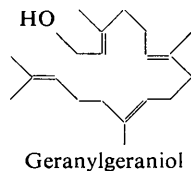


syntheses from geranylgeraniol (Rowland & Roberts, 1963; Dauben, Thiessen & Resnick, 1965; and Courtney & McDonald, 1967), which can be drawn as:



#### References

- AKIYOSHI, S. (1937). *Rep. Osaka Ind. Res. Inst.* **17**, No. 10.  
 ALDEN, R., KRAUT, J. & TRAYLOR, T. G. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 74.  
 COURTNEY, J. L. & McDONALD, S. (1967). *Tetrahedron Letters*, 459.  
 DAUBEN, W. G., THIESSEN, W. E. & RESNICK, P. R. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 205.  
 DAUBEN, W. G., THIESSEN, W. E. & RESNICK, P. R. (1965). *J. Org. Chem.* **30**, 1693.

- DEWAR, M. J. S. (1962). *Hyperconjugation*, p 63. New York: Ronald Press.  
 IBERS, J. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1001.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 201. Birmingham: Kynoch Press.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.  
 KARLE, J. & HAUPTMANN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.  
 KOBAYASHI, H. & AKIYOSHI, S. (1962). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1044.  
 KOBAYASHI, H. & AKIYOSHI, S. (1963). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 823.  
 KINZER, G. W., PAGE, T. F. & JOHNSON, R. R. (1966). *J. Org. Chem.* **31**, 1797.  
 MADDOX, H. S. & MADDOX, M. L. (1965). Private communication.  
 MIROV, N. T. (1961). U.S. Dept. Agr. Tech. Bull. No. 1239.  
 ROBERTS, D. L. & ROWLAND, R. L. (1962). *J. Org. Chem.* **27**, 3989.  
 ROWLAND, R. L. & ROBERTS, D. L. (1963). *J. Org. Chem.* **28**, 1165.  
 ROWLAND, R. L., RODGMAN, A., SCHUMACHER, J. N., ROBERTS, D. L., COOK, L. C. & WALKER, W. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 16.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 267

## Die Kristall- und Molekülstruktur von Thioacetanilid-S-Oxid

VON O. H. JARCHOW

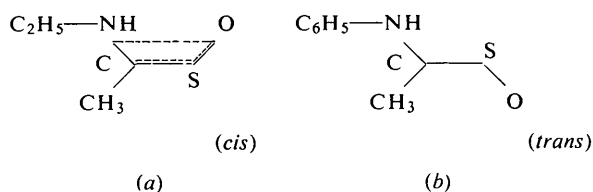
*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Deutschland*

(Eingegangen am 12. Januar 1968)

Thioacetanilid-S-Oxid kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit den Zellabmessungen (bei Raumtemperatur)  $a = 18.58$ ,  $b = 10.57$ ,  $c = 8.21$  Å. Die Struktur wurde durch zweidimensionale Patterson- und Vektorverschiebungsverfahren bestimmt. Die ungefähren atomaren Koordinaten wurden durch Verwendung der vollständigen Matrix-Minimum-Quadrat-Methoden auf einen  $R$ -Wert von 6% verfeinert. Paare von Molekülen sind durch zwei  $\text{NH} \cdots \text{O}$  (2.86 Å) Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Diese Moleküle sind durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Alle Atome, mit Ausnahme des Wasserstoffs, befinden sich in zwei Ebenen, einer Ebene, die den Anilinderivatteil enthält, und einer anderen Ebene, die die Thioacetyl-S-Oxid-Gruppe enthält. Der Winkel der beiden sich schneidenden Ebenen beträgt  $45^\circ$ . Diese Verzerrungen können durch sterische Hindernisse erklärt werden.

