

Die Kristallstruktur des $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von HANS JACOBI und BRUNO BREHLER

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität
Clausthal*

(Eingegangen am 23. März 1965)

Abstract

$\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes from aqueous solutions with unit-cell dimensions $a = 10.24 \text{ \AA}$, $b = 11.98 \text{ \AA}$, $c = 6.44 \text{ \AA}$. The space group is $P2_12_12_1$ with $Z = 4$. The structure has been determined by two-dimensional Patterson, Fourier and difference Fourier syntheses and refined three-dimensionally by the method of least squares to a final $R = 0.049$ for 989 independent reflections.

Zn is tetrahedrally coordinated by four Cl; the tetrahedra are not directly linked together. The two Li are octahedrally surrounded by four Cl and two H_2O . These octahedra are rather distorted and connected in a slightly undulated layer arrangement [similarly as e.g. in $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] thus forming nearly regular tetrahedral holes between the layers. These interstices are occupied by Zn. Because of their structural positions both H_2O are supposed to have tetrahedral distributions of charge.

Auszug

$\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 10,24 \text{ \AA}$, $b = 11,98 \text{ \AA}$, $c = 6,44 \text{ \AA}$; $Z = 4$.

Die Struktur wurde über zweidimensionale Patterson-, Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Bei der dreidimensionalen Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde für 989 unabhängige Reflexe ein R -Wert von 0,049 erhalten.

Das Zn ist tetraedrisch von vier Cl umgeben; die Tetraeder sind nicht direkt miteinander verknüpft. Die zwei Li haben eine oktaedrische Umgebung von vier Cl und zwei H_2O ; diese Oktaeder sind erheblich verzerrt und zu leicht gewellten Schichten — ähnlich wie z.B. im $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ — verknüpft. Die Verzerrung der Oktaeder ist derart, daß zwischen den Schichten tetraedrische Lücken gebildet werden, die durch Zn besetzt sind. Für die H_2O -Moleküle kann auf Grund ihrer Lage in der Struktur eine tetraedrische Ladungsverteilung angenommen werden.

* Die vorliegende Arbeit wurde im wesentlichen noch im Mineralogischen Institut der Universität Marburg fertiggestellt.

Einleitung

In Alkalichlorozinkaten sind bis jetzt zwei verschiedene Zink-Koordinationen gefunden worden:

1. Das Zinkion ist tetraedrisch von vier Chlorionen umgeben: $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (KLUG und ALEXANDER, 1944), Cs_2ZnCl_4 (BREHLER, 1957) und $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (BREHLER, 1960). [Diese Koordination liegt auch in den drei bisher bekannten ZnCl_2 -Modifikationen vor (BREHLER, 1961)].
2. Das Zinkion ist tetraedrisch von drei Chlorionen und einem Wassermolekül umgeben: $\text{KZnCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (SÜSSE und BREHLER, 1964).

Eine direkte Verknüpfung von $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraedern oder von $[\text{ZnCl}_3\text{H}_2\text{O}]^{1-}$ -Tetraedern über gemeinsame Ecken oder Kanten ist bei Alkalichlorozinkaten bisher nicht beobachtet worden.

Mit der Kristallstrukturbestimmung des $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sollte ein Beitrag geleistet werden zur Klärung der für die kristalchemische Systematik der Alkalihalogenozinkate wesentlichen Frage, ob noch weitere Möglichkeiten der Zink-Koordination oder aber Verknüpfungen von Zinkkoordinations-Polyedern verwirklicht sind.

Experimentelles

Das $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde nach den Angaben von EPHRAIM (1908) aus wäßriger Lösung entsprechender Zusammensetzung in klaren langgestreckten Prismen erhalten. Die sehr hygroskopischen Kristalle mußten unter Paraffinöl aufbewahrt werden; ihre chemische Zusammensetzung wurde durch eine quantitative Analyse sichergestellt.

Das $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt unter Paraffinöl inkongruent bei 95 bis 100 °C; die bei dieser Temperatur noch vorhandene feste Phase wurde optisch und röntgenographisch als LiCl identifiziert, das erst bei ca. 150 °C in die Schmelze geht. Die Umkehrbarkeit dieses Vorganges ermöglichte eine Umkristallisation; durch Zugabe geringer Mengen H_2O zur Schmelze konnte die Größe der beim Abkühlen gebildeten Kristalle weitgehend variiert und den Untersuchungsverfahren angepaßt werden.

Die Kristalle sind optisch-zweiachsig positiv mit sehr kleinem Achsenwinkel. Eingehendere optische Untersuchungen waren wegen der starken Hygroskopizität der Kristalle sowie ihrer Löslichkeit oder Zersetzung in den gängigen Brechungsflüssigkeiten und Ein-

bettungsmedien nicht möglich. Aus den gleichen Gründen kann es sich bei der nach der Schwebemethode (Bromoform-Benzol-Gemisch) zu ca. $2,0 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmten Dichte nur um einen Näherungswert handeln. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit den üblichen Einkristallverfahren ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Hierzu mußten die Kristalle in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen werden. Die Justierung der Kristalle erfolgte in jedem Falle nach dem von OTTO (1960) angegebenen Verfahren mit Hilfe eines Leuchtschirmes¹. Da Guinier-Aufnahmen wegen der bei dieser Substanz sehr erschwerten Präparat-herstellung von unzureichender Qualität waren, wurden die Gitterkonstanten mit einer mit LiF geeichten Präzessionskamera bestimmt; die Messungen waren mit Abweichungen von $\pm 5^0/_{00}$ reproduzierbar.

Die Kristalle sind rhombisch mit

$$\begin{aligned} a &= 10,24 \text{ \AA} & Z &= 4 \text{ Formeleinheiten} \\ b &= 11,98 \text{ \AA} & D_{\text{röntg.}} &= 2,16 \text{ g cm}^{-3} \\ c &= 6,44 \text{ \AA} & \mu (\text{AgK}\alpha) &= 22,9 \text{ cm}^{-1} \\ a : b : c &= 0,855 : 1 : 0,538. \end{aligned}$$

Die beobachteten Beschränkungen der auftretenden Reflexe ($h00$ nur mit $h = 2n$, $0k0$ nur mit $k = 2n$, $00l$ nur mit $l = 2n$ vorhanden) sind charakteristisch für die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Kristalle zeigen keinen pyroelektrischen Effekt (Verfahren von MARTIN, 1931), so daß nichts gegen ihre Zugehörigkeit zur Kristallklasse 222 spricht. Die Prüfung auf den in dieser Klasse zu erwartenden piezoelektrischen Effekt konnte bei der Substanz nicht durchgeführt werden.

Die Röntgenintensitäten wurden in einem Einkristallgoniometer (equi-inclination-Prinzip, omega-scan-Technik) mit einem Szintillationszähler vermessen. Da die Kristalle nicht durch die üblichen Methoden (z. B. BOND, 1951) in eine einfache geometrische Form gebracht werden konnten, wurde zur Vermeidung langwieriger Absorptionskorrekturen $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung benutzt. Auf diese Weise konnte auch der Absorptionseinfluß der Glaskapillare — in der die Kristalle in der Regel nichtkoaxial an der Wandung haften — vernachlässigt werden. Die Verwendung eines Johansson-Monochromators ermöglichte eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Untergrund-

¹ Diese Methode wird seit drei Jahren routinemäßig angewendet; das Verfahren hat sich bei allen untersuchten Substanzen als sehr zeitsparend, einfach und ungewöhnlich genau erwiesen.

korrektur². Wegen des Leistungsabfalls des Primärbündels am Monochromator und des erheblichen kontinuierlichen Streuanteils der Kapillare konvergierte die Intensität der Reflexe bei $(\sin \theta)/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ gegen den Untergrund. Zur Strukturbestimmung standen daher nur die Werte von 989 unabhängigen Reflexen zur Verfügung. Anstelle der innerhalb des genannten Bereiches des reziproken Gitters liegenden, mit $I \simeq 0$ gemessenen Reflexe wurden nach HAMILTON (1955) berechnete, wahrscheinliche Werte eingesetzt. (Diese Reflexe wurden bei den Verfeinerungen und bei der Berechnung der R -Faktoren stets mit einbezogen.) Aus den gemessenen Intensitäten wurden in üblicher Weise die Strukturamplituden berechnet, wobei der — innerhalb des Fehlerbereiches der Messungen liegende — Einfluß der Vorpolarisation des Primärbündels am Monochromator unberücksichtigt blieb.

