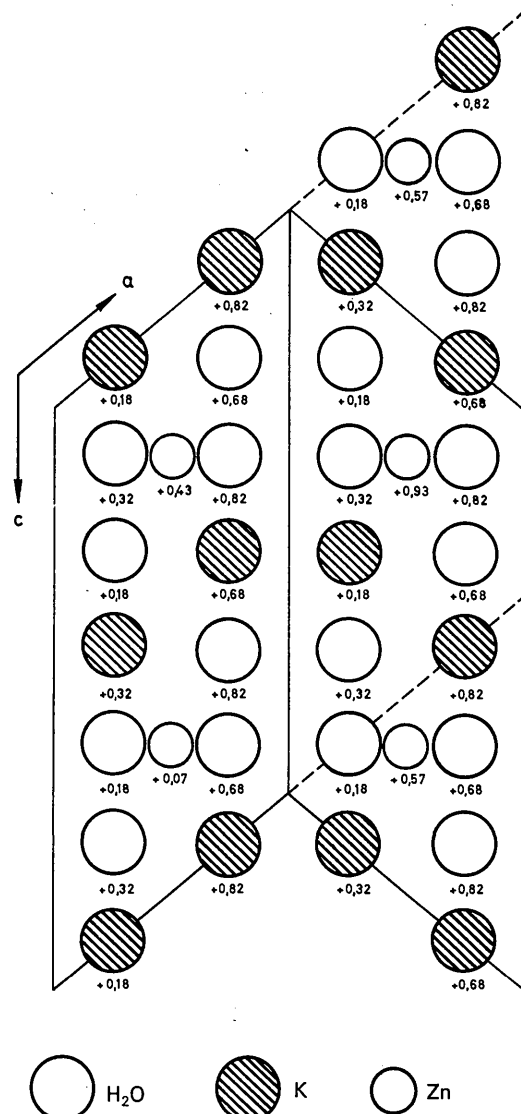


Fig. 3. Projektion der K, H<sub>2</sub>O, Zn-Teilstruktur auf (010).

Tabelle 8. Abstände im Koordinationspolyeder des H<sub>2</sub>O(II)

H <sub>2</sub> O(II)-H <sub>2</sub> O(I)	2,70 Å	H <sub>2</sub> O(II)-Br(4)	3,62 Å
H <sub>2</sub> O(II)-K	2,76	H <sub>2</sub> O(II)-Br(5)	3,63
H <sub>2</sub> O(II)-Br(1)	3,47	H <sub>2</sub> O(II)-Br(6)	3,63
H <sub>2</sub> O(II)-Br(2)	3,56	H <sub>2</sub> O(II)-Br(7)	3,76
H <sub>2</sub> O(II)-Br(3)	3,57		

ten: Wie bereits erwähnt, muss das Röntgenbeugungsbild eines verzwilligten Prismas als von zwei um 180° gedrehten oder gespiegelten Einzelgittern herrührend aufgefasst werden. Bei Bezug beider Gitter auf ein orthogonales Achsenkreuz ( $a^*c^*$ , siehe Fig. 1) erhält man die Beziehung:

$$|F_1(h'k'l')| = |F_2(\bar{h}'k'l')|,$$

wobei  $F_1$  und  $F_2$  identische Strukturformfaktoren der Teilindividuen sind. Die rechte Seite der Gleichung ergibt sich aus den gegebenen Atomparametern genau dann, wenn die Vorzeichen der  $x$ -Komponenten umgedreht werden. Dieser Vorgang bedeutet – geometrisch gesehen – ein Spiegelung der Struktur an der  $y, z$ -Ebene. Da nur der Absolutbetrag der Strukturformfaktoren bestimmt werden kann, ist es nicht möglich, die Beziehung zwischen den beiden Kristallteilen zu ermitteln.

Die kristallchemisch plausibelste Möglichkeit ergibt sich bei einer Verschiebung der gespiegelten Struktur um  $\frac{1}{2}y$  – als zusätzliches Symmetrieelement tritt jetzt eine Gleitspiegelebene auf. Es kommt, abgesehen von

geringen Abweichungen der Identitätsperioden, dann zu einer translatorischen Fortsetzung des Bromgerüsts. Das gleiche gilt auch für eines der beiden Wassermoleküle, während, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, die Translationsbedingung beim Kalium und dem zweiten Wasser nur teilweise erfüllt ist.