### Einführung

Im Rahmen der Untersuchungen an Thioamiden durch Walter und Mitarbeiter (Walter & Maerten, 1963; Walter, Maerten & Rose, 1966) ist das Thioacetanilid-S-Oxid (TASO) von besonderem Interesse. Aus spektroskopischen (NMR-Spektren) Untersuchungen des Stoffes in Lösung waren einige Fragen offengeblieben, die erst nach einer Röntgenstrukturanalyse beantwortet werden konnten, z. B. die Frage, ob im kristallinen Zustand die *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt:



In der *cis*-Stellung (a) befinden sich NH und O auf der gleichen Seite bezüglich einer zentralen C-S-Gruppe, während sie in der *trans*-Stellung (b) wechselseitig angeordnet sind. Daneben ist interessant, ob das H-Atom am Stickstoff in Form einer Amido ( $\text{NH} \cdots \text{O}$ ) oder Imidol ( $\text{N} \cdots \text{HO}$ ) Bindung vorliegt und ob es eine intra- oder intermolekulare Bindungsaufgabe erfüllt. Aus den Arbeiten von Brown & Corbridge (1948, 1954) und Brown (1966) am Acetanilid sowie von Pedersen & Pedersen (1965) am *N*-Methylacetanilid konnten nur Vermutungen für die Verhältnisse im Thioacetanilid-S-Oxid angestellt werden. Danach liegen der Benzolring und die Amidgruppe jeweils in verschiedenen Ebenen. Der Winkel, den die beiden Ebenen miteinander bilden, lässt sich vor allem auf sterische Effekte zwischen der Amidgruppe und dem Benzolring zurückführen. Im Zusammenhang hiermit verdient der sterische Einfluss der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Thioacetanilid-S-Oxid ebenfalls besondere Aufmerksamkeit.

### Experimentelles

Raumgruppe und Gitterkonstanten von TASO wurden bereits früher von Kraeft (1967) bestimmt. Die von Kraeft angegebenen Werte wurden überprüft und konnten bestätigt werden.

Aus der systematischen Reflexverteilung folgt eindeutig die Raumgruppe *Pbca*.

Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 18,58 \pm 0,005 \text{ \AA} & Z &= 4 \text{ dimere Einheiten} \\ b &= 10,57 \pm 0,003 & V &= 1612 \text{ \AA}^3 \\ c &= 8,21 \pm 0,002 & D_x &= 1,38 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Intensitäten wurden unter Verwendung von Cu *K*-Strahlung nach der multiplen Filmtechnik mit Hilfe integrierter Weissenbergaufnahmen gesammelt. Im einzelnen standen Aufnahmen von folgenden Schichten zur Verfügung (*hk0*) bis (*hk4*); (*hkl*) und (*h0l*). Für die schwachen, nicht beobachteten Intensitäten (*ca.* 160 Reflexe), wurden Schätzwerte mit dem halben Wert der kleinsten messbaren Intensität eingesetzt, so dass schliesslich 1165 unabhängige Reflexe für die Strukturanalyse zur Verfügung standen.

Die Schwärzungswerte wurden photometrisch gemessen, nach einem Programm von Kato (1967) in Intensitäten umgewandelt und auf Lorentz und Polarisationsseffekte hin korrigiert. Der Filmgleich wurde mit Hilfe des *X-ray Programmsystem* (1963) durchgeführt.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Ein angenähertes Strukturmodell von TASO, das sich für eine weitere Verfeinerung brauchbar erwies, konnte über Patterson-Methoden bestimmt werden. Die wichtigsten Etappen der Modellbestimmung werden hier kurz zusammengefasst wiedergegeben:

1. Schwenkaufnahmen um [001] zeigen, dass Reflexe in Schichtlinien mit  $l=2n$  durchweg viel stärker sind als solche mit  $l=2n+1$ . Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Atome auf einem Untergitter liegt (Substruktur). In der Raumgruppe *Pbca* kommen hierfür nur Lagen auf  $z_1$ -Achsen, Symmetriezentren und *c*-Gleitebenen in Frage. Hiervon scheiden die  $z_1$ -Achsen und Symmetriezentren aus, weil sie einer *F*-Besetzung entsprechen würden, wofür es jedoch keinerlei Anhaltspunkte in der Reflexverteilung gibt. Somit bleibt die *c*-Gleitebene als wahrscheinlichster geometrischer Ort für einen grossen Teil des Streuvermögens.

2. Aus einer Pattersonprojektion  $P(uv)$  liess sich entnehmen, dass die drei stärksten Maxima in  $(u\frac{1}{2}0)$  liegen. Eins dieser Maxima sollte einem S-S Vektor entsprechen. Die Entscheidung darüber konnte durch eine verallgemeinerte Pattersonprojektion  $P_1(uv)$  herbeigeführt werden.