Die Mehrzahl der Berechnungen wurde im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, auf den IBM-Anlagen 704 und 7090 durchgeführt. Hierzu standen die Rechenprogramme von HILDEBRAND und HAHN (1961) (Patterson- und Fouriersynthesen) und von BUSING und LEVY (1959) bzw. BUSING, MARTIN und LEVY (1962) (Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate) zur Verfügung.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Da in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ die Projektionen in Richtung der kristallographischen Achsen zentrosymmetrisch sind, erfolgte die Aufklärung der Kristallstruktur über die „zugespitzte“ Pattersonprojektion $P(uv)$ und die Projektion $P(uw)$. Aus diesen konnten mit der Superpositionsmethode (WRINCH, 1939) durch zweimalige Superposition mit $r_i r_j$ -Vektoren (HELLNER, 1956) angenäherte Zink- und Chlorparameter gewonnen werden. Diese Parameter lieferten die Vorzeichen³ der größten Fourierkoeffizienten $F(hk0)$, mit denen die Projektion $\rho(xy)$ berechnet wurde. Die neben den Zink- und Chlormaxima im Diagramm vorhandenen Bereiche höchster Elektronendichte ergaben die x - und y -Parameter der beiden Wasserpositionen. Die z -Parameter wurden vorerst durch räumliche Überlegungen an Hand eines maßstabsgerechten Strukturmodells gewonnen, da Fourierprojektionen auf die Flächen (100) oder (010) wegen der zu erwartenden Überlappungen wenig Erfolg versprachen.

² Eine ausführlichere Beschreibung des Meßverfahrens wird an anderer Stelle erfolgen.

³ Die Atomformfaktoren wurden den International tables for x-ray crystallography, Vol. III (1962) entnommen; für $f(\text{H}_2\text{O})$ wurde $f(\text{O}^-)$ gesetzt.

Die so gewonnene Strukturvorstellung wurde durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate überprüft. Für die $hk0$ -Daten ging hierbei nach *einem* Zyklus der R -Wert von anfänglich 0,44 auf 0,26 herunter; weitere Iterationen unter Einschluß der $h0l$ -Daten lieferten einen R -Wert von 0,14.

Bei einer *Genauigkeitskontrolle* des Intensitätsmeßverfahrens wurde für die parameterfreie Struktur des LiF ein R -Wert von etwa 0,05 erhalten. Ferner wurden die individuellen Standardabweichungen

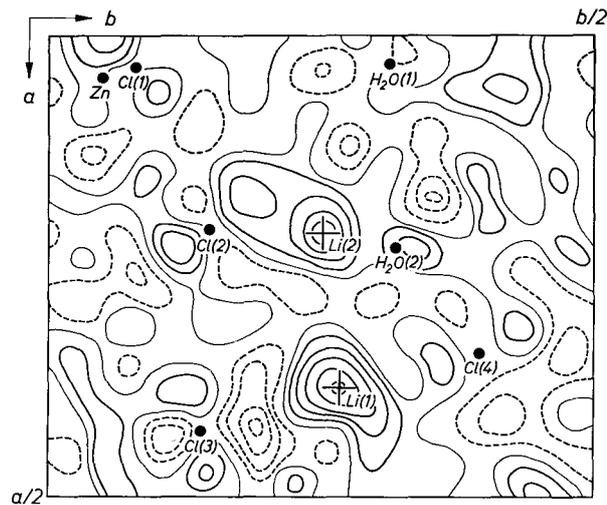


Fig. 1. $(F_{\text{beob.}} - F_{\text{Zn,Cl,H}_2\text{O}})_{hk0}$ -Synthese. Die Kreuze bezeichnen die aus dieser Synthese gewonnenen Li-Positionen. Besonders beim Cl(3) ist die anisotrope Temperaturschwingung erkennbar. (Äquidistante Niveaulinien in willkürlichen Einheiten. Nullniveau dünn, negative Schichtlinien gestrichelt gezeichnet)

$\sigma(F)$ der Strukturamplituden $F(hk0)$ durch Vermessen der Reflexe $hk0$ und $\bar{h}\bar{k}0$ an drei verschiedenen Kristallen des $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Dieser Test der *Reproduzierbarkeit* des Meßverfahrens lieferte unter der Annahme, daß bei der abschließenden Verfeinerung der Struktur $\Sigma||F_o| - |F_c|| = \Sigma\sigma(F)$ wird, für die Zone $hk0$ einen R -Wert von ebenfalls 0,05. Rein meßtechnisch erschien daher eine Verfeinerung bis zu einem R -Wert von etwa 0,05 durchaus sinnvoll.

Die Kenntnis der individuellen Standardabweichungen der — auf Grund der vorangegangenen Verfeinerungen auf den absoluten Maßstab gebrachten — Strukturamplituden ermöglichte eine Abschätzung des Fehlers $\sigma(\varrho)$ für die Fourierprojektion $\varrho(xy)$ nach dem Verfahren

