

Kristallstruktur und Wasserstoffbindungen von $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$

Von **A. KUTOGLU**

Universität Marburg

Fachbereich Geowissenschaften (Mineralogie)

(Eingegangen am 23. Juni 1972)

Abstract

The x-ray crystal-structure determination of $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$ has been carried out. The compound crystallizes in the space group $C2/c$, and there are 8 formula units per unit cell. The lattice constants are: $a = 9.890(5) \text{ \AA}$, $b = 7.241(4) \text{ \AA}$, $c = 24.157(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.35(5)^\circ$. The structure is isotypic to the structure of the mineral hexahydrate $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. The metal atoms V and Ni are statistically distributed on the corresponding positions of the space group with $x = 0.25$. The crystal structure is built up by alternating layers of $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ octahedra and $[SO_4]^{2-}$ tetrahedra, which are parallel to the ab plane. In addition strong hydrogen bonding specially in the ab plane stabilize the structure of the crystal.

Auszug

Die Kristallstruktur von $(V_{1-x}, Ni_x)SO_4 \cdot 6H_2O$ wurde mit Röntgenmethoden bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,890(5) \text{ \AA}$, $b = 7,241(4) \text{ \AA}$, $c = 24,157(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98,35(5)^\circ$. In der Elementarzelle sind 8 Formeleinheiten $MeSO_4 \cdot 6H_2O$ vorhanden. Die Struktur ist der des Minerals Hexahydrat, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ isotyp. Die Metallatome V und Ni besetzen statistisch die entsprechenden Punktlagen, wobei $x = 0,25$ ist. Abwechselnde Schichten von $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaedern und $[SO_4]^{2-}$ -Tetraedern, die der ab -Ebene parallel angeordnet sind, bilden das Bauprinzip der Kristallstruktur. Starke H-Brückenbindungen vor allem in der ab -Ebene wirken zusätzlich strukturstabilisierend.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Kristallechemie des Vanadins wurde ein Produkt synthetisiert, das nach qualitativen chemischen und röntgenspektroskopischen Analysen die Metallatome V und Ni sowie die SO_4 -Gruppe als chemische Baueinheiten enthält. Erste

röntgenographische Bestimmungen ergaben Gitterwerte, die eine Zugehörigkeit dieser Verbindung zu der Hexahydrat-Reihe wahrscheinlich machten.

Neben dem Hexahydrat selbst, $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gehören zu dieser Gruppe die Mineralien Bianchit, $(\text{Zn,Fe})[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Moorhouseit, $(\text{Co, Ni, Mn})[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nickelhexahydrat, $\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und Ferrohexahydrat, $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sowie die synthetischen Produkte $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹. Ein $\text{V}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist unseres Wissens nicht bekannt.

Kristallstrukturuntersuchungen liegen bisher nur über Hexahydrat² und eine weniger detaillierte Arbeit³ über das synthetische $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor.

Die vorliegende Arbeit wurde in Angriff genommen, um Klarheit darüber zu erhalten, ob die synthetisierte Verbindung zur Hexahydrat-Gruppe gehört. Mit Rücksicht auf zwei verschiedene Metallkationen war weiterhin von Interesse die Beantwortung der Frage nach der Strukturformulierung als $\text{V}[\text{SO}_4] \cdot \text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wie dies aus den Tuttenschen Salzen bekannt ist, oder als $(\text{V}_{1-x}, \text{Ni}_x)[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Für den Fall, daß die zweite Annahme zutrifft, galt es aufzuklären, inwieweit die beiden Metallatome verschiedene Punktlagen der realisierten Raumgruppe besetzen oder statistisch über diese verteilt sind. Das Auffinden von Wasserstoffatomen in der Kristallstruktur, insbesondere aber die Bildung von kristallechemisch relevanten H-Brückenbindungen, waren die weiteren Zielsetzungen dieser Arbeit.

Experimentelle Ergebnisse

Umsetzen von heißer Schwefelsäure mit elementarem Nickel und V_2O_5 (beide von Merck) lieferte uns eine grünlichblaue Lösung, aus der sich nach einigen Tagen farblose bis grünlichblaue Kristalle abschieden. Bei Entnahme aus der Lösung zerfielen diese in wenigen Sekunden zu einer pulverigen Masse. Die anfängliche Vermutung, daß es sich hier um ein Produkt mit Kristallwasser handelte, wurde durch spätere Ergebnisse bestätigt.

¹ H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen, 5. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft 1970, S. 282.