Die beiden Zinkgitter in Fig. 3 sind dagegen um etwa  $\frac{1}{2}$  in Richtung der  $z$ -Achse gegeneinander verschoben. Diese Verschiebung bedeutet eine Abstandsverkleinerung der Zinkatome auf 5,08 Å, während ihr kürzester Abstand in der Struktur 6,21 Å beträgt.

#### Anwendung der Methoden nach Karle & Hauptman

Neben der Ausdeutung von Patterson-Synthesen wurde eine direkte Vorzeichenbestimmung mit den von Karle & Hauptman (1953, 1959) angegebenen Methoden versucht.

Die Berechnung der Vorzeichen erfolgte mit den als

- (1)  $\Sigma_1: \text{sign}(E_{2H}) = \text{sign} \Sigma (E_H^2 - 1)$
- (2)  $\Sigma_2: \text{sign}(E_H) = \text{sign} \Sigma E_K \cdot E_{H+K}$
- (3)  $\Sigma_3: \text{sign}(E_H) = \text{sign} \Sigma E_K \cdot \Sigma (E^2_{(H+K)/2} - 1)$

bezeichneten Gleichungen. Da die erste Formel (1) ausser der Kenntnis der Beträge von 'normalisierten Strukturamplituden'\* keine Voraussetzung an Vor-

\* Die Berechnung der 'normalisierten Strukturamplituden' erfolgte mit dem 'X-RAY 63 Systemband'.

Tabelle 9.  $\Sigma = \sum_{hl} (-1)^{k+v+l} [E^2(hk_vl) - 1]$ 

$h \ l$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-2,72	—
-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+3,09	—
-8	—	—	—	-0,94	—	—	-7,11	—	-0,34	-4,52	-0,26
-7	—	-0,99	-0,02	+3,55	-1,07	+1,28	+7,04	-4,89	+8,74	-5,21	+0,46
-6	—	-0,67	+0,93	+0,78	+0,49	-1,04	+11,08	-1,70	-3,89	+9,02	+2,81
-5	—	-1,92	+1,08	-7,25	+1,82	-0,41	-11,76	-3,17	+5,76	-21,70	+4,05
-4	—	-0,58	+0,71	+15,96	+2,08	-5,57	+28,78	-5,26	-2,38	+18,20	-1,86
-3	—	-3,74	+1,75	-23,26	-0,41	-0,51	-21,94	-0,99	+7,89	-25,50	+4,32
-2	—	-3,53	+2,18	+25,72	+2,55	-4,50	+22,76	-3,96	-0,69	+17,63	-2,09
-1	—	-3,06	+3,49	-41,76	+4,37	-1,64	-25,96	-1,17	+0,08	-19,73	+5,64
0	+0,56	-2,39	+2,19	+24,30	+3,39	-5,19	+23,61	-4,76	-0,16	+5,40	-0,67
1	-18,25	-3,19	+0,68	-24,31	+0,92	-3,85	-6,93	-0,75	+0,41	-1,06	-1,11
2	+26,81	-3,12	+0,28	+14,93	+0,24	-0,16	+5,80	-3,31	+4,54	-5,74	-0,64
3	-11,63	-3,44	+2,57	-6,41	-0,15	+1,01	-13,25	-1,02	+1,89	+9,07	—
4	+8,73	-0,64	+1,20	-6,56	-0,76	-0,76	-0,01	—	—	-8,31	—
5	+5,99	-0,92	-0,56	+10,77	+0,10	—	—	—	—	—	—
6	-11,62	-0,36	+0,11	-1,49	—	—	—	—	—	—	—
7	-0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	-0,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 10. Vorzeichenstatistik

(A): Strukturamplituden mit  $l \equiv 0 \pmod{3}$ ; (B): Strukturamplituden mit  $l \not\equiv 0 \pmod{3}$ .

	$H \equiv 0 \pmod{2}$		UUG*		UUU		GUG		GGU		UGG		UGU		GUU		Summe	%
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)				
Richtig	94	91	91	48	72	55	74	61	68	62	97	78	96	56	105	57	1205	74,2
Falsch	14	44	0	41	6	38	3	52	7	44	7	55	4	53	1	51	419	25,8
Summe	243		180		171		190		180		237		209		214		1624	

\* U = ungerade, G = gerade.

zeichen erfordert, wurde diese Gleichung als Startformel benutzt (Tabelle 9).