Tabelle 1. *Endparameter*

		mit isotropen Temperaturfaktoren		mit anisotropen Temperaturfaktoren
		mit Einheits- gewicht	mit individuellem Gewicht	mit individuellem Gewicht
Zn	<i>x</i>	0,0384 ± 0,0002	0,0384 ± 0,0002	0,0385 ± 0,0001
	<i>y</i>	0,0478 ± 0,0002	0,0477 ± 0,0002	0,0477 ± 0,0001
	<i>z</i>	0,2222 ± 0,0003	0,2221 ± 0,0003	0,2223 ± 0,0001
	<i>B</i>	1,41 ± 0,04 Å ²	1,48 ± 0,05 Å ²	
Cl(1)	<i>x</i>	0,0299 ± 0,0004	0,0301 ± 0,0004	0,0301 ± 0,0002
	<i>y</i>	0,0815 ± 0,0004	0,0810 ± 0,0004	0,0818 ± 0,0002
	<i>z</i>	0,5697 ± 0,0008	0,5697 ± 0,0007	0,5704 ± 0,0003
	<i>B</i>	2,10 ± 0,07 Å ²	2,08 ± 0,08 Å ²	
Cl(2)	<i>x</i>	0,2057 ± 0,0004	0,2053 ± 0,0004	0,2058 ± 0,0002
	<i>y</i>	0,1477 ± 0,0003	0,1483 ± 0,0004	0,1472 ± 0,0002
	<i>z</i>	0,0918 ± 0,0007	0,0918 ± 0,0006	0,0918 ± 0,0003
	<i>B</i>	1,93 ± 0,07 Å ²	1,99 ± 0,08 Å ²	
Cl(3)	<i>x</i>	0,4314 ± 0,0004	0,4316 ± 0,0004	0,4315 ± 0,0002
	<i>y</i>	0,1404 ± 0,0003	0,1408 ± 0,0004	0,1405 ± 0,0002
	<i>z</i>	0,6677 ± 0,0007	0,6684 ± 0,0006	0,6684 ± 0,0003
	<i>B</i>	1,71 ± 0,07 Å ²	1,76 ± 0,08 Å ²	
Cl(4)	<i>x</i>	0,3458 ± 0,0004	0,3460 ± 0,0004	0,3457 ± 0,0002
	<i>y</i>	0,4088 ± 0,0003	0,4090 ± 0,0004	0,4090 ± 0,0002
	<i>z</i>	0,9374 ± 0,0007	0,9378 ± 0,0007	0,9369 ± 0,0003
	<i>B</i>	1,97 ± 0,07 Å ²	2,12 ± 0,08 Å ²	
H ₂ O(1)	<i>x</i>	0,023 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,0225 ± 0,0005
	<i>y</i>	0,316 ± 0,001	0,315 ± 0,001	0,3176 ± 0,0005
	<i>z</i>	0,833 ± 0,002	0,832 ± 0,002	0,8309 ± 0,0006
	<i>B</i>	1,9 ± 0,2 Å ²	1,7 ± 0,2 Å ²	
H ₂ O(2)	<i>x</i>	0,226 ± 0,001	0,225 ± 0,001	0,2258 ± 0,0005
	<i>y</i>	0,324 ± 0,001	0,323 ± 0,001	0,3247 ± 0,0005
	<i>z</i>	0,477 ± 0,002	0,475 ± 0,002	0,4772 ± 0,0009
	<i>B</i>	1,9 ± 0,2 Å ²	1,9 ± 0,2 Å ²	
Li(1)	<i>x</i>	0,375 ± 0,004	0,378 ± 0,005	0,377 ± 0,002
	<i>y</i>	0,272 ± 0,004	0,281 ± 0,004	0,268 ± 0,002
	<i>z</i>	0,322 ± 0,008	0,323 ± 0,007	0,312 ± 0,004
	<i>B</i>	6 ± 1 Å ²	5 ± 1 Å ²	
Li(2)	<i>x</i>	0,197 ± 0,004	0,194 ± 0,004	0,200 ± 0,002
	<i>y</i>	0,242 ± 0,004	0,245 ± 0,003	0,247 ± 0,002
	<i>z</i>	0,745 ± 0,008	0,745 ± 0,006	0,748 ± 0,003
	<i>B</i>	5 ± 1 Å ²	4 ± 1 Å ²	
<i>R</i>		0,069	0,070	0,049

von CRUICKSHANK (1949). Die Rechnung ergab $\sigma(\rho) = 0,2 e \text{ \AA}^{-2}$. In der gleichen Größenordnung lag der Fehler, der nach den Angaben von LIPSON und COCHRAN (1953) berechnet wurde. Dieses Verfahren lieferte $\sigma(\rho) = 0,5 e \text{ \AA}^{-2}$. Beide Abschätzungen führen also zu Fehlern, die kleiner sind als die Projektion der Elektronendichte im Schwerpunkt des Lithiums. Es wurde daher eine Differenz-Fourierprojektion in Richtung der kürzesten Translation berechnet; die beiden deutlich höchsten Gebiete dieser Synthese wurden als Lithiumlagen gedeutet (Fig. 1). Diese Annahme erschien auch dadurch gerechtfertigt, daß die so erhaltenen Positionen schon vor Berechnung der Differenzsynthese auf Grund kristallchemischer Überlegungen als wahrscheinlichste Lithiumlagen angesehen worden waren. Die z -Parameter wurden daher wiederum dem Strukturmodell entnommen. Die Differenzsynthese deutet ferner auf anisotrope Temperaturschwingungen der Chlorionen hin.

Durch das Einbeziehen der Lithiumpositionen ging der R -Wert – wiederum für die $hk0$ - und $h0l$ -Daten – von 0,14 auf 0,12 herunter. Jedoch ergaben sich bei der Verfeinerung für die Temperaturfaktoren des $\text{H}_2\text{O}(2)$ und des $\text{Li}(2)$ weit größere Werte als für $\text{H}_2\text{O}(1)$ und $\text{Li}(1)$. Ferner lieferte eine getrennte Berechnung der R -Werte für die $hk0$ -Daten einen Wert von etwa 0,09, dagegen für die $h0l$ -Daten einen Wert von etwa 0,16. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die z -Parameter des $\text{H}_2\text{O}(2)$ und des $\text{Li}(2)$ nicht mit genügender Genauigkeit aus dem Strukturmodell gewonnen werden konnten. Es wurde daher versucht, diese Fehler allein durch Verwendung aller gemessenen dreidimensionalen Daten vom Verfeinerungsprogramm korrigieren zu lassen: Die Verfeinerung konvergierte mit isotropen Temperaturfaktoren gegen einen R -Wert von 0,070. Erwartungsgemäß änderten sich hierbei die erwähnten Parameter erheblich [beim $\text{H}_2\text{O}(2)$ von $z = 0,43$ auf 0,48], während die anfänglichen Änderungen der übrigen

Tabelle 2. *Anisotrope thermische Parameter*

	$10^4 \times \beta_{11}$	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zn	39 ± 1	24 ± 1	129 ± 20	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
Cl(1)	73 ± 2	32 ± 1	113 ± 20	6 ± 2	10 ± 3	-7 ± 2
Cl(2)	44 ± 2	44 ± 2	140 ± 20	-13 ± 2	5 ± 3	8 ± 3
Cl(3)	47 ± 2	25 ± 1	157 ± 21	4 ± 1	16 ± 2	7 ± 2
Cl(4)	44 ± 2	34 ± 1	170 ± 20	-3 ± 1	12 ± 3	-2 ± 2
$\text{H}_2\text{O}(1)$	37 ± 5	46 ± 5	150 ± 26	-3 ± 5	4 ± 8	-12 ± 6
$\text{H}_2\text{O}(2)$	37 ± 6	42 ± 5	167 ± 25	7 ± 4	-11 ± 8	-8 ± 7