3. Das Superpositionsbild der Buerger'schen Minimumfunktion (Buerger, 1959) dieses Vektors ergab eine zweidimensionale Lösung der Struktur. Erste Vorschläge für die *z*-Koordinaten konnten schliesslich

durch Einführung kristallchemisch begründeter Abstandswerte ermittelt werden.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells wurde nach dem Gaussschen Ausgleichsverfahren mit Hilfe des LSQ-Programms von Busing, Martin & Levy (1962) durchgeführt. Die dazu notwendigen Werte für die Streukurven wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.

Die erste Verfeinerungsstufe, die sechs Zyklen umfasste, wurde mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren gerechnet, jedoch ohne Gewichtsschema und ohne H-Atome. Nach dem sechsten Verfeinerungszyklus war die Parameteränderung wesentlich geringer als die Standardabweichung. Der *R*-Faktor, definiert als  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}$ , betrug unter Berücksichtigung aller Reflexe 9,4%.

Mit den Phasen der soweit verfeinerten Struktur wurden Differenz-Fourierschnitte gerechnet, die klare Anhaltspunkte für die Koordinaten der H-Lagen lieferten.

Eine erste LSQ-Verfeinerung aller neun H-Lagen wurde mit einer Reflexauswahl der 600 stärksten Reflexe aus niedrigem  $\sin \theta/\lambda$ -Bereich durchgeführt. Erfahrungsgemäss bringt die Hinzunahme der Reflexe aus höherem  $\sin \theta/\lambda$ -Bereich keine Erhöhung der Genauigkeit, da der Streubeitrag der H-Atome zu diesen Reflexen vernachlässigbar gering ist. In der Abschlussrechnung waren die Koordinaten von 20 Atomen sowie die anisotropen Temperaturfaktoren von 11 Atomen (die Temperaturfaktoren der H-Lagen wurden ausgeschlossen) zu verfeinern. Unter Verwendung aller Reflexe und eines Gewichtsschemas  $w \propto 1/F_o$  wurde der *R*-Faktor in weiteren 8 Zyklen auf 7% bzw. für  $R' = \frac{\sum w \Delta F^2}{\sum w F_o^2}$  auf 6% gesenkt.

Die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. In der Tabelle 2 sind die Koordinaten mit ihren Standardabweichungen aufgeführt, wie sie nach dem letzten least-squares Zyklus vorlagen. Grössere Fehler zeigen darin lediglich die leichtesten Atome. Die Standardabweichungen wurden von den Diagonalelementen der inversen LSQ-Matrix bestimmt.

### Die intramolekulare Struktur

Die primäre Frage, ob in TASO eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt, wird durch die Strukturanalyse eindeutig zu Gunsten der *cis*-Konfiguration entschieden. Dies wird besonders deutlich aus der schematischen Fig. 1, wo das Stickstoff- und Sauerstoffatom eindeutig auf der gleichen Seite von einer zentralen C-S Linie liegen.

Um zu überprüfen, welche Teile des Moleküls in einer Ebene liegen, wurden nach einem Programm von Chastain (1963) verschiedene Ebenengleichungen aufgestellt und die mittlere Abweichung der Atome von der Ebene bestimmt. Dabei zeigte sich, dass im TASO, ähnlich wie in anderen Acetaniliden, zwei ebene Gruppierungen vorliegen. Die Atome des Benzolrings und

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

x = nicht beobachtete Werte.

