Fig. 3. Bond distances and bond orders in Br_3^- .

qualitatively with the observed bond lengths. In addition, the calculated atomic charges agree qualitatively with the preliminary results of a nuclear quadrupole resonance study of PBr_7 . These results will be published when completed. The positive charge on $\text{Br}(4)$ might explain the slight bending of the Br_3^- ion. As Fig. 3

shows, the tribromide ions form a zigzag chain through the crystal. It appears that electrostatic interaction between the positively charged $\text{Br}(4)$ and the negatively charged $\text{Br}(6)$ slightly bends the Br_3^- ion. The fact that the needle axis of the crystal is along the direction of the tribromide ion chain gives support to this proposed interaction between the tribromide ions.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). U.S. Atomic Energy Commission Report ORNL-TM-305.
- CARPENTER, G. B. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 330.
- FIALKOV, A. A. & KUZMENKO, A. A. (1949). *Zh. Obsch. Khim.* **19**, 1645.
- HAVINGA, E. E. & WIEBENGA, E. H. (1959). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **78**, 724.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KASTLE, J. H. & BEATTY, L. O. (1900). *Amer. Chem. J.* **23**, 505.
- MOONEY, R. C. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 143.
- MOONEY-SLATER, R. C. L. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 187.
- ROMERS, C. & KEULEMANS, E. W. M. (1958). *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* B **61**, 345.
- SLY, W. G., SHOEMAKER, D. P. & VAN DEN HENDE, J. H. (1962). Esso Research and Engineering Co., Report CBRL-22M-62.
- TASMAN, H. A. & BOSWIJK, K. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 59.
- DRIEL, M. VAN & MACGILLAVRY, C. H. (1943). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **62**, 167.
- WILLETT, R. D., DWIGGENS, C. D., JR., KRUH, R. F. & RUNDLE, R. E. (1962). *J. Chem. Phys.* **38**, 2429.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.
- ZEELEZNY, W. F. & BAENZIGER, N. C. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6151.

Acta Cryst. (1967). **23**, 471

Die Kristallstruktur von Sn_2S_3

VON DIETRICH MOOTZ UND HUBERT PUHL

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Braunschweig, Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 11. Oktober 1966)

The existence of a new sulphide of tin, Sn_2S_3 , besides the well known compounds SnS_2 and SnS was confirmed, and its crystal structure determined, by a three-dimensional single-crystal X-ray diffraction analysis. The space group is $Pnam$ with $a = 8.864$, $b = 14.020$, $c = 3.747 \text{ \AA}$, and four formula units Sn_2S_3 in the unit cell. All atoms lie in mirror planes with $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ [special position 4(c)]. Sn_2S_3 is almost isotypic with MCdCl_3 with $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$. The crystal structure consists of infinite double rutile strings of Sn^{IV}S_6 octahedra parallel to the c axis, with the Sn^{II} atoms attached laterally. The geometric relationship to the crystal structure of SnS_2 is discussed.

Einleitung

Die Beobachtung von weiteren Phasen im System Zinn/Schwefel neben den bekannten Verbindungen SnS_2 und SnS wird wiederholt in der Literatur erwähnt (z.B. Albers & Schol, 1961; hier finden sich auch Hinweise

auf andere Arbeiten). Die Zusammensetzungen dieser Phasen werden mit Sn_2S_3 und Sn_3S_4 angegeben. Die Pulverdiagramme, soweit sie mitgeteilt sind, vermitteln kein klares Bild von der Anzahl und Identität der beschriebenen Phasen, so dass die Erforschung des Systems Zinn/Schwefel noch nicht als abgeschlossen gelten kann.

Volynski & Sevryukow (1955) beschrieben die Bildung einer Phase Sn_2S_3 beim vorsichtigen thermischen Abbau von SnS_2 . Ihre Angaben konnten von Mootz & Kunzmann (1962) im wesentlichen bestätigt werden, die auf anderem Wege für Röntgen-Einkristall-Untersuchungen geeignete Sn_2S_3 -Kristallchen erhielten. Die mitgeteilten kristallographischen Daten machten die Isotypie des Sn_2S_3 mit den komplexen Chloriden MCdCl_3 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$) wahrscheinlich. Dies wäre verständlich, denn die Formulierung des Sn_2S_3 als eine ABX_3 -Verbindung, $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$, liegt auf der Hand. Um die vermutete Isotypie zu prüfen und überhaupt die neue Phase genauer zu charakterisieren, wurde eine vollständige Strukturbestimmung unternommen, deren Durchführung und Ergebnisse im folgenden beschrieben werden.

Experimentelles und kristallographische Daten

Die besten Kristalle von Sn_2S_3 wurden durch Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von SnS_2 und SnS in einer abgeschmolzenen Quarzampulle auf 800°C und anschliessende sehr langsame Temperaturerniedrigung auf 720°C erhalten. Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle sind nadel- bis linealförmig nach [001] und besitzen parallel zu dieser Richtung eine extrem gute Spaltbarkeit, wodurch ihrer Qualität Grenzen gesetzt sind.

Orientierende Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zeigten orthorhombische Symmetrie. Die Gitterkonstanten ergaben sich aus Drehkristallaufnahmen mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung nach der asymmetrischen Methode ($\lambda \text{ K}\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$; $\lambda \text{ K}\alpha_2 = 1,54434 \text{ \AA}$) zu:

$$\begin{aligned} a &= 8,864 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 14,020 \pm 0,009 \\ c &= 3,747 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Die Dichte wurde mit der Verdrängungsmethode zu $d_m = 4,87 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt. Mit vier Formeleinheiten Sn_2S_3 ($\text{M} = 333,6$) in der Elementarzelle ist die röntgenographische Dichte $d_x = 4,756 \text{ g.cm}^{-3}$ und $F(000) = 592$.