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $
2	0	0	112,3	118,2	9	8	0	11,8	12,7	12	4	1	13,9	13,9	0	14	1	23,4	23,3
4			102,1	102,3	10			20,2	20,5	0	5	1	4,0	2,0	1			7,8	8,5
6			31,6	29,5	1	9	0	25,7	26,2	1			4,0	5,7	2			33,3	32,1
8			47,7	49,4	2			12,2	11,9	2			22,7	24,8	3			14,2	15,8
10			45,4	45,0	3			42,2	41,0	3			110,4	111,0	4			22,9	23,0
12			39,6	38,5	4			58,5	55,0	4			20,6	18,5	0	15	1	5,3	3,5
1	1	0	30,1	30,8	5			31,7	28,3	5			81,2	82,1	1			8,2	8,1
2			5,0	2,9	6			6,7	3,6	6			20,9	18,9	2			32,6	30,9
3			96,3	99,1	7			44,8	47,3	7			49,3	50,1	3			29,3	30,5
4			21,8	21,7	8			6,4	7,6	8			25,6	26,6	4	0	2	33,2	32,1
5			144,6	153,6	9			20,8	20,5	9			33,5	34,2	1			36,2	38,6
6			92,6	87,6	0	10	0	69,2	69,0	10			25,2	25,8	2			104,4	128,6
7			82,4	81,1	1			24,5	24,3	11			3,0	5,4	3			35,6	36,9
8			8,0	0,8	2			39,3	37,9	12			11,5	14,0	4			30,0	31,5
9			16,1	18,4	3			9,3	4,4	0	6	1	91,4	93,8	5			36,6	90,1
10			48,0	48,6	4			37,1	39,3	1			6,8	5,0	6			21,9	20,4
11			37,5	36,2	5			8,2	6,2	2			117,5	116,9	7			35,2	35,7
12			23,7	25,8	6			23,9	23,9	3			34,3	33,3	8			30,4	28,9
0	2	0	65,8	68,6	7			9,9	8,9	4			37,0	37,3	9			16,9	18,0
1			79,2	83,6	8			36,6	35,8	5			11,0	7,6	10			21,8	22,3
2			109,7	109,3	9			16,8	17,9	6			25,4	23,3	11			20,9	21,1
3			31,4	29,0	1	11	0	57,4	54,9	7			30,2	30,0	12			20,1	19,7
4			25,1	24,2	2			10,1	10,9	8			38,5	40,1	13			14,8	15,3
5			75,9	77,2	3			34,0	33,9	9			9,6	9,9	0	1	2	162,8	177,1
6			27,4	27,6	4			6,6	7,6	10			33,3	32,5	1			48,6	46,7
7			30,9	29,9	5			34,6	35,1	11			14,6	16,0	2			48,4	47,8
8			12,4	10,4	6			21,4	21,6	12			17,4	15,6	3			72,4	74,1
9			10,3	12,2	7			35,4	35,9	0	7	1	8,7	2,8	4			30,8	31,4
10			40,9	42,1	8			5,4	4,5	1			46,2	45,1	5			55,6	55,4
11			26,9	25,6	9			11,7	10,3	2			48,6	49,1	6			20,2	18,6
12			19,3	17,9	0	12	0	5,6	3,4	3			41,8	41,3	7			45,2	45,0
13			24,9	24,6	1			5,5	7,5	4			24,6	25,4	8			41,3	40,4
1	3	0	16,1	18,9	2			32,0	31,4	5			45,5	46,4	9			34,8	32,6
2			6,1	5,3	3			5,3	10,3	6			3,3	3,4	10			17,1	17,1
3			23,4	21,9	4			12,4	11,9	7			56,9	53,7	11			14,4	13,4
4			84,4	86,2	5			35,8	35,6	8			23,4	24,1	12			13,5	13,0
5			33,3	31,3	6			21,0	22,2	9			23,4	24,4	13			11,7	11,5
6			88,7	88,6	1	0	1	103,3	119,6	10			18,5	20,4	0	2	2	42,6	40,3
7			30,2	31,0	2			17,5	16,0	11			3,0	3,0	1			28,6	31,2
8			33,3	33,5	3			14,2	14,4	12			14,2	15,9	2			38,5	36,5
9			64,8	65,2	4			20,6	19,7	0	8	1	42,2	43,7	3			43,5	43,9
10			51,6	50,4	5			12,7	13,3	1			55,0	50,4	4			44,8	43,3
11			12,1	12,5	6			31,1	29,9	2			38,0	36,5	5			40,1	39,8
12			31,0	29,3	7			11,4	11,3	3			16,8	15,3	6			59,2	60,2
13			17,1	18,3	8			40,8	39,6	4			40,2	40,5	7			21,6	22,1
0	4	0	113,3	117,6	9			41,4	42,6	5			13,3	13,0	8			15,4	15,3
1			188,8	197,2	10			6,0	8,9	6			20,4	19,4	9			24,5	25,9
2			26,0	25,9	11			30,2	31,1	7			31,9	30,4	10			49,2	45,1
3			99,4	99,6	0	1	1	11,4	11,4	8			48,5	41,3	1			11,1	18,8
4			6,0	5,0	1			19,4	18,8	9			18,4	19,1	12			31,9	35,0
5			43,3	44,2	2			67,7	71,4	10			5,3	2,8	0	3	2	17,8	17,1
6			5,8	4,2	3			91,6	94,6	11			18,0	16,8	0	3	2	86,4	85,5
7			14,2	15,0	4			82,2	87,7	0	9	1	10,7	11,0	1			67,2	68,4
8			20,3	20,1	5			28,8	28,2	3			48,6	48,9	4			71,2	70,9
9			42,8	41,3	6			92,8	92,3	2			34,3	31,9	3			27,3	27,3
10			5,7	3,0	7			16,6	14,6	3			4,5	1,8	4			7,4	18,1
11			41,2	41,8	8			26,0	26,7	4			54,1	53,5	5			55,2	54,0
1	5	0	7,1	1,9	9			12,8	11,3	5			13,9	13,0	6			13,3	15,8
2			41,0	41,4	10			19,8	18,4	6			47,7	46,3	7			46,5	46,4
3			6,8	9,4	11			21,9	20,9	7			33,1	34,1	8			47,4	46,2
4			145,4	147,4	12			5,4	6,1	8			32,2	32,6	9			21,1	22,0
5			70,6	67,9	13			14,8	12,9	9			25,2	25,9	10			16,8	17,2
6			65,6	62,8	0	2	1	56,7	52,6	10			20,8	23,2	11			31,0	29,5
7			5,5	4,2	1			91,9	88,0	11			21,5	19,8	0	4	2	70,0	71,6
8			61,4	62,9	2			33,2	35,5	0	10	1	8,5	4,8	1			62,6	64,4
9			4,1	1,1	3			107,1	105,8	1			71,1	72,0	2			7,5	4,4
10			4,0	4,7	4			34,3	32,5	2			41,2	40,0	3			67,0	68,4
11			23,0	23,7	5			28,8	28,2	3			48,6	48,9	4			71,2	70,9
0	6	0	27,0	25,1	6			41,6	42,1	4			15,0	13,6	5			37,7	37,8
1			90,6	94,5	7			26,2	25,0	5			15,8	17,7	6			35,6	34,2
2			45,8	45,2	8			15,7	15,1	6			23,1	23,0	7			21,1	20,3
3			87,9	86,4	9			30,8	35,6	7			32,9	33,3	8			18,2	17,5
4			18,8	17,8	10			5,4	4,8	8			9,1	10,4	9			33,5	33,1
5			17,1	16,7	11			37,4	35,2	9			22,4	24,2	10			13,7	11,5
6			48,1	45,7	12			23,4	22,1	0	11	1	8,0	5,3	11			17,0	16,1
7			17,2	16,2	13			23,0	21,5	1			29,0	26,7	12			17,2	15,4
8			18,2	17,2	0	3	1	20,1	20,7	2			51,9	50,9	0	5	2	45,7	45,1
9			42,3	41,6	1			18,8	19,7	3			36,1	35,5	1			75,5	77,1
10			30,8	31,4	2			75,0	77,8	4			42,1	42,6	2			62,9	61,5
11			17,7	19,3	3			53,7	51,2	5			12,1	10,1	3			59,7	58,9
1	7	0	49,2	48,7	4			43,2	44,0	6			46,1	47,2	4			38,6	40,3
2			65,5	63,6	5			57,8	56,8	7			16,9	22,5	5			39,8	39,6
3			12,1	17,7	6			22,6	20,8	8			25,2	24,9	6			69,7	71,7
4			24,2	25,7	7			49,8	53,3	0	12	1	5,3	0,3	7			4,5	6,6
5			38,5	37,3	8			38,0	37,7	1			46,0	50,1	8			24,6	23,8
6			43,6	44,7	9			21,5	22,3	2			25,6	25,0	9			29,5	29,5
7			24,5	23,4	10			20,1	21,9	3			44,4	41,5	10			17,9	18,8
8			39,8	40,5	11			23,2	25,2	4			17,5	17,7	11			18,0	18,4
9			47,5	46,8	0	4	1	77,3	73,6	5			13,5	14,3	12			10,3	7,7