² A. ZALKIN, H. RUBEN and D. H. TEMPLETON, The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. Acta Crystallogr. **17** (1964) 235—240.

³ A. ZALKIN, H. RUBEN and D. H. TEMPLETON, The crystal structure of cobalt sulfate hexahydrate. Acta Crystallogr. **15** (1962) 1219—1224.

Tabelle 1. Gitterkonstanten des (V_{1-x}, Ni_x)SO₄ · 6H₂O und einiger Verbindungen der Hexahydrat-Reihe

Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzten Dezimalstellen

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>β</i>
(V _{1-x} , Ni _x)SO ₄ · 6H ₂ O	9,890 (5) Å	7,241 (4) Å	24,157 (8) Å	98,35 (5)°
MgSO ₄ · 6H ₂ O	10,110 (5)	7,212 (4)	24,410 (10)	98,30 (5)
CoSO ₄ · 6H ₂ O	10,032 (4)	7,233 (3)	24,261 (10)	98,37 (3)
NiSO ₄ · 6H ₂ O	9,84	7,17	24,00	97,5

Nach Versuchen mit einigen organischen Lösungsmitteln gelang es uns, die Kristalle gegen Dehydratation zu sichern. Spült man nämlich das Kristallmaterial vor der Entnahme aus der Mutterlauge mit gewöhnlichem Äther, so bildet sich um den Kristallkörper eine dünne wasser- und luftundurchlässige Schicht, die einen vorzüglichen Schutz gegen Wasserverlust darstellt. Die Kristalle bleiben für Monate in einwandfreiem Zustand. Diese Methode ist für die Röntgenographie besonders gut geeignet, da die notwendigen Intensitätskorrekturen bei Verwendung von Glaskapillaren gänzlich wegfallen.

Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK α -Strahlung, Ni-Filter) bestimmten wir zunächst die vorläufigen Gitterkonstanten. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung sowie die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe eines automatischen Zweikreisdiffraktometers nach dem Weissenberg-Prinzip⁴. Mit den in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten berechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu $V = 1730,0 \text{ \AA}^3$. Die beobachtete Auslöschung der Reflexe hkl mit $h + k = 2n + 1$, $h0l$ mit $h = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ ist charakteristisch für die Raumgruppe $C2/c$. Unter der Annahme einer Strukturverwandtschaft zum Hexahydrat und aus den ermittelten Gitterdimensionen folgt $Z = 8$ Formeleinheiten MeSO₄ · 6H₂O in der Elementarzelle.

Zur Messung der Röntgenintensitäten diente ein Kristall ([010] als Drehrichtung) von etwa 0,15 mm Durchmesser und 0,5 mm Länge. Gemessen wurden 2890 Reflexintensitäten (ω -scan, Weissenberg-Prinzip, gebogener Graphit-Monochromator) unter Verwendung von CuK α_1 -Strahlung. Im Bereich der Meßanordnung gelangte nur eine Halbkugel des reziproken Gitters bis zu $(\sin \theta)/\lambda = 0,56$ ($2\theta \leq 120^\circ$) zur Messung. Die Umrechnung der Intensitäten in Strukturfaktoren (Untergrund-, Polarisations- und Lorenz-Korrekturen) erfolgte unmit-

⁴ Eigenentwicklung des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg.

telbar nach jedem Reflex durch den Rechner Zuse Z 25 und ein entsprechendes Rechenprogramm. Durch Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe reduzierte sich der ursprüngliche Datensatz auf 1445 unabhängige Strukturamplituden, davon 130 unbeobachtete.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für die verwendete $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung $10,95 \text{ cm}^{-1}$; $\mu \cdot R$ ist für den gemessenen Kristall kleiner als 0,16. Es wurde daher auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Bei Annahme einer Strukturverwandtschaft zum Hexahydrat wurde die Strukturverfeinerung unter Verwendung von Atomparametern² des $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ begonnen. Herangezogen wurde die Methode der kleinsten Quadrate, wobei modifizierte und an den Rechner Telefunken TR 4 angepaßte Programme⁵ benutzt wurden. Die verwendeten Streufaktoren waren am Anfang diejenigen von HANSON, HERMAN, LEA und SKILLMAN⁶ für neutrale Atome. Die Wasserstoffatome wurden zunächst nicht berücksichtigt. Mit isotropen Temperaturfaktoren für alle anderen Atome sowie einer statistischen Besetzung der Punktlagen $4a$ und $4e$ der Raumgruppe $C2/c$ durch Vanadium und Nickel erreichten wir einen R -Wert von 9% ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Die Zugehörigkeit der vorliegenden Struktur zu der Hexahydrat-Gruppe war damit bestätigt. Vergleichsrechnungen mit unterschiedlicher Besetzung der beiden Punktlagen $4a$ und $4e$, jeweils mit V bzw. Ni, ergaben schlechtere Werte ($R \sim 11\%$). Es wurde anschließend der Versuch unternommen das V:Ni-Verhältnis einer statistischen Besetzung zu ermitteln. Mit zunehmendem V-Gehalt wird die Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten besser, wie dies aus der Tab. 2 zu entnehmen ist. Es ergeben sich demnach die günstigsten Werte, wenn im Mittel 3–4 mal soviel Vanadium- wie Nickelatome in der Struktur vorkommen.