M	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>C</sub>	M	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>C</sub>	M	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>C</sub>	M	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>C</sub>
0	0	0	144.	144.7	1	1	1	18.	15.7	2	2	2	12.	13.4	14	14	14	9.	4.8
0	0	0	45.	45.0	1	1	1	18.	15.0	14	14	14	10.	10.0	14	14	14	8.	4.8
0	0	0	90.	90.7	1	1	1	22.	20.5	14	14	14	11.	11.0	14	14	14	7.	4.8
0	0	0	135.	135.4	1	1	1	26.	24.0	14	14	14	12.	12.0	14	14	14	6.	4.8
0	0	0	180.	180.1	1	1	1	30.	27.5	14	14	14	13.	13.0	14	14	14	5.	4.8
0	0	0	225.	225.8	1	1	1	34.	31.0	14	14	14	14.	14.0	14	14	14	4.	4.8
0	0	0	270.	270.2	1	1	1	38.	34.5	14	14	14	15.	15.0	14	14	14	3.	4.8
0	0	0	315.	315.6	1	1	1	42.	38.0	14	14	14	16.	16.0	14	14	14	2.	4.8
0	0	0	360.	360.0	1	1	1	46.	41.5	14	14	14	17.	17.0	14	14	14	1.	4.8
0	0	0	405.	405.4	1	1	1	50.	45.0	14	14	14	18.	18.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	450.	450.8	1	1	1	54.	48.5	14	14	14	19.	19.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	495.	495.2	1	1	1	58.	52.0	14	14	14	20.	20.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	540.	540.6	1	1	1	62.	55.5	14	14	14	21.	21.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	585.	585.0	1	1	1	66.	59.0	14	14	14	22.	22.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	630.	630.4	1	1	1	70.	62.5	14	14	14	23.	23.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	675.	675.8	1	1	1	74.	66.0	14	14	14	24.	24.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	720.	720.2	1	1	1	78.	69.5	14	14	14	25.	25.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	765.	765.6	1	1	1	82.	73.0	14	14	14	26.	26.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	810.	810.0	1	1	1	86.	76.5	14	14	14	27.	27.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	855.	855.4	1	1	1	90.	80.0	14	14	14	28.	28.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	900.	900.8	1	1	1	94.	83.5	14	14	14	29.	29.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	945.	945.2	1	1	1	98.	87.0	14	14	14	30.	30.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	990.	990.6	1	1	1	102.	90.5	14	14	14	31.	31.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1035.	1035.0	1	1	1	106.	94.0	14	14	14	32.	32.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1080.	1080.4	1	1	1	110.	97.5	14	14	14	33.	33.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1125.	1125.8	1	1	1	114.	101.0	14	14	14	34.	34.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1170.	1170.2	1	1	1	118.	104.5	14	14	14	35.	35.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1215.	1215.6	1	1	1	122.	108.0	14	14	14	36.	36.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1260.	1260.0	1	1	1	126.	111.5	14	14	14	37.	37.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1305.	1305.4	1	1	1	130.	115.0	14	14	14	38.	38.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1350.	1350.8	1	1	1	134.	118.5	14	14	14	39.	39.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1395.	1395.2	1	1	1	138.	122.0	14	14	14	40.	40.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1440.	1440.6	1	1	1	142.	125.5	14	14	14	41.	41.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1485.	1485.0	1	1	1	146.	129.0	14	14	14	42.	42.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1530.	1530.4	1	1	1	150.	132.5	14	14	14	43.	43.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1575.	1575.8	1	1	1	154.	136.0	14	14	14	44.	44.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1620.	1620.2	1	1	1	158.	139.5	14	14	14	45.	45.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1665.	1665.6	1	1	1	162.	143.0	14	14	14	46.	46.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1710.	1710.0	1	1	1	166.	146.5	14	14	14	47.	47.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1755.	1755.4	1	1	1	170.	150.0	14	14	14	48.	48.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1800.	1800.8	1	1	1	174.	153.5	14	14	14	49.	49.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1845.	1845.2	1	1	1	178.	157.0	14	14	14	50.	50.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1890.	1890.6	1	1	1	182.	160.5	14	14	14	51.	51.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1935.	1935.0	1	1	1	186.	164.0	14	14	14	52.	52.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	1980.	1980.4	1	1	1	190.	167.5	14	14	14	53.	53.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2025.	2025.8	1	1	1	194.	171.0	14	14	14	54.	54.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2070.	2070.2	1	1	1	198.	174.5	14	14	14	55.	55.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2115.	2115.6	1	1	1	202.	178.0	14	14	14	56.	56.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2160.	2160.0	1	1	1	206.	181.5	14	14	14	57.	57.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2205.	2205.4	1	1	1	210.	185.0	14	14	14	58.	58.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2250.	2250.8	1	1	1	214.	188.5	14	14	14	59.	59.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2295.	2295.2	1	1	1	218.	192.0	14	14	14	60.	60.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2340.	2340.6	1	1	1	222.	195.5	14	14	14	61.	61.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2385.	2385.0	1	1	1	226.	199.0	14	14	14	62.	62.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2430.	2430.4	1	1	1	230.	202.5	14	14	14	63.	63.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2475.	2475.8	1	1	1	234.	206.0	14	14	14	64.	64.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2520.	2520.2	1	1	1	238.	209.5	14	14	14	65.	65.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2565.	2565.6	1	1	1	242.	213.0	14	14	14	66.	66.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2610.	2610.0	1	1	1	246.	216.5	14	14	14	67.	67.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2655.	2655.4	1	1	1	250.	220.0	14	14	14	68.	68.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2700.	2700.8	1	1	1	254.	223.5	14	14	14	69.	69.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2745.	2745.2	1	1	1	258.	227.0	14	14	14	70.	70.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2790.	2790.6	1	1	1	262.	230.5	14	14	14	71.	71.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2835.	2835.0	1	1	1	266.	234.0	14	14	14	72.	72.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2880.	2880.4	1	1	1	270.	237.5	14	14	14	73.	73.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2925.	2925.8	1	1	1	274.	241.0	14	14	14	74.	74.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	2970.	2970.2	1	1	1	278.	244.5	14	14	14	75.	75.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3015.	3015.6	1	1	1	282.	248.0	14	14	14	76.	76.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3060.	3060.0	1	1	1	286.	251.5	14	14	14	77.	77.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3105.	3105.4	1	1	1	290.	255.0	14	14	14	78.	78.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3150.	3150.8	1	1	1	294.	258.5	14	14	14	79.	79.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3195.	3195.2	1	1	1	298.	262.0	14	14	14	80.	80.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3240.	3240.6	1	1	1	302.	265.5	14	14	14	81.	81.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3285.	3285.0	1	1	1	306.	269.0	14	14	14	82.	82.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3330.	3330.4	1	1	1	310.	272.5	14	14	14	83.	83.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3375.	3375.8	1	1	1	314.	276.0	14	14	14	84.	84.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3420.	3420.2	1	1	1	318.	279.5	14	14	14	85.	85.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3465.	3465.6	1	1	1	322.	283.0	14	14	14	86.	86.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3510.	3510.0	1	1	1	326.	286.5	14	14	14	87.	87.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3555.	3555.4	1	1	1	330.	290.0	14	14	14	88.	88.0	14	14	14	0.	4.8
0	0	0	3600.	3600.8															