Tabelle 3. (Fortsetzung)

h	k	l	$\{P_o\}$	$\{P_c\}$	h	k	l	$\{P_o\}$	$\{P_c\}$	h	k	l	$\{P_o\}$	$\{P_c\}$	h	k	l	$\{P_o\}$	$\{P_c\}$
11	6	2	31.0	31.9	8	1	3	79.3	79.9	4	9	3	42.4	41.9	10	4	4	4.6	4.8
12			11.7	12.3	9			38.0	38.3	5			10.3	12.0	11			32.8	35.1
0	7	2	4.5	1.5	10			23.2	23.9	6			33.1	33.9	0	5	4	50.9	50.6
1			21.9	18.8	11			14.5	14.0	7			15.1	13.7	1			51.4	51.0
2			36.6	34.5	12			10.6	11.9	8			22.3	22.5	2			27.2	27.2
3			13.8	13.4	13			15.3	15.2	9			11.0	11.5	3			23.9	23.9
4			68.2	69.1	0	2	3	10.5	10.3	10			21.2	16.0	4			8.4	9.2
5			4.3	7.7	1			75.9	77.3	0	10	3	6.7	9.4	5			14.7	13.1
6			60.2	57.6	2			103.7	104.6	1			36.0	33.8	6			51.0	51.4
7			27.4	25.8	3			59.9	58.4	2			19.2	20.0	7			32.2	33.7
8			42.9	41.2	4			50.0	51.4	3			24.4	25.6	8			21.3	21.7
9			11.8	10.4	5			41.7	41.5	4			34.3	36.9	9			10.0	12.0
10			24.3	26.8	6			19.8	17.8	5			10.3	6.2	10			24.8	23.2
0	8	2	19.8	20.0	7			25.7	25.3	6			25.1	26.0	11			16.4	10.0
1			52.4	52.6	8			23.3	25.1	7			18.8	18.0	0	6	4	20.4	21.0
2			38.8	38.3	9			24.2	23.7	8			5.3	5.3	1			41.2	48.0
3			24.6	24.3	10			18.1	17.5	9			23.9	25.9	2			30.3	28.6
4			47.7	47.4	11			24.8	24.7	0	11	3	4.8	4.1	3			29.2	28.1
5			18.6	17.7	12			11.2	10.8	1			41.6	42.4	4			35.4	37.8
6			10.6	10.5	13			20.8	23.5	2			10.2	10.4	5			43.5	43.3
7			21.5	22.0	0	3	3	9.7	9.5	3			19.2	18.3	6			47.6	47.5
8			4.2	4.0	1			45.0	43.3	4			38.0	37.6	7			9.2	6.9
9			26.9	25.9	2			39.8	41.7	5			7.3	8.4	8			17.7	12.1
10			4.2	11.3	3			68.7	66.5	6			13.0	12.9	0	7	4	21.6	19.5
11			23.8	23.3	4			28.8	28.1	7			11.0	14.9	1			49.0	47.4
0	9	2	29.6	29.3	5			44.7	46.0	8			11.3	11.3	2			27.3	28.5
1			30.6	30.7	6			53.0	52.4	9			17.0	19.2	3			11.2	13.0
2			18.7	18.6	7			63.0	66.5	0	12	3	8.4	7.3	4			29.8	29.3
3			26.7	27.3	8			8.5	7.4	1			18.6	19.5	5			23.9	24.0
4			35.6	35.0	9			49.5	49.9	2			22.0	23.4	6			23.6	23.7
5			50.8	50.8	10			14.2	14.6	3			15.3	14.6	7			15.0	14.7
6			22.6	22.7	11			9.6	11.7	4			21.6	20.4	8			16.2	17.1
7			28.6	26.1	12			20.6	17.5	5			4.6	5.7	9			16.6	16.7
8			14.4	15.9	13			13.5	13.3	6			11.6	13.9	10			23.3	21.3
9			29.8	31.1	0	4	3	87.3	87.4	0	13	3	7.5	6.0	0	8	4	36.2	36.3
10			20.8	18.5	1			46.8	42.8	1			10.1	10.3	1			29.0	31.1
0	10	2	71.4	72.0	2			89.5	87.6	2			4.6	5.5	2			23.2	23.6
1			42.4	42.8	3			44.9	45.1	3			7.6	8.7	3			34.4	33.1
2			53.5	53.9	4			63.7	64.6	4			4.6	1.1	4			41.2	40.1
3			18.4	18.0	5			48.6	49.4	5			18.9	18.8	5			4.6	7.4
4			30.2	30.2	6			12.9	8.9	6			20.9	21.5	6			18.6	18.7
5			15.5	15.4	7			34.5	34.8	0	14	3	26.0	26.1	7			4.6	5.1
6			18.4	17.5	8			23.8	23.3	0	0	4	24.0	23.6	8			20.1	20.5
7			26.5	26.8	9			25.6	25.1	1			21.8	20.8	9			18.3	19.0
8			14.6	13.9	10			14.1	13.8	2			32.0	32.3	10			21.0	21.2
9			7.3	10.0	11			10.0	10.0	3			44.2	43.8	0	9	4	44.6	47.8
10			32.1	31.0	12			35.4	36.8	4			21.9	21.5	1			23.2	24.7
0	11	2	13.1	13.4	0	5	3	45.9	44.9	5			6.4	6.0	2			32.2	31.5
1			13.2	12.4	1			58.3	58.9	6			6.4	5.1	3			28.6	29.6
2			10.1	7.5	2			67.6	66.8	7			13.3	11.8	4			31.5	33.0
3			41.9	46.6	3			37.9	36.5	8			6.3	4.9	5			22.1	24.3
4			8.4	7.1	4			9.3	9.1	9			13.3	12.8	6			11.2	11.5
5			57.9	59.5	5			57.0	58.5	10			17.9	24.0	7			38.8	39.7
6			27.1	26.7	6			16.2	14.9	11			35.1	36.4	8			12.2	15.6
7			34.2	34.8	7			58.3	60.4	12			15.0	13.1	9			19.6	19.1
8			19.2	19.5	8			42.5	41.2	0	1	4	5.5	4.4	0	10	4	12.9	15.5
9			17.7	18.5	9			25.6	25.4	1			44.4	42.9	1			13.9	15.5
0	12	2	60.7	60.8	10			27.9	17.8	2			52.4	51.2	2			41.8	32.5
1			13.8	15.8	11			19.4	23.5	3			32.4	32.8	3			37.2	36.5
2			33.6	34.9	0	6	3	84.2	86.0	4			25.8	25.4	4			46.1	15.9
3			12.6	12.6	1			31.6	32.6	5			28.4	29.8	5			44.5	47.1
4			32.1	30.8	2			33.0	32.4	6			30.0	28.7	6			9.7	11.9
5			5.3	3.5	3			60.5	59.8	7			33.0	31.8	7			20.2	18.4
6			10.5	10.6	4			37.5	35.0	8			15.0	15.7	8			4.5	5.3
7			18.6	17.8	5			46.8	48.2	9			30.1	28.9	9			14.0	12.7
0	13	2	21.3	23.3	6			18.5	17.8	10			10.5	8.9	0	11	4	53.6	56.5
1			12.0	12.6	7			29.6	30.2	11			5.3	5.7	1			11.4	11.6
2			5.3	6.4	8			26.6	25.6	12			10.6	9.5	2			44.1	37.2
3			11.8	13.6	9			12.8	14.6	0	2	4	42.9	42.1	3			12.6	12.4
4			18.7	18.1	10			14.3	15.8	1			38.9	38.1	4			4.5	6.6
5			26.5	28.4	11			5.3	8.5	2			42.8	43.3	5			19.6	17.2
6			19.8	19.3	12			21.7	25.0	3			41.0	42.5	0	12	4	21.0	19.5
7			17.0	20.6	0	7	3	55.6	55.0	4			24.3	22.2	1			9.1	10.6
0	14	2	9.9	13.5	1			17.4	16.1	5			21.8	19.2	2			27.6	27.1
1			38.1	39.5	2			53.9	50.0	6			32.2	32.4	3			26.1	25.2
2			10.0	13.0	3			28.1	26.9	7			23.5	24.1	4			13.4	11.7
3			12.3	15.6	4			16.0	16.7	8			38.3	38.3	5			30.8	35.0
4			14.5	13.6	5			46.3	44.9	9			26.3	24.9	0	13	4	30.0	30.6
5			17.7	18.9	6			47.1	46.1	10			13.5	12.4	1			16.9	17.6
1	0	3	76.0	78.0	7			24.6	23.6	11			5.3	6.1	2			16.4	15.0
2			79.7	85.8	8			23.0	24.1	12			14.6	13.9	3			11.4	12.1
3			153.4	154.6	9			13.2	12.7	0	3	4	21.7	22.0	4			22.7	25.3
4			55.7	55.5	10			21.0	21.6	1			44.7	45.4	0	14	4	20.9	24.5
5			4.0	2.4	11			15.4	11.3	2			30.4	29.1	1			21.0	21.3
6			59.2	60.8	0	8	3	19.5	17.6	3			33.4	34.1	1	0	5	19.2	18.0
7			8.6	5.6	1			50.2	51.2	4			42.0	42.7	2			32.8	31.7
8			23.4	25.5	2			17.8	16.7	5			35.4	36.8	3			14.6	14.8
9			28.2	25.5	3			32.1	32.7	6			23.8	24.6	4			71.6	71.3
10			8.8	12.4	4			19.3	16.5	7			22.2	21.5	5			20.6	21.4
11			22.7	23.1	5														