Die beobachteten Auslösungen sind charakteristisch für $\text{Pna}2_1$ und Pnam . Die augenscheinliche Gleichheit der Reflexintensitäten für $hk0$ und $hk2$ sowie für $hk1$ und $hk3$ spricht für Pnam mit allen Atomen in Spiegelebenen mit $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ [Punktlage 4(c)]. Dies ist in Übereinstimmung mit dem endgültigen Ergebnis der Strukturbestimmung.

Die Intensitätsdaten wurden mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Hierzu diente ein parallel zur Nadelachse justiertes 1,0 mm langes Kristallchen mit quadratischem Querschnitt von $0,035 \times 0,035 \text{ mm}^2$.

Die Schichten $hk0$ bis $hk3$ wurden unter Benutzung der Mehrfilmtechnik mit einer integrierenden Weissenbergkamera aufgenommen, die Schichten $0kl$ bis $2kl$ und $h0l$ mit einer Präzessionskamera.

Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrodensitometer ausgewertet und die Daten in der üblichen Weise

mit Hilfe einer Serie selbst geschriebener Programme für die Electrologica X1 korrigiert und korreliert. Die 591 unabhängigen Reflexe wurden nach der als Kombination der Methoden von Dickerson (1959) und Rolllett & Sparks (1960) programmierten Schichtebenen-skalierung abgeglichen. Die grosse Zahl (343) von Nullreflexen ist durch die Kleinheit und begrenzte Qualität des verwendeten Kristallchens bedingt. Trotz des hohen Wertes für den linearen Absorptionskoeffizient ($\mu_{\text{Mo K}\alpha} = 130,8 \text{ cm}^{-1}$) wurde in Anbetracht des sehr kleinen Kristallquerschnitts von einer Absorptionskorrektur abgesehen.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Bestimmung der Struktur erfolgte mittels Patterson- und Fouriersynthesen. Die dreidimensionale Pattersonfunktion wies nur bei $w = 0, \frac{1}{2}$ Maxima auf, in Übereinstimmung mit dem zuvor aus qualitativen Intensitätsbetrachtungen gezogenen Schluss hinsichtlich der z -Koordinaten der Atome. Mit den lokalisierten Zinnatomen wurden die Vorzeichen für eine dreidimensionale Fouriersynthese der Elektronendichte berechnet. Aus dieser resultierten eindeutig und unmittelbar die Lagen der Schwefelatome.

Die Verfeinerung geschah anfänglich durch mehrere Berechnungen von Fouriersynthesen und Strukturfaktoren mit Programmen für die Electrologica X1 (Brüning, 1963). Hiermit wurde bei Berücksichtigung eines allgemeinen isotropen Temperaturfaktors und nur der beobachteten Reflexe ein R -Index von 0,105 erreicht. Bei Einschluss der Nullreflexe, die mit $\frac{1}{2}I_{\min}$ angesetzt waren, ergab sich der Wert 0,231.

Die Strukturverfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf einer IBM 7094 fortgesetzt. Hierzu diente das Programm ORFLS von Busing, Martin & Levy (1962) in der von Kandler & Penn (1965) modifizierten Form. Als Atomformfaktoren für Zinn und Schwefel wurden die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für die neutralen Atome berechneten Werte verwendet. Minimiert wurde die Funktion $\Sigma w(|F_o| - K|F_c|)^2$. Die Bewichtung erfolgte nach $w = 1/(a + b|F_o| + c|F_o|^2)$ unter Verwendung der von Cruickshank, Pilling, Bujosa, Lovell & Truter (1961) vorgeschlagenen Werte für die Koeffizienten. Nach wenigen Zyklen mit isotropen thermischen Parametern wurde gute Konvergenz erreicht. Als unbewichteter R -Faktor für die beobachteten Reflexe resultierte 0,080. Die entsprechende Grösse bei Einbeziehung auch der Nullreflexe wurde in diesem Stadium nicht mehr berechnet; denn zur Abkürzung der Rechenzeiten waren beim Wechsel der Maschine die Nullreflexe aus dem Datensatz entfernt worden.

Die Parameter und ihre Standardabweichungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die beobachteten und die mit diesen Parametern berechneten Strukturfaktoren. Die 25 mit einem \times markierten Reflexe mit den grössten bewichteten Differenzen zwischen $|F_o|$ und $K|F_c|$ wurden während der beiden

letzten Zyklen von der Verfeinerung ausgeschlossen. Hierzu bestand nicht in jedem einzelnen Fall ein besonderer physikalischer Grund. Dennoch wurde dieser Eingriff als ein Mittel angesehen, um aus dem in seiner Gesamtheit unbefriedigenden Datenmaterial (hoher Untergrund, trotz Integration deformierte Reflexe und solche mit Schwächen) die relativ genaueste Struktur herzuleiten.