Tabelle 3. Abweichungen der Atome von der Ebene

Die Standardabweichungen der Atome, die die Ebene bestimmen, betragen

$$(I) = 0,011 \text{ \AA} \quad (II) = 0,003 \text{ \AA}$$

Die Gleichungen der Ebenennormalen, ausgedrückt durch die Richtungskosinusse, lauten

$$M(I) = 0,226I - 0,549J + 0,804E$$

$$M(II) = 0,359I + 0,197J + 0,912E$$

C(3)I	-0,016 \AA	S(1)II	0,002 \AA
C(4)I	0,017	O(1)II	-0,003
C(5)I	-0,007	C(1)II	0,003
C(6)I	-0,002	C2(II)	-0,003
C(7)I	0,003	N(1)	-0,010
C(8)I	0,006	H(6)	-0,172
N(1)	-0,002		

tion der Amidgruppe um C(3)-N(1). Ganz analoge Verhältnisse wurden von Brown & Corbridge (1954) im Acetanilid gefunden, so dass der Deformationseffekt des Benzolringes als reell angesehen werden kann. Neben der Abweichung von der Ebene liegt noch eine Deformation des idealen Benzolringes in der Ebene vor, die sich in den unterschiedlichen C-C Bindungslängen zwischen 1,363 \AA und 1,391 \AA ausdrückt. Der Mittelwert von 1,37<sub>8</sub> \AA für TASO ist etwas kleiner als der von Brown (1966) angegebene Wert von 1,38<sub>6</sub> \AA für Acetanilid. Ein Vergleich mit weiteren Benzolverbindungen, wie Salicylsäure (Cochran, 1953), *p*-Aminobenzoessäure (Lai & Marsh, 1967; Jarchow & Kühn, 1968) u.a. zeigt, dass die Ringdeformation stark vom Bindungszustand und von den Koordinationsverhältnissen abhängt.