Tabelle 3. (Fortsetzung)

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $
5	1	5	28,8	28,7	8	5	5	31,1	30,5	0	11	5	5,4	2,4	9	3	6	15,1	12,9
2			18,5	18,1	9			15,9	15,4	1			23,5	23,3	0	4	6	4,8	4,3
7			3,8	4,2	0	6	5	4,0	0,6	2			21,6	21,9	1			24,0	25,6
8			11,2	11,7	1			23,0	24,4	3			16,7	16,7	2			22,8	23,9
9			18,8	19,8	2			26,6	26,8	0	12	5	18,6	16,9	3			16,6	16,9
10			15,5	12,7	3			29,0	28,4	1			21,5	20,3	4			30,5	29,8
11			17,9	17,7	4			21,5	19,2	2			14,2	15,3	5			4,8	3,3
0	2	5	36,0	36,4	5			42,2	41,6	3			24,8	26,6	6			35,3	36,0
1			22,8	21,7	6			22,2	22,2	4			15,1	13,2	7			16,4	16,3
2			23,2	22,0	7			25,4	25,7	0	0	6	46,0	47,4	8			17,3	17,9
3			18,9	20,8	8			3,5	6,4	1			10,0	10,0	9			20,0	14,0
4			27,8	28,0	9			16,2	16,9	2			6,0	0,5	0	5	6	10,3	12,4
5			5,4	7,7	0	7	5	23,4	24,9	3			32,6	31,4	1			34,2	39,8
6			35,8	35,4	1			27,4	29,4	4			16,6	16,7	2			4,8	8,9
7			16,8	16,2	2			27,1	27,2	5			40,9	39,9	3			19,4	19,0
8			28,4	28,3	3			19,4	21,1	6			27,0	27,3	4			18,3	18,9
9			36,5	35,5	4			26,5	26,0	7			26,6	28,3	5			20,1	20,9
10			21,6	20,4	5			33,2	32,4	8			6,0	4,4	6			13,1	12,5
0	3	5	27,2	27,0	6			10,4	9,7	9			17,9	17,4	7			4,7	4,4
1			26,6	25,9	7			27,6	28,1	0	1	6	53,1	53,3	8			26,6	23,8
2			52,2	52,5	8			12,4	10,3	1			17,1	18,1	0	6	6	29,1	33,1
3			8,6	9,3	9			25,6	24,6	2			41,0	40,6	1			4,8	4,2
4			41,8	42,8	0	8	5	25,4	26,4	3			7,7	8,5	2			32,7	31,1
5			42,2	41,3	1			29,1	30,6	4			21,0	20,4	3			22,1	20,1
6			23,6	23,1	2			38,2	38,2	5			31,5	29,8	4			17,4	17,2
7			3,8	2,2	3			11,3	11,9	6			29,5	27,3	5			25,4	25,4
8			12,2	12,6	4			26,6	26,8	7			24,3	23,8	6			24,1	23,9
9			14,0	13,7	5			3,5	8,1	8			5,0	8,2	7			14,9	14,4
10			12,2	11,0	6			26,0	25,9	9			16,9	15,2	0	7	6	29,5	28,6
0	4	5	22,0	30,0	7			8,4	9,7	0	2	6	36,3	36,5	1			14,5	13,8
1			36,8	36,5	8			23,0	23,2	1			59,2	59,2	2			15,4	14,1
2			4,0	5,3	9			16,8	16,2	2			30,8	30,7	3			40,0	38,6
3			51,0	49,2	0	9	5	14,8	16,4	3			16,4	16,3	4			7,5	8,0
4			15,4	15,9	1			33,4	34,1	4			27,0	28,2	5			29,7	27,8
5			35,9	36,8	2			13,9	14,2	5			35,8	36,3	0	8	6	17,3	17,6
6			18,5	19,1	3			32,9	33,8	6			20,6	20,5	1			10,0	8,0
7			47,6	47,5	4			12,8	14,1	7			22,7	25,4	2			31,3	28,0
8			10,6	10,1	5			15,2	14,8	8			7,6	9,2	3			15,6	13,6
9			18,9	20,2	6			13,0	11,9	9			17,0	15,8	4			6,8	5,4
10			21,0	21,3	7			19,0	20,4	0	3	6	18,2	18,8	5			14,9	15,7
0	5	5	75,8	74,8	8			18,5	17,2	1			41,9	42,1	0	9	6	18,7	17,9
1			18,9	19,6	0	10	5	24,0	23,6	2			19,8	19,7	1			13,4	11,8
2			35,8	35,3	1			13,1	13,2	3			34,7	36,2	2			29,8	29,1
3			20,7	20,3	2			19,2	20,2	4			33,5	34,2	3			11,1	8,9
4			36,6	35,1	3			23,7	22,8	5			18,2	17,6	4			15,9	15,3
5			7,5	7,1	4			40,0	39,3	6			35,7	35,3					
6			5,5	4,1	5			14,2	15,3	7			9,0	9,7					
7			8,5	9,7	6			13,8	13,0	8			7,7	8,9					

Ortsparameter in der Größenordnung ihrer endgültigen Standardabweichungen blieben. Ferner erhielten jetzt $\text{H}_2\text{O}(1)$ und $\text{H}_2\text{O}(2)$ sowie $\text{Li}(1)$ und $\text{Li}(2)$ im Rahmen der Standardabweichungen identische Temperaturfaktoren.

Während bei den zweidimensionalen Verfeinerungen jedem Reflex das gleiche Gewicht gegeben worden war, erfolgte die dreidimensionale Verfeinerung sowohl mit Einheits- als auch mit individuellen Gewichten. Individuelle Gewichte wurden auf Grund der Standardabweichungen der $hk0$ -Daten bestimmt, die als repräsentativ für alle hkl -Daten angesehen wurden. Beide Gewichtsschemata führten jedoch innerhalb der Fehlerintervalle zu gleichen Ergebnissen und R -Werten.