Tabelle 1. Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen

| | x/a | y/b | z/c | B |
|-------|--------------|-------------|-------|-------------------------|
| Sn(1) | 0,1656 (4) | 0,0518 (2) | 0,25 | 1,42 (6) Å ² |
| Sn(2) | 0,4852 (4) | 0,1696 (2) | 0,75 | 1,95 (8) |
| S(1) | -0,0211 (12) | 0,1056 (8) | 0,75 | 1,48 (20) |
| S(2) | 0,3394 (12) | -0,0028 (7) | 0,75 | 1,10 (17) |
| S(3) | 0,2861 (13) | 0,2128 (8) | 0,25 | 1,94 (23) |

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Der Skalierungsfaktor ist $K=1,0396$. Reflexe mit einem \times wurden in den beiden letzten Verfeinerungszyklen stark unterbewichtet. Die Tabelle enthält nicht die Nullreflexe.

| h | k | l | $ F_d $ | KF_c | h | k | l | $ F_d $ | KF_c | h | k | l | $ F_d $ | KF_c |
|-----|-----|-----|---------|--------|-----|-----|-----|---------|--------|-----|-----|-------|---------|--------|
| 0 | 2 | 0 | 65.4 | 74.2 | 5 | 5 | 0 | 119.9 | -119.4 | 1 | 8 | 1 | 145.0 | -152.2 |
| 0 | 6 | 0 | 90.9 | 100.0 | 5 | 6 | 0 | 52.1 | -50.0 | 1 | 9 | 1 | 62.5 | -64.2 |
| 0 | 6 | 0 | 139.9 | -148.2 | 5 | 7 | 0 | 51.0 | -54.1 | 1 | 10 | 1 | 119.9 | 113.6 |
| 0 | 10 | 0 | 70.3 | -69.5 | 5 | 11 | 0 | 54.5 | -65.7 | 1 | 11 | 1 | 118.2 | 112.5 |
| 0 | 18 | 0 | 112.2 | -117.1 | 5 | 12 | 0 | 31.1x | -41.5 | 1 | 12 | 1 | 52.0 | 37.1 |
| 1 | 2 | 0 | 120.2 | -132.7 | 5 | 14 | 0 | 65.9 | -73.1 | 1 | 13 | 1 | 58.7 | 52.5 |
| 1 | 2 | 0 | 161.8x | 189.9 | 6 | 0 | 0 | 227.8x | 256.7 | 1 | 16 | 1 | 60.1 | 64.4 |
| 1 | 5 | 0 | 123.2 | -132.7 | 6 | 1 | 0 | 12.9 | 95.1 | 1 | 20 | 1 | 228.6 | -212.2 |
| 1 | 6 | 0 | 172.2 | -176.2 | 6 | 2 | 0 | 85.1 | 92.6 | 1 | 21 | 1 | 246.6 | 236.2 |
| 1 | 6 | 0 | 135.3x | -163.4 | 6 | 6 | 0 | 52.5 | 2.1 | 1 | 22 | 1 | 28.8x | -101.0 |
| 1 | 7 | 0 | 95.4 | -113.8 | 6 | 8 | 0 | 79.6 | -144.7 | 3 | 1 | 25 | 79.0 | 69.6 |
| 1 | 9 | 0 | 52.5 | -58.9 | 6 | 10 | 0 | 66.7 | -64.3 | 4 | 1 | 45.6 | -41.0 | |
| 1 | 11 | 0 | 94.6 | -105.9 | 7 | 2 | 0 | 77.3 | -77.4 | 5 | 5 | 37.3 | -33.2 | |
| 1 | 12 | 0 | 68.3 | -68.4 | 7 | 3 | 0 | 61.5 | -60.0 | 7 | 7 | 1 | 119.9 | 128.5 |
| 1 | 13 | 0 | 67.3 | -67.3 | 7 | 7 | 0 | 52.3 | -52.3 | 7 | 8 | 1 | 70.1 | 64.7 |
| 1 | 15 | 0 | 85.0 | -70.5 | 7 | 7 | 0 | 54.8 | -57.8 | 10 | 1 | 2 | 12.8 | 59.7 |
| 2 | 0 | 0 | 123.9 | -131.7 | 7 | 7 | 0 | 99.8 | -90.0 | 10 | 1 | 2 | 64.7 | -49.3 |