Durch weitere Anwendung von  $\Sigma_2$  (2) und  $\Sigma_3$  (3) konnten die Vorzeichen von 1624 Strukturamplituden ermittelt werden, mit denen eine dreidimensionale Fouriersynthese gerechnet wurde. Diese Synthese enthielt drei nicht reelle Maxima. Die Ursache für das Auftreten dieser Maxima ist aus der Vorzeichenstatistik der Tabelle 10 ersichtlich. Während 95% der Vorzeichen von Strukturamplituden mit  $l \equiv 0 \pmod{3}$  (A) richtig berechnet wurden, ist die hohe Zahl an Falschbestimmungen der Reflexgruppe mit  $l \not\equiv 0 \pmod{3}$  (B) auffallend.

Bei Betrachtung der Atomparameter zeigte sich, dass der Strukturfaktoranteil der Bromatome nur für  $hkl$ -Werte mit  $l \equiv 0 \pmod{3}$  wesentlich von null verschieden ist.

Der Mittelwert von 1,57 für  $E^2$ -Werte mit  $l \equiv 0 \pmod{3}$  (A) bzw. der Wert von 0,46 für die Gruppe (B) zeigen ebenfalls deutliche Abweichungen von einer statistischen Verteilung der Atome in der Struktur (s. Tabelle 9).

Nach Eliminierung des Strukturfaktorbeitrages der Bromatome für Reflexe der Gruppe (A) bzw. Vernachlässigung des Anteils bei der Gruppe (B) wurden erneute Vorzeichenberechnungen für die Reflexgruppe mit  $l \not\equiv 0 \pmod{3}$  durchgeführt. Eine wesentliche Resultatsverbesserung wurde allerdings erst durch Ersetzung des Ausdruckes  $E_H^2 - 1$  in der Gleichung (1) und (3) durch  $E^2 - \langle E^2 \rangle$  erhalten (Tabelle 11). (Die  $\langle E^2 \rangle$ -Werte wurden aus den einzelnen Indizeskombinationen berechnet.)

Tabelle 11. Vorzeichenstatistik der Reflexgruppe (B)

	UUG	UUU	GUG	UGU
Richtig	56	66	95	89
Falsch	33	27	18	20
Summe	89	93	113	109

Die Rechnung wurde nur für die obigen vier Indizeskombinationen durchgeführt

### Zusammenfassung

Das  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bildet langprismatische Kristalle, die stets nach (100) verzwillingt sind. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a=6,71$ ,  $b=12,42$ ,  $c=13,02$  Å und  $\beta=130,3^\circ$ . Die Aufklärung der Struktur gelang aus Pattersonsynthesen. Die Atomparameter wurden nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' verfeinert. Das Zink wird von drei Brom und einem Wassermolekül tetraedrisch umgeben; das Kalium von sieben Brom und zwei Wasser.

Eine direkte Phasenbestimmung nach Methoden von Karle & Hauptman angewendet auf das  $\alpha$ -KZnBr<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O hatte zum Ergebnis, dass von 738 Vorzeichen von  $F(hkl)$  mit  $l \equiv 0 \pmod{3}$  (A) 95% richtig berechnet worden waren, während von den 886  $F(hkl)$ -Werten mit  $l \not\equiv 0 \pmod{3}$  (B) nur von 58% das richtige Vorzeichen ermittelt wurde.

Die Berechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt auf der IBM 7090 und im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Clausthal auf der Zuse Z23 durchgeführt.

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

### Literatur

- BREHLER, B. & HOLINSKI, R. (1967). *Naturwiss.* **54**, 441.  
 BREHLER, B. & SÜSSE, P. (1963). *Naturwiss.* **50**, 517.  
 EPHRAIM, F. (1908). *Z. anorg. Chem.* **59**, 60.  
 FITZWATER, D. R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 521.  
 JACOBI, H. & BREHLER, B. (1968). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. American Crystallographic Association, Monograph No. 3.  
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 846.  
*X-ray 63 Program System for X-ray Crystallography* (1964). Department of Chemistry, Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park. Edition of April 1964.