Da in der Differenzsynthese das typische Bild anisotroper Temperaturbewegung erkennbar war, erschien es sinnvoll, bei der abschließenden Verfeinerung die isotropen Temperaturfaktoren durch anisotrope der Form $\exp -(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$ zu ersetzen. Hierbei wurde mit individuellen Gewichten ein R -Wert von 0,049 erreicht. Die bei den beschriebenen Verfeinerungen erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt, Tab. 2 gibt die Matrixelemente β_{ij} an. Für die Li

wurden keine anisotropen thermischen Parameter berechnet. Tabelle 3 enthält die beobachteten und die berechneten Strukturamplituden.

Der endgültige Wert des von PETERSON und LEVY (1957) eingeführten Kriteriums beträgt 1,19. Diese geringe Abweichung vom Optimalwert 1,00 sowie der erhaltene R -Wert von etwa 0,05 deuten daraufhin, daß die in dieser Untersuchung gewonnene Strukturvorstellung innerhalb unserer Meßgenauigkeit mit der wirklichen Kristallstruktur übereinstimmt.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Im $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben die Zinkionen wie in anderen Zinkchlorverbindungen eine nahezu unverzerrte tetraedrische Umgebung von vier Chlorionen. Die Tab. 4 gibt die Abstände und Winkel inner-

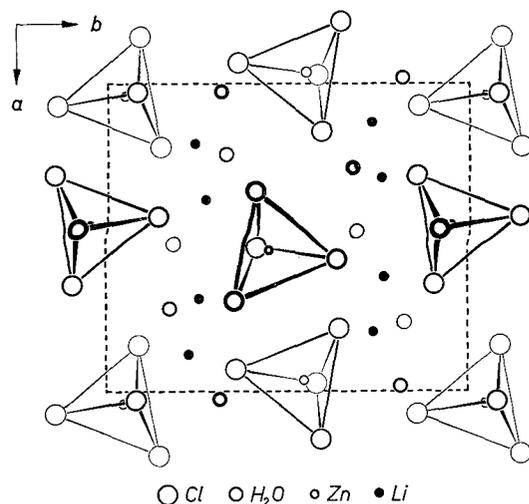


Fig. 2. Projektion der Struktur auf (001) zur Veranschaulichung der isolierten $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder

halb dieser Tetraeder an. Die $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder sind nicht direkt miteinander verknüpft, wie die Fig. 2 zeigt. Die Zn—Cl-Abstände entsprechen denen in den bisher bekannten Chlorozinkaten und ZnCl_2 -Modifikationen. Sie sind wesentlich kleiner als die Summe der auf die Koordinationszahl 4 korrigierten Ionenradien nach GOLDSCHMIDT (2,48 Å), aber etwa gleich der Summe der „tetraedrischen Atomradien“ des Zinks und Chlors nach PAULING und HUGGINS (2,30 Å). Die Cl—Cl-Abstände innerhalb eines Tetraeders entsprechen sehr genau denen im $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,64 Å und 3,76 Å).

Tabelle 4. *Abstände und Bindungswinkel im $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder*

Abstand		Abstand		Bindungswinkel	
Zn—Cl(1)	2,28 Å	Cl(1)—Cl(2)	3,65 Å	Cl(1)—Zn—Cl(2)	107°
Zn—Cl(2)	2,25	Cl(1)—Cl(3)	3,75	Cl(2)—Zn—Cl(3)	110°
Zn—Cl(3)	2,30	Cl(1)—Cl(4)	3,77	Cl(3)—Zn—Cl(4)	105°
Zn—Cl(4)	2,28	Cl(2)—Cl(3)	3,76	Cl(1)—Zn—Cl(3)	109°
		Cl(2)—Cl(4)	3,76	Cl(1)—Zn—Cl(4)	110°
		Cl(3)—Cl(4)	3,65	Cl(2)—Zn—Cl(4)	112°

Die Lithiumionen haben eine erheblich verzerrte oktaedrische Umgebung von vier Chlorionen und zwei Wassermolekülen; im Oktaeder um das Li(1) befinden sich die Wassermoleküle in *trans*-Stellung, im Oktaeder um das Li(2) in *cis*-Stellung.

In der Tab. 5 sind die Cl- und H_2O -Abstände vom Zentralatom [Li(1) bzw. Li(2)] aufgeführt. Die Li—Cl-Abstände sind z. T. erheblich größer als im LiCl (2,57 Å); die Li— H_2O -Abstände liegen zwischen denen im $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,15 Å; WEST, 1934) und denen im $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,96 Å; EANES und ONDIK, 1962).

Tabelle 5. *Abstände in den Lithium-Koordinationsoktaedern*

Li(1)— H_2O (1)	2,04 Å	Li(2)— H_2O (1)	2,07 Å
Li(1)— H_2O (2)	2,00	Li(2)— H_2O (2)	2,00
Li(1)—Cl(1)	2,55	Li(2)—Cl(1)	2,87
Li(1)—Cl(2)	2,68	Li(2)—Cl(2)	2,57
Li(1)—Cl(3)	2,81	Li(2)—Cl(3)	2,74
Li(1)—Cl(4)	2,95	Li(2)—Cl(4)	2,60

Die Oktaeder sind ähnlich wie im $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ zu leicht gewellten Schichten verknüpft, die parallel zur Fläche (010) verlaufen. Fig. 3 zeigt die Projektion eines Schichtausschnittes auf diese Fläche. Die Schichten folgen im Abstand $b/2$ in zwei verschiedenen Orientierungen aufeinander; sie gehen durch die in der b -Richtung verlaufenden Achsen z_1 ineinander über. Auf Grund der Verzerrungen der Oktaeder entstehen zwischen den Schichten tetraedrische Lücken, die durch die Zinkionen besetzt sind (Fig. 4).

Nach EVANS (1946) ist für das Packungsprinzip von Salzhydraten die verhältnismäßig strenge Forderung nach einer tetraedrischen Ladungsverteilung der Wassermoleküle entscheidend. Auf Grund der Lage der Wassermoleküle in der Struktur kann auch beim $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — wie bei allen bisher bekannten Chlorozinkaten —

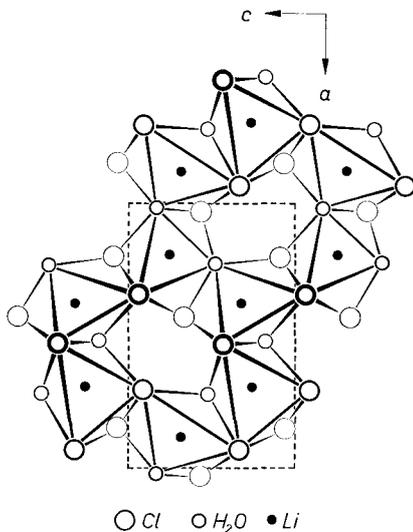


Fig. 3. Ausschnitt aus einer Oktaederschicht, projiziert auf (010) zur Darstellung der Li-Koordination

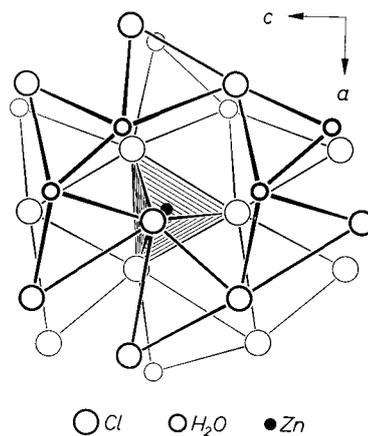


Fig. 4. Entstehung eines $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeders zwischen zwei Oktaederschichten. Dargestellt sind die oberen Oktaederflächen der Schicht in y (dünn gezeichnet) und die unteren Oktaederflächen der Schicht in $y + \frac{1}{2}$ (stärker gezeichnet)

angenommen werden, daß die positiven Bereiche der Wassermoleküle wie bei einfacheren Chloridhydraten (WELLS, 1962) zu den Chlorionen, die negativen Bereiche zu den Lithiumionen zeigen (Fig. 5). Die Tab. 6 gibt die Li- und Cl-Abstände vom H₂O(1) und H₂O(2) sowie die Bindungswinkel in diesen Koordinationstetraedern an.