| 2 | 3 | 0 | 130.9 | -134.8 | 7 | 11 | 0 | 52.3 | -48.8 | 3 | 1 | 268.9 | 286.0 | |
| 2 | 4 | 0 | 160.2 | -175.8 | 7 | 11 | 0 | 74.6 | -77.6 | 5 | 1 | 68.4 | 62.9 | |
| 2 | 4 | 0 | 138.0x | -151.1 | 8 | 12 | 0 | 62.7 | -59.5 | 6 | 1 | 58.6 | 58.5 | |
| 2 | 7 | 0 | 139.2 | -180.4 | 8 | 6 | 0 | 56.6 | -56.6 | 12 | 1 | 56.6 | -52.9 | |
| 2 | 12 | 0 | 104.8 | -113.9 | 8 | 6 | 0 | 128.0 | -122.0 | 12 | 1 | 56.6 | -52.9 | |
| 2 | 13 | 0 | 58.9 | -66.9 | 8 | 12 | 0 | 50.1 | -51.3 | 14 | 1 | 110.0 | -103.6 | |
| 2 | 14 | 0 | 76.2 | -82.9 | 8 | 12 | 0 | 56.6 | -47.8 | 4 | 0 | 1 | 56.7 | -52.8 |
| 2 | 14 | 0 | 137.4 | -145.8 | 9 | 1 | 0 | 75.5 | -68.9 | 4 | 1 | 1 | 142.3 | 131.1 |
| 2 | 15 | 0 | 74.2 | -71.0 | 9 | 9 | 0 | 101.9 | -99.5 | 4 | 2 | 1 | 174.2 | 167.7 |
| 2 | 17 | 0 | 48.9 | -50.3 | 9 | 11 | 0 | 28.2x | -50.7 | 4 | 3 | 1 | 112.9x | 96.1 |
| 2 | 18 | 0 | 53.0 | -56.7 | 10 | 1 | 0 | 87.6 | -76.1 | 4 | 6 | 1 | 78.8 | 72.5 |
| 2 | 19 | 0 | 235.3x | -274.4 | 10 | 2 | 0 | 74.5 | -67.2 | 4 | 7 | 1 | 110.7 | -109.1 |
| 2 | 19 | 0 | 47.9 | -42.4 | 10 | 3 | 0 | 47.5 | -47.5 | 4 | 10 | 1 | 76.4 | -69.6 |
| 3 | 11 | 0 | 56.9 | -59.9 | 10 | 7 | 0 | 59.4 | -55.7 | 4 | 11 | 1 | 64.9 | -61.0 |
| 4 | 0 | 0 | 102.5 | -92.3 | 11 | 8 | 0 | 105.4 | -90.0 | 4 | 1 | 1 | 94.7 | 78.9 |
| 4 | 2 | 0 | 164.0 | -171.3 | 12 | 2 | 0 | 63.9 | -68.6 | 4 | 8 | 1 | 90.5 | -85.2 |
| 4 | 2 | 0 | 67.6 | -67.1 | 13 | 1 | 0 | 79.3 | -78.4 | 4 | 9 | 1 | 67.8 | -65.5 |
| 4 | 3 | 0 | 136.0 | -140.6 | 0 | 1 | 0 | 87.8x | -71.0 | 8 | 1 | 129.5 | -117.3 | |
| 4 | 4 | 0 | 114.1 | -111.6 | 0 | 3 | 0 | 87.8x | -71.0 | 9 | 1 | 164.9 | -156.0 | |
| 4 | 5 | 0 | 63.0 | -64.0 | 0 | 5 | 0 | 297.8 | -299.9 | 10 | 1 | 92.5 | -86.1 | |
| 4 | 6 | 0 | 91.9 | -91.4 | 0 | 9 | 0 | 144.7 | -14.6 | 11 | 1 | 63.2 | -64.1 | |
| 4 | 7 | 0 | 97.0 | -99.5 | 0 | 13 | 0 | 172.5 | -168.8 | 6 | 1 | 74.7 | -57.9 | |
| 4 | 12 | 0 | 63.1 | -63.1 | 1 | 2 | 0 | 180.1x | -181.7 | 6 | 2 | 1 | 61.8 | -60.5 |
| 4 | 15 | 0 | 67.6 | -67.1 | 1 | 3 | 0 | 31.8 | -23.0 | 6 | 5 | 1 | 176.1 | -164.9 |
| 5 | 2 | 0 | 38.5 | -35.6 | 1 | 4 | 0 | 88.1 | -26.1 | 6 | 13 | 1 | 94.7 | -94.4 |
| 5 | 3 | 0 | 139.7 | -159.0 | 1 | 6 | 0 | 99.3 | -98.8 | 7 | 1 | 53.3 | -48.7 | |
| 5 | 4 | 0 | 166.7 | -170.2 | 1 | 7 | 0 | 133.6 | -141.3 | 7 | 2 | 1 | 95.8 | -84.0 |