Ausgehend von einer 1:1 Kationenmischung wurden in einer weiteren Rechnung die Multiplizitäten der mit V/Ni besetzten Punktlagen variiert. Für beide Positionen ergaben sich die Werte 0,471 bzw. 0,470 an Stelle der von der Raumgruppe geforderten 0,500. Dies entspricht einem mittleren Atom, das um ca. 6% „leichter“ ist als das arithmetische Mittel (25,5) der Elektronenzahlen von Vanadium (23,0) und Nickel (28,0). Bei einer Mischung V:Ni = 4:1 erhält man ein mittleres

⁵ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory Report TM-305 (1962).

⁶ H. P. HANSON, F. HERMAN, J. D. LEA and S. SKILLMAN, HFS atomic scattering factors. Acta Crystallogr. 17 (1964) 1040–1044.

Tabelle 2
Ergebnisse der Strukturverfeinerung in Abhängigkeit vom V:Ni-Verhältnis

V:Ni	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1
\bar{B}_{Me}	2,42	2,30	2,14	2,09	2,08 Å ²
\bar{B}_O	2,73	2,89	3,05	3,14	3,14 Å ²
$\sum w \cdot (F_o - F_c)^2$	900	852	827	822	821
$[\sum w \cdot (F_o - F_c)^2 / (n - m)]^{1/2}$	0,803	0,781	0,770	0,767	0,767
R	9,4	9,1	9,0	9,0	9,0%

Atom mit der Elektronenzahl 24,0. Die Differenz von 1,5 Elektronen gegenüber einer (1:1)-Mischung entspricht aber dem Betrag, der sich rechnerisch als 6% von 25,5 ergibt. Die von uns gemachte Annahme, daß die beiden unabhängigen Positionen der Raumgruppe statistisch besetzt sind, wobei das V:Ni-Verhältnis 4:1 beträgt, erscheint uns daher hinreichend belegt. Dieser Befund wurde in den weiteren Rechnungen entsprechend berücksichtigt.

Der Vergleich von H-Koordinaten des Hexahydrits mit den Positionen der Restelektronenmaxima einer Differenz-Fourier-Synthese, die mit den Parametern der Me-, S- und O-Atome (isotrope Temperaturfaktoren) berechnet worden war, zeigte mit zwei Ausnahmen gute Übereinstimmung. Die Wasserstoffatome H(6) und H(10) des Mg[SO₄] · 6H₂O² waren in der berechneten Fourier-Synthese nicht lokalisierbar. Unter Berücksichtigung des für eine H-Brückenbindung typischen O—O-Abstandes (< 3,2 Å) resultieren für die Lagen der beiden H-Atome mehrere Möglichkeiten. Least-squares-Rechnungen mit diesen verschiedenen H-Positionen brachten keine Klarheit über die tatsächlichen Ortslagen. Erfolgreicher war dagegen die empirische Berechnung der Bindungswerten nach DONNAY und ALLMANN⁷. Die Valenzsumme $\sum cv$ ist in der Größenordnung von 2 für die Sauerstoffionen und Null im Fall der Wassersauerstoffatome. Die von uns berechneten $\sum cv$ -Werte betragen in der Atomreihenfolge der Tab. 3: O(1) = 2,00, O(2) = 1,97, O(3) = 1,84, O(4) = 1,99, O(5) = -0,06, O(6) = 0,00, O(7) = 0,18, O(8) = -0,08, O(9) = 0,14 und O(10) = -0,01. Der Ladungsunterschluß von O(3) der Sulfatgruppe kann nur über die H-Brücken der Wassermoleküle O(7) oder O(9) ausgeglichen werden. Die Nachbarschaftsverhältnisse eliminieren O(9), so daß nur zwischen O(7) und O(3) eine H-Brückenbindung zustande kommen kann (O ··· O = 2,980 Å, vgl. Tab. 7). Durch dieselbe Überlegung ergibt sich als alleinige Möglichkeit der Ladungskompensation

⁷ G. DONNAY and R. ALLMANN, How to recognize O²⁻, OH⁻ and H₂O in crystal structures determined by x-rays. Amer. Mineral. **55** (1970) 1003—1015.