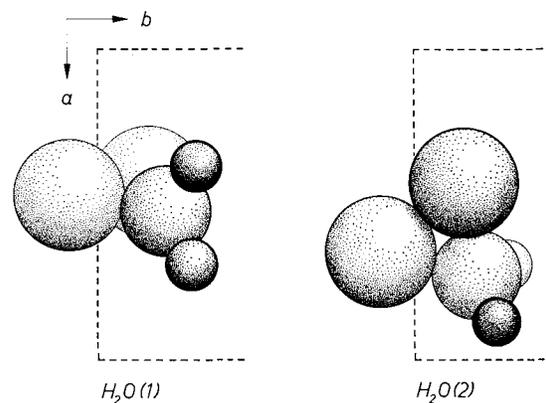


Fig. 5. Tetraedrische Koordination der Wassermoleküle. Die maßstabsgerechten Kugeln bedeuten in der Reihenfolge ihrer Größe: Li, H_2O und Cl

Unter Beherzigung des „word of warning“ von LONSDALE und MILLEDGE (1961) wurden die bei der Verfeinerung erhaltenen, anisotropen Temperaturparameter nur für die Chlorionen und das Zinkion ausgewertet. In der Tab. 7 sind die mittleren quadratischen Auslenkungen $\overline{u^2}$ der Ionen in Richtung der drei Hauptachsen des Schwingungsellipsoids sowie die Winkel zwischen den drei Hauptachsen und den positiven Kristallachsen aufgeführt. Die Temperaturbewegung der Chlorionen ist in Richtung des Zink–Chlor-Bindungsvektors weit geringer als in den dazu senkrechten Richtungen. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit dem Befund der Differenzsynthese überein.

Tabelle 6. Abstände und Bindungswinkel in den Wasser-Koordinationstetraedern

Abstände			
$\text{H}_2\text{O}(1)\text{—Li}(1)$	2,04 Å	$\text{H}_2\text{O}(2)\text{—Li}(1)$	2,00 Å
$\text{H}_2\text{O}(1)\text{—Li}(2)$	2,07	$\text{H}_2\text{O}(2)\text{—Li}(2)$	2,00
$\text{H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(1)$	3,27	$\text{H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(4)$	3,29
$\text{H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(3)$	3,38	$\text{H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(3)$	3,20
Bindungswinkel			
$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Li}(2)$	110°	$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Li}(2)$	113°
$\text{Cl}(1)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(3)$	68°	$\text{Cl}(3)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(4)$	69°
$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(1)$	113°	$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(3)$	127°
$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(3)$	107°	$\text{Li}(1)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(4)$	120°
$\text{Li}(2)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(1)$	129°	$\text{Li}(2)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(3)$	100°
$\text{Li}(2)\text{—H}_2\text{O}(1)\text{—Cl}(3)$	131°	$\text{Li}(2)\text{—H}_2\text{O}(2)\text{—Cl}(4)$	118°

Tabelle 7. Betrag und Richtung der anisotropen Temperaturschwingungen

Achse n	$\overline{u^2} \cdot 10^2$	$n^\wedge [100]$	$n^\wedge [010]$	$n^\wedge [001]$	
Zn	1.	2,8 Å ²	77°	98°	15°
	2.	2,1	149°	67°	70°
	3.	1,6	65°	25°	90°
Cl(1)	1.	4,0	16°	81°	77°
	2.	2,7	91°	134°	42°
	3.	2,0	104°	45°	49°
Cl(2)	1.	3,7	120°	26°	81°
	2.	3,0	70°	94°	21°
	3.	1,8	147°	120°	76°
Cl(3)	1.	3,7	63°	79°	30°
	2.	2,3	151°	102°	64°
	3.	1,7	72°	159°	80°
Cl(4)	1.	3,7	73°	96°	18°
	2.	2,6	110°	26°	75°
	3.	2,1	150°	117°	78°

Dem damaligen Direktor des Mineralogischen Instituts Marburg, Herrn Prof. Dr. H. G. F. WINKLER, danken wir für die großzügige Bereitstellung der Apparaturen und Hilfsmittel des Instituts und für sein stets förderndes Interesse. Den Angestellten des Instituts verdanken wir vielfältige technische Hilfen. Ohne die Entwicklung und den Bau des benutzten Zählrohrgoniometers durch Herrn Feinmechanikermeister H. FRIEBERTSHÄUSER wäre die vorliegende Untersuchung kaum durchführbar gewesen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Untersuchung durch Personal- und Sachbeihilfen.

Literatur

- W. L. BOND (1951), Making small spheres. Rev. Sci. Instr. **22**, 344.
 B. BREHLER (1957), Über das Cs₂ZnCl₄. Z. Kristallogr. **109**, 68–72.
 — (1960), Die Kristallstruktur des Na₂ZnCl₄ · 3H₂O. Z. Kristallogr. **114**, 66–84.
 — (1961), Kristallstrukturuntersuchungen an ZnCl₂. Z. Kristallogr. **115**, 373–402.
 W. R. BUSING and H. A. LEVY (1959), A crystallographic least-squares program for the IBM 704. ORNL 59–4–37.
 W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFLS, a Fortran crystallographic least-squares program. ORNL-TM–305.
 D. W. J. CRUICKSHANK (1949), The accuracy of electron-density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. Acta Crystallogr. **2**, 65–82.

- E. D. EANES and H. M. ONDIK (1962), The structure of lithium dipotassium trimetaphosphate monohydrate. *Acta Crystallogr.* **15**, 1280–1285.
- F. EPHRAIM (1908), Über Alkalidoppelchloride und -bromide des Zinks. *Z. anorg. Chem.* **59**, 56.
- R. C. EVANS (1946), An introduction to crystal chemistry. Cambridge, The University Press.
- W. C. HAMILTON (1955), On the treatment of unobserved reflexions in the least-squares adjustment of crystal structures. *Acta Crystallogr.* **8**, 185–186.
- E. HELLMER (1956), Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositionsmethoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 64–81.
- R. HILDEBRAND und TH. HAHN (1961), Programmberichte des Mineralogischen Instituts der Universität Frankfurt.
- H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER (1944), The crystal structure of ammonium pentachlorozincate. *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1056.
- H. LIPSON and W. COCHRAN (1953), The determination of crystal structures. London, Bell and Sons, Ltd.
- K. LONSDALE and J. MILLEDGE (1961), Analysis of thermal vibrations in crystals: a warning. *Acta Crystallogr.* **14**, 59–61.
- A. J. P. MARTIN (1931), On a new method of detecting pyroelectricity. *Min. Mag.* **22**, 519.
- J. OTTO (1960), Röntgenographische Feinjustierungen von Kristallen mit dem Leuchtschirm. *Z. Kristallogr.* **114**, 319–320.
- S. W. PETERSON and H. A. LEVY (1957), A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. *Acta Crystallogr.* **10**, 70–76.
- P. SÜSSE und B. BREHLER (1964), Die Kristallstruktur des $\text{KZnCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Beitr. Min. Petr.* **10**, 132.
- A. F. WELLS (1962), Structural inorganic chemistry. Oxford, The Clarendon Press.
- C. D. WEST (1934), Crystal structures of some hydrated compounds, I. *Z. Kristallogr.* **88**, 198–204.
- D. M. WRINCH (1939), The geometry of discrete vector maps. *Phil. Mag.* **27**, 98.