Diskussion

Die Kristallstruktur des Sn_2S_3 ist in Fig. 1 dargestellt. Sie weist parallel zur c -Achse liegende Bänder auf, die von zwei über Oktaederkanten verknüpften Ketten aus ihrerseits wie im Rutil kantenverknüpften $\text{Sn}(1)\text{S}_6$ -Oktaedern gebildet werden. Diese Doppeloktaederbänder der allgemeinen Stöchiometrie BX_3 kommen in der gleichen gegenseitigen Anordnung auch in den Kristallen der eingangs erwähnten Chlorokadmate vor (Brasseur & Pauling, 1938; MacGillavry, Nijveld, Dierdorp & Karsten, 1939; Brandenberger, 1947). Die zuvor auf Grund der gleichen Raumgruppe und ähnlicher Gitterkonstanten vermutete Isotypie des Sn_2S_3

Table 2 (cont.)

| h | k | l | $ F_d $ | KF_c | h | k | l | $ F_d $ | KF_c | h | k | l | $ F_d $ | KF_c |
|-----|-----|-----|---------|--------|-----|-----|-----|---------|--------|-----|-----|-----|---------|--------|
| 2 | 3 | 1 | 75.9 | -68.0 | 2 | 2 | 2 | 105.3 | 96.5 | 7 | 8 | 2 | 56.2 | 64.0 |
| 2 | 5 | 1 | 74.5 | 66.7 | 2 | 2 | 4 | 136.5 | 122.1 | 7 | 11 | 2 | 56.2 | 64.4 |
| 2 | 6 | 1 | 64.1 | -76.7 | 2 | 2 | 2 | 121.5 | 118.2 | 7 | 12 | 2 | 45.8 | 48.1 |
| 2 | 7 | 1 | 57.9 | -52.9 | 2 | 2 | 2 | 97.4 | -91.9 | 7 | 13 | 2 | 45.8 | 47.7 |
| 2 | 8 | 1 | 59.1 | -52.9 | 2 | 2 | 2 | 60.1 | -50.1 | 7 | 14 | 2 | 45.8 | 47.0 |
| 2 | 9 | 1 | 81.3 | -74.9 | 2 | 14 | 2 | 57.6 | 67.5 | 10 | 1 | 2 | 65.4 | 62.6 |
| 2 | 10 | 1 | 201.5 | -185.7 | 2 | 14 | 2 | 109.2 | 110.0 | 11 | 4 | 2 | 78.4 | -75.5 |
| 2 | 12 | 1 | 58.7 | 56.6 | 3 | 2 | 2 | 49.7 | -49.4 | 12 | 0 | 2 | 59.1 | -56.5 |
| 2 | 13 | 1 | 51.4 | 57.4 | 3 | 2 | 2 | 39.2 | -42.3 | 13 | 0 | 2 | 65.2 | 62.6 |
| 2 | 14 | 1 | 67.6 | 53.3 | 3 | 2 | 2 | 47.2 | -51.5 | 14 | 0 | 2 | 102.1 | -112.6 |
| 2 | 15 | 1 | 67.6x | 53.3x | 4 | 15 | 2 | 47.2 | -51.5 | 15 | 1 | 2 | 61.5 | 61.5 |
| 2 | 16 | 1 | 68.8 | 61.1 | 4 | 16 | 2 | 46.4 | 64.2 | 16 | 1 | 2 | 77.8 | 77.8 |
| 2 | 17 | 1 | 75.0x | 59.6 | 4 | 16 | 2 | 54.3 | -53.0 | 17 | 0 | 2 | 65.0 | 59.7 |
| 2 | 18 | 1 | 31.9 | -66.7 | 4 | 17 | 2 | 123.1 | 126.1 | 16 | 6 | 2 | 82.3 | -87.7 |
| 2 | 19 | 1 | 261.6x | -382.0 | 4 | 17 | 2 | 99.0 | -105.8 | 17 | 7 | 2 | 84.1 | -86.9 |
| 2 | 20 | 1 | 23.2x | -32.2 | 4 | 18 | 2 | 47.0 | -44.0 | 18 | 8 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 21 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 19 | 2 | 47.0 | -44.0 | 19 | 9 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 22 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 20 | 2 | 47.0 | -44.0 | 20 | 10 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 23 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 21 | 2 | 47.0 | -44.0 | 21 | 11 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 24 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 22 | 2 | 47.0 | -44.0 | 22 | 12 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 25 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 23 | 2 | 47.0 | -44.0 | 23 | 13 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 26 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 24 | 2 | 47.0 | -44.0 | 24 | 14 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 27 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 25 | 2 | 47.0 | -44.0 | 25 | 15 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 28 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 26 | 2 | 47.0 | -44.0 | 26 | 16 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 29 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 27 | 2 | 47.0 | -44.0 | 27 | 17 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 30 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 28 | 2 | 47.0 | -44.0 | 28 | 18 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 31 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 29 | 2 | 47.0 | -44.0 | 29 | 19 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 32 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 30 | 2 | 47.0 | -44.0 | 30 | 20 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 33 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 31 | 2 | 47.0 | -44.0 | 31 | 21 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 34 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 32 | 2 | 47.0 | -44.0 | 32 | 22 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 35 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 33 | 2 | 47.0 | -44.0 | 33 | 23 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 36 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 34 | 2 | 47.0 | -44.0 | 34 | 24 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 37 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 35 | 2 | 47.0 | -44.0 | 35 | 25 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 38 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 36 | 2 | 47.0 | -44.0 | 36 | 26 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 39 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 37 | 2 | 47.0 | -44.0 | 37 | 27 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 40 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 38 | 2 | 47.0 | -44.0 | 38 | 28 | 2 | 56.2 | 56.2 |
| 2 | 41 | 1 | 23.2 | -32.2 | 4 | 39 | 2 | 47.0 | -44.0 | 39 | 29 | 2</ | | |

trigonal pyramidalen oder einseitig halboktaedrischen Koordination, wie sie ähnlich auch für SnS beschrieben wurde (Hofmann, 1935). Damit gehört dieses Zinnatom, wie in Fig. 1 zu erkennen ist, deutlich zu jeweils nur einem Doppeloktaederband, dessen Aufbauprinzip es gleichsam nach aussen fortsetzt. Der Zusammenhalt zwischen benachbarten Bändern sollte daher schwächer sein als bei den Chlorokadmatten. In Übereinstimmung hiermit steht die schon im experimentellen Teil erwähnte extrem gute Spaltbarkeit der Sn_2S_3 -Kristallchen parallel zur Richtung der Bänder, die bei den Chlorokadmatten auch nicht in geringerem Masse auftritt (Brasseur & Pauling, 1938).

Infolge der geschilderten besonderen Lage des Atoms $\text{Sn}(2)$ zeichnet sich in der Kristallstruktur des Sn_2S_3 ein umfassenderes und zur vollständigen Strukturbeschreibung ausreichendes Bauelement ab, nämlich ein an beiden Rändern in gleicher Weise unvollständiges Viereroktaederband. Dieses ist in Fig. 2 dargestellt. Fig. 3 zeigt die Bindungslängen $\text{Sn}-\text{S}$ und einige Bindungswinkel. Diese Daten sind auch in Tabelle 3 zusammengestellt. Weitere relevante Abstände sind in Fig. 1 angegeben. Die geschätzten Standardabweichungen für Abstände zwischen kristallographisch unab-

hängigen Atomen betragen $0,004 \text{ \AA}$ für $\text{Sn}-\text{Sn}$, $0,010 \text{ \AA}$ für $\text{Sn}-\text{S}$ und $0,014 \text{ \AA}$ für $\text{S}-\text{S}$. Die Standardabweichungen für die angegebenen Winkel liegen bei $0,4^\circ$.