Tabelle 3

Mit Gewichten multiplizierte beobachtete und berechnete Strukturfaktoren in Abhängigkeit von der Intensität und vom Wellenvektor.
 $[\sum w \cdot (F_o - F_c)^2 (N - M)]^{1/2} = 0,831$. (N : Anzahl der Reflexe, M : Anzahl der Parameter)

$\langle w \cdot (F_o - F_c)^2 \rangle$	$\langle F_o \rangle$	$\langle F_c \rangle$	$\Sigma (F_o - F_c)$	N	$\langle F_o - F_c \rangle$	R
0,04	0,89	2,25	30,59	173	1,77	0,20
0,19	5,98	5,52	174,56	202	0,86	0,14
0,19	9,56	9,31	171,41	201	0,85	0,09
0,98	13,52	13,50	136,64	189	0,72	0,05
0,98	17,89	17,91	160,59	181	0,89	0,05
0,92	23,80	23,89	192,01	161	1,19	0,05
0,75	32,83	32,59	233,25	160	1,45	0,04
1,12	52,14	51,58	437,42	152	2,88	0,06
0,40	98,46	98,63	81,22	26	3,12	0,03

$\langle w \cdot (F_o - F_c)^2 \rangle$	$\langle (\sin \theta) / \lambda \rangle$	$\langle F_o \rangle$	$\langle F_c \rangle$	$\Sigma (F_o - F_c)$	N	$\langle F_o - F_c \rangle$	R
1,20	0,21	40,40	40,35	360,51	151	2,39	0,06
0,74	0,32	29,45	29,35	237,86	154	1,55	0,05
0,69	0,38	23,54	23,22	182,07	153	1,19	0,05
0,88	0,42	20,43	20,23	218,46	154	1,41	0,07
0,37	0,46	16,00	16,00	119,76	156	0,77	0,05
0,41	0,49	14,70	14,55	126,79	164	0,78	0,05
0,38	0,52	14,71	14,77	116,61	160	0,73	0,05
0,48	0,55	12,05	12,11	121,18	156	0,78	0,06
0,50	0,58	11,56	11,90	109,19	153	0,71	0,06
0,46	0,59	8,02	8,71	25,26	44	0,48	0,07

zwischen O(8) und O(9) der Wassermoleküle, der mit 2,965 Å Abstand zwei unmittelbar benachbarten H₂O-Oktaedern angehören. Die auf diese Weise wahrscheinlich gemachten H-Brückenbindungen O(3) ··· O(7) und O(8) ··· O(9) entsprechen den in der Fourier-Synthese nicht gefundenen Wasserstoffatomen H(6) und H(10). Sie sind in Fig. 2 als kleine offene Kreise dargestellt.

Die Strukturverfeinerung wurde fortgesetzt mit den neuen Streukurven von HANSON und POHLER⁸ für geladene Atome (V⁺⁺, Ni⁺⁺

Tabelle 4
Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter von (V_{1-x}, Ni_x)SO₄ · 6H₂O
Die Form des Temperaturfaktors ist $\exp -B (\sin^2 \theta) / \lambda^2$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Me(1)	0,0000	0,0000	0,0000	2,23 (6) Å ²
Me(2)	0,0000	0,9520 (3)	0,2500	1,84 (5)
S	0,8714 (2)	0,4532 (3)	0,1242 (1)	1,76 (14)
O(1)	0,7744 (6)	0,5999 (10)	0,1334 (2)	2,9 (5)
O(2)	0,9825 (8)	0,4512 (10)	0,1707 (3)	3,8 (4)
O(3)	0,9232 (7)	0,4913 (10)	0,0707 (3)	3,6 (8)
O(4)	0,8029 (7)	0,2723 (10)	0,1187 (3)	3,0 (4)
O(5)	0,5923 (6)	0,7223 (9)	0,0432 (3)	2,8 (4)
O(6)	0,5294 (7)	0,3398 (10)	0,0701 (3)	3,4 (3)
O(7)	0,3109 (7)	0,5627 (12)	0,0203 (3)	4,0 (9)
O(8)	0,3833 (6)	0,6540 (8)	0,2813 (2)	2,2 (2)
O(9)	0,3848 (6)	0,2566 (9)	0,2826 (3)	2,7 (3)
O(10)	0,3565 (7)	0,4535 (9)	0,1796 (3)	2,9 (6)
H(1)	0,654 (11)	0,675 (18)	0,076 (5)	4,1
H(2)	0,532 (15)	0,846 (24)	0,045 (6)	8,1
H(3)	0,506 (11)	0,197 (17)	0,066 (4)	3,6
H(4)	0,635 (16)	0,300 (26)	0,089 (7)	10,9
H(5)	0,315 (13)	0,653 (19)	0,059 (6)	5,9
H(6)	0,242	0,582	-0,014	
H(7)	0,350 (14)	0,615 (21)	0,307 (5)	6,7
H(8)	0,446 (13)	0,767 (19)	0,296 (5)	5,2
H(9)	0,421 (14)	0,167 (21)	0,300 (6)	7,1
H(10)	0,311	0,180	0,264	
H(11)	0,350 (15)	0,343 (22)	0,168 (6)	7,7
H(12)	0,332 (12)	0,659 (17)	0,155 (5)	4,0

⁸ H. P. HANSON and R. F. POHLER, Hartree-Fock-Slater coherent scattering factors for ions. Acta Crystallogr. **21** (1966) 435.

Tabelle 5. *Anisotrope Temperaturfaktoren für die schweren Atome Me, S und O*
 Die Werte sind mit 10^4 multipliziert und beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Me(1)	58 (2)	101 (4)	10 (1)	1 (2)	-2 (1)	-3 (1)
Me(2)	48 (2)	89 (4)	8 (1)		1 (1)	
S	43 (2)	83 (4)	8 (1)	3 (2)	-1 (1)	1 (1)
O(1)	66 (6)	163 (13)	12 (1)	35 (8)	6 (2)	3 (3)
O(2)	106 (8)	145 (15)	18 (1)	19 (9)	-25 (3)	-4 (4)
O(3)	105 (7)	134 (13)	16 (1)	10 (9)	16 (2)	5 (4)
O(4)	85 (7)	126 (13)	14 (1)	-28 (8)	-2 (2)	5 (3)
O(5)	63 (6)	136 (12)	13 (1)	18 (8)	-5 (2)	-10 (3)
O(6)	90 (7)	146 (14)	16 (1)	-22 (8)	-12 (3)	19 (3)
O(7)	71 (7)	240 (17)	17 (1)	6 (9)	2 (2)	-28 (4)
O(8)	57 (6)	100 (11)	10 (1)	-1 (7)	3 (2)	-2 (3)
O(9)	69 (6)	118 (12)	13 (1)	-10 (7)	4 (2)	6 (3)
O(10)	92 (7)	116 (13)	10 (1)	-4 (7)	-7 (2)	0 (3)

und O⁻), sowie von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON⁹ (H_{bond}) für die Wasserstoffatome. Die Atomstreuwerte von V, Ni und S wurden entsprechend den Angaben von CROMER¹⁰ für anomale Dispersion korrigiert. ($\Delta f'_{\text{Me}} = -0,725e$, $\Delta f''_{\text{Me}} = 1,89e$, $\Delta f'_{\text{S}} = 0,310e$, $\Delta f''_{\text{S}} = 0,58e$). Da der zur Verfügung stehende Rechner von begrenzter Speicherkapazität war, mußte die Strukturverfeinerung von diesem Zeitpunkt an mit einem Programm fortgeführt werden, das nur die Diagonalterme der Koeffizientenmatrix benutzt (Diagonal least squares). Zuerst wurden anisotrope Temperaturfaktoren der Form $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$ für Me, S und O eingeführt. Nach zwei Rechenzyklen unter Einschluß der Wasserstoffatome mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor $B_i = 4,0$, deren Koordinaten jedoch unverändert blieben, erreichten wir $R = 0,059$ ohne die Null-Reflexe. Die letzten Zyklen wurden mit sämtlichen Atomen und anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet (bei isotroper Temperatur-

⁹ R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON and W. T. SIMPSON, Coherent x-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule. *J. Chem. Physics* **42** (1965) 3175–3187.

¹⁰ D. T. CROMER, Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 17–23.