Strukturvergleich SnS_2 – Sn_2S_3

Zwischen den Kristallstrukturen von SnS_2 (Strukturtyp C6; Oftedal, 1928) und Sn_2S_3 bestehen einfache Beziehungen. Die folgende Betrachtung hierüber ist rein geometrischer Natur. Sie hat zum Inhalt, dass ein Strukturmodell des SnS_2 unter einer gewissen Voraussetzung (Strukturtyp C27 statt C6) durch wenige relativ übersichtliche Veränderungen in ein Strukturmodell des Sn_2S_3 umgewandelt werden kann. Der Sinn dieser Betrachtung liegt darin, dass sie eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Atomanordnung im Sn_2S_3 darstellt. Eine Deutung etwa des thermischen Abbaus des SnS_2 zu Sn_2S_3 als topotaktische Reaktion und eine Hypothese über deren zugrunde liegenden Mechanismus ist damit nicht verbunden. Überlegungen solcher Art müssten durch zusätzliche experimentelle Befunde gestützt sein und neben den rein geometrischen auch

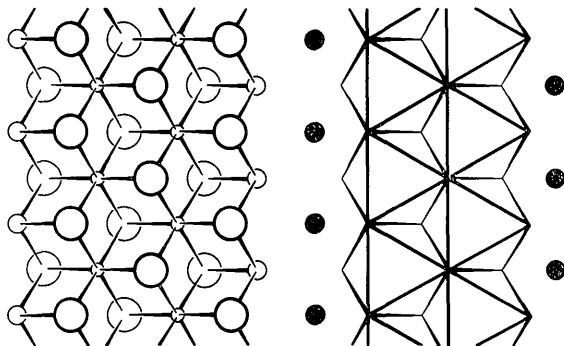


Fig. 2. Das Bauelement der Sn_2S_3 -Struktur, ein sich parallel zur c -Achse erstreckendes unvollständiges Viereroktaederband, links unter Hervorhebung der Koordination und rechts schematisch dargestellt.

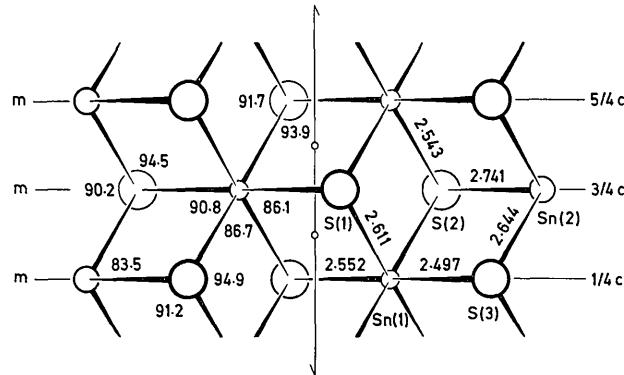


Fig. 3. Ein Ausschnitt aus dem linken Teil von Fig. 2 mit Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkeln ($^\circ$). Es handelt sich um das Band in der Mitte der Fig. 1 bei Projektion ungefähr nach [110]. Die bezeichneten Atome resultieren also aus den Referenzatomen der Tabelle 1 und Fig. 1 durch $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$ (Gleitspiegellebene a). Die Darstellung ist idealisiert (regelmäßige Oktaeder).

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Die geschätzten Standardabweichungen betragen $0,010 \text{ \AA}$ und $0,4^\circ$. Ein ' kennzeichnet Atom in $-x, -y, z + (\text{oder } -)\frac{1}{2}$. Ein '' kennzeichnet Atom in $x, y, z + (\text{oder } -)1$. Eine (2) hinter dem Abstand oder Winkel bedeutet, dass dieser im Koordinationspolyeder auf Grund der Spiegelsymmetrie zweimal auftritt.

| | | | | |
|--|---------------------|-----|---|--------------------------|
| $\text{Sn}(1)-\text{S}(1)$ | $2,611 \text{ \AA}$ | (2) | $\text{Sn}(2)-\text{S}(2)$ | $2,741 \text{ \AA}$ |
| $\text{Sn}(1)-\text{S}(1)'$ | $2,552$ | | $\text{Sn}(2)-\text{S}(3)$ | $2,644 \text{ (2)}$ |
| $\text{Sn}(1)-\text{S}(2)$ | $2,543$ | (2) | $\text{S}(2)-\text{Sn}(2)-\text{S}(3)$ | $83,5^\circ \text{ (2)}$ |
| $\text{Sn}(1)-\text{S}(3)$ | $2,497$ | | $\text{S}(3)-\text{Sn}(2)-\text{S}(3)''$ | $90,2$ |
| $\text{S}(1)-\text{Sn}(1)-\text{S}(1)'$ | $86,1^\circ$ | (2) | $\text{Sn}(1)-\text{S}(1)-\text{Sn}(1)''$ | $93,9 \text{ (2)}$ |
| $\text{S}(1)-\text{Sn}(1)-\text{S}(1)''$ | $91,7$ | | $\text{Sn}(1)-\text{S}(1)-\text{Sn}(1)''$ | $91,7$ |
| $\text{S}(1)-\text{Sn}(1)-\text{S}(2)$ | $86,7$ | (2) | $\text{Sn}(1)-\text{S}(2)-\text{Sn}(1)''$ | $94,9$ |
| $\text{S}(1)-\text{Sn}(1)-\text{S}(2)''$ | $177,9$ | (2) | $\text{Sn}(1)-\text{S}(2)-\text{Sn}(2)$ | $91,2 \text{ (2)}$ |
| $\text{S}(1)-\text{Sn}(1)-\text{S}(3)$ | $90,6$ | (2) | $\text{Sn}(1)-\text{S}(3)-\text{Sn}(2)$ | $94,5 \text{ (2)}$ |
| $\text{S}(2)-\text{Sn}(1)-\text{S}(1)'$ | $92,5$ | (2) | $\text{Sn}(2)-\text{S}(3)-\text{Sn}(2)''$ | $90,2$ |
| $\text{S}(2)-\text{Sn}(1)-\text{S}(2)''$ | $94,9$ | | | |
| $\text{S}(2)-\text{Sn}(1)-\text{S}(3)$ | $90,8$ | (2) | | |
| $\text{S}(3)-\text{Sn}(1)-\text{S}(1)'$ | $175,2$ | | | |

die energetischen Verhältnisse der Kristallstrukturen berücksichtigen.

Ein Schichtpaket SSnS der Struktur des SnS_2 ist in Fig. 4 in der üblichen Weise durch in zwei Raumrichtungen fortlaufend kantenverknüpfte Oktaeder wiedergegeben, deren Mittelpunkte und Ecken mit den Zinn- bzw. Schwefelatomen besetzt sind. Die Herausnahme aller Schwefelatome auf den mit 'Bruchlinien' bezeichneten Linien erzeugt die Stöchiometrie des Sn_2S_3 und gleichzeitig die – in der Figur hervorgehobenen – Bauelemente seiner Kristallstruktur. Dies geht aus einem Vergleich mit Fig. 2 hervor. Die so aus einem Schichtpaket SSnS resultierenden unvollständigen Viereroktaederbänder brauchen nur noch um die mit 'Drehachse' bezeichneten gestrichelten Linien gleichsinnig um ca. 30° verdreht und dichter gepackt zu werden; dann entspricht ihre gegenseitige Anordnung der parallel zu [100] im Sn_2S_3 .

Auch in Richtung [010] der Sn_2S_3 -Struktur lässt sich auf einfache Weise die richtige gegenseitige Anordnung der Bänder erzeugen. Hierzu bedarf es einer grösseren Trennung benachbarter Schichtpakete voneinander und einer von Schichtpaket zu Schichtpaket gegensin-

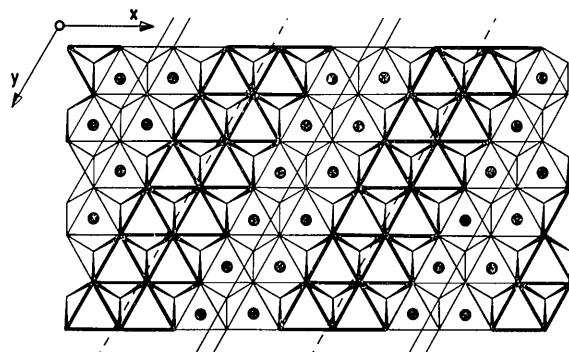


Fig. 4. Ein Schichtpaket SSnS der Kristallstruktur von SnS_2 mit hervorgehobenen Bauelementen der Sn_2S_3 -Struktur (vergl. Fig. 2 rechts).

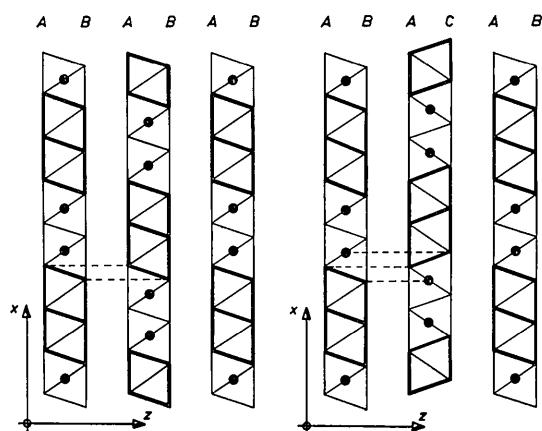


Fig. 5. Projektion von jeweils drei Schichtpaketen der in Fig. 4 dargestellten Art nach [010], links Strukturtyp C6, rechts Strukturtyp C27.

nigen Verdrehung der unvollständigen Viereroktaederbänder. Wie aus den Fig. 5 und 6 und aus einem Vergleich mit Fig. 1 hervorgeht, resultiert auf diese Weise sowohl aus einem Modell des Strukturtyps C6 als auch aus einem solchen von C27 eine Anordnung der Zinnatome, die identisch ist mit der im Sn_2S_3 . Volle Identität für die Lagen auch der Schwefelatome lässt sich dagegen mit den beschriebenen Operationen nur vom Strukturtyp C27 her erreichen. Der Grund hierfür ist, dass in C6 benachbarte Schichtpakete kongruent, in C27 aber enantiomorph sind (im Rahmen der betrachteten Operationen, siehe Fig. 5). Diese Enantiomorphie ist nötig für die Erzeugung der Gleitspiegelebenen in der Raumgruppe $Pnam$ der Sn_2S_3 -Struktur.

Anmerkung bei der Korrektur: – Mosburg, Ross, Bethke & Toulmin (1961) erhielten für Sn_2S_3 ähnliche Gitterkonstanten wie die im diesen Arbeit angegebenen und dieselbe Raumgruppe. Über ein mineralisches Vorkommen von Sn_2S_3 in Zinnsulfiderz von Cerro de Potosí, Bolivien, berichten Moh & Berndt (1964).

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise unterstützt. Die mit der Arbeit verbundenen Berechnungen wurden auf der Electrolistica X1 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule Braunschweig und auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Die Autoren sind beiden Zentren für gewährte Hilfe und Maschinenzeit sehr dankbar. Ebenso gilt ihr Dank Herrn Prof. H. Hartmann und Herrn Prof. U. Wannagat vom Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig für förderndes Interesse und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- ALBERS, W. & SCHOL, K. (1961). *Philips Res. Rep.* **16**, 329.
 BRANDENBERGER, E. (1947). *Experientia*, **3**, 149.
 BRASSEUR, H. & PAULING, L. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2886.

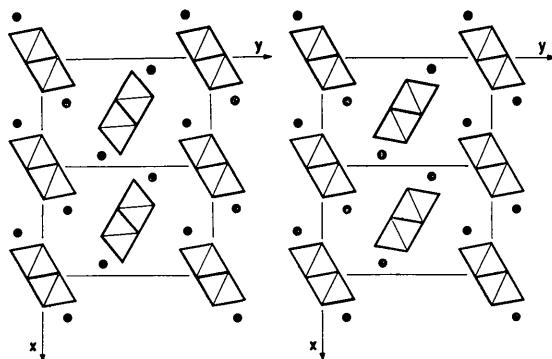


Fig. 6. Von den Verhältnissen der Fig. 5 ausgehend wird, getrennt für die Strukturtypen C6 und C27, durch Verdrehung und dichtere Packung der hervorgehobenen unvollständigen Viereroktaederbänder das Translationsgitter der Sn_2S_3 -Struktur erzeugt. Die dabei aus dem Strukturtyp C27 resultierende Anordnung ist mit der Kristallstruktur des Sn_2S_3 identisch (vergl. Fig. 1).

- BRÜNING, K.-H. (1963). Nicht veröffentlicht.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. London: Pergamon Press.
- DICKERSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 610.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- HOFMANN, W. (1935). *Z. Kristallogr. A*, **92**, 161.
- KANDLER, H. & PENN, W. (1965). *Änderungen im Programm ORFLS*. Deutsches Rechenzentrum, Darmstadt.
- MACGILLAVRY, C. H., NIJVELD, H., DIERDORP, S. & KARSTEN, J. (1939). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **58**, 193.
- MOH, G. H. & BERNDT, F. (1964). *Neues Jb. Miner. Mh.* (3), 94.
- MOOTZ, D. & KUNZMANN, R. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 913.
- MOSBURG, S., ROSS, D. R., BETHKE, P. M. & TOULIN, P. (1961). *U. S. Geol. Surv. Profess. Papers* no. 444-C, 347.
- OFTEDAL, I. (1928). *Z. physikal. Chem.* **134**, 301.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
- VOLYNSKI, I. S. & SEVRYUKOV, N. N. (1955). *J. gen. Chem. Moscow*, **25**, 2380.

Acta Cryst. (1967). **23**, 476

The Crystal Structure of *trans*-15,16-Diethyldihydropyrene

BY A. W. HANSON

Division of Pure Physics, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada

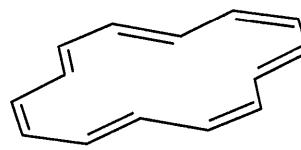
(Received 28 April 1967)

The crystal is monoclinic, $P2_1/c$. The cell constants at -160°C are $a=8.276$, $b=11.680$, $c=7.345$ Å, $\beta=104.7^\circ$; $Z=2$, formula $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. The structure was deduced from a three-dimensional Patterson synthesis, and refined by block-diagonal least squares. The bond-length distribution in the peripheral 14-ring is characteristically aromatic. However, strain in the system is indicated by some departure from planarity of this ring, and by an abnormally long substituent bond.

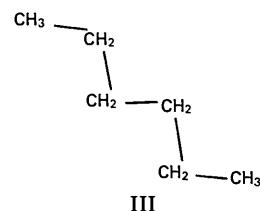
Introduction

The title compound, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (I), can be regarded as a derivative of [14]annulene (II), the four 'internal' hydrogen atoms being replaced by a single n-hexane nucleus (III). (II) is aromatic (Sondheimer, 1964) and it is to be expected that aromatic character will be retained in the peripheral 14-ring of (I); in fact a ring current has been observed for the molecule (Boekelheide & Miyasaka, 1967). Several such compounds, bearing substituents within the cavities of their π -electron clouds, have been prepared by Professor Boekelheide and his associates (Phillips, Molyneux, Sturm & Boekelheide, 1967; Boekelheide & Phillips, 1963, 1967). The crystal structure of one of them, $\text{C}_{22}\text{O}_4\text{H}_{20}$ (IV), in which the internal substituent is somewhat smaller, has already been determined (Hanson, 1965). The present analysis was undertaken in order to confirm the

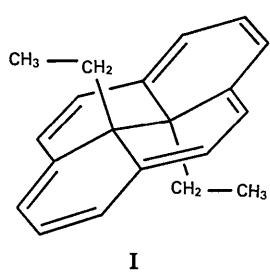
aromatic character of the ring, and to observe the consequences of increasing the bulk of the internal substituent.



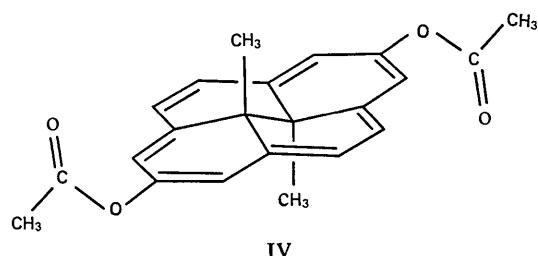
II



III



I



IV