Der Abstand C(3)-N(1) = 1,42<sub>4</sub> \AA ist kleiner als die Summe der kovalenten Radien einer Einfachbindung (1,475 \AA), jedoch wird diese Verkürzung bei allen Strukturen beobachtet, in denen N unmittelbar an einem Benzolring gebunden ist (Brown, 1949). Ein Extremfall scheint im *p*-Chloroacetanilid vorzuliegen, wo Subramanian (1966) einen C-N Abstand von 1,34 \AA fand. Hingegen ist der entsprechende C-N Abstand im Acetanilid (Brown, 1966) von gleicher Größenordnung (1,41<sub>3</sub> \AA) wie in TASO. Der Abstand N(1)-C(1) = 1,34<sub>1</sub> \AA ist sehr klein, stimmt aber mit vergleichbaren Bindungen in anderen Amiden oder Peptiden gut überein. Der kurze Abstand lässt sich nach Pauling (1962) auf die Resonanz zweier Grenzstrukturen zurückführen, wodurch die C-N Bindung Doppelbindungscharakter erhält. Brown (1966) fand im Acetanilid einen C-N Abstand von 1,35<sub>4</sub> \AA, während Pauling (1962) für die Peptidgruppe einen Wert von 1,32 \AA angibt. Der Abstand C(1)-C(2) von 1,48<sub>9</sub> \AA ist ebenfalls unmittelbar mit dem Wert 1,49<sub>5</sub> für Acetanilid vergleichbar. In beiden Fällen muss aber eine Verkürzung des theoretischen Wertes von 1,54 \AA für eine C-C Einfachbindung durch Hyperkonjugation angenommen werden. Zum Schwefelatom ist zu bemerken, dass es sich zum Benzolring bezüglich der Doppelbindungsline N(1)-C(1) in *trans*-Stellung befindet. Der S(1)-C(1) Abstand von 1,64<sub>6</sub> \AA deutet auf einen Doppelbindungsanteil hin, da er gerade zwischen dem Wert von 1,73 \AA bei heterozyklischen Einfachbindungen und 1,56 \AA bei C-S Doppelbindungen liegt. Ähnliches gilt für den S-O Abstand von 1,50 \AA, der ebenfalls erheblich von dem Wert 1,42 \AA einer S-O Doppelbindung abweicht.

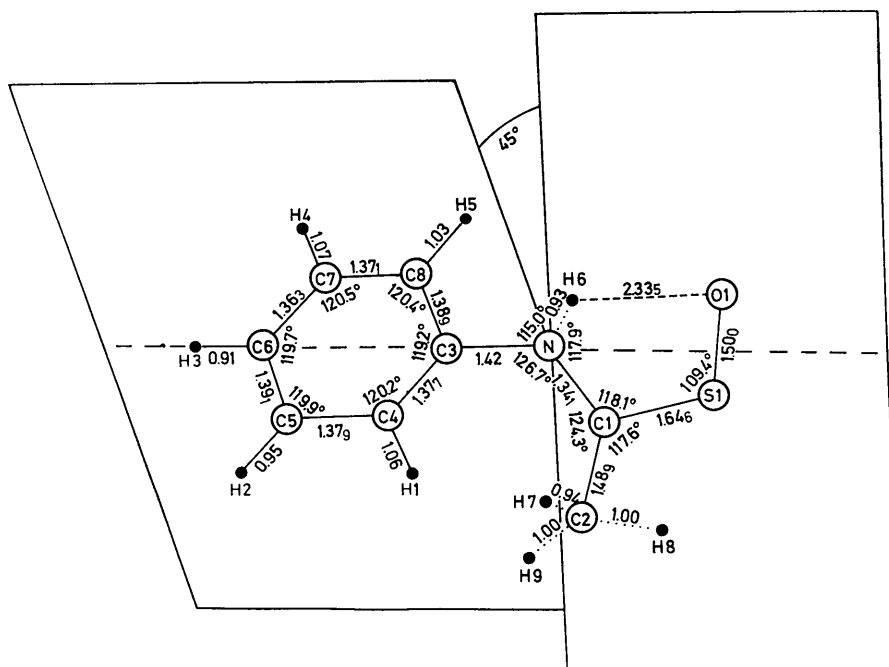


Fig. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel.

Bemerkenswert ist der C(1)–S(1)–O(1) Winkel von  $109,4^\circ$ , der genau einem Tetraederwinkel entspricht.

Die intramolekularen Abstände und Winkel sind in Fig. 2 zusammengestellt. Es wurde eine mittlere Standardabweichung von  $0,005 \text{ \AA}$  für die C–C Abstände bzw.  $0,4^\circ$  für die Winkel errechnet. Alle Fehlerschwankungen, an denen die schwereren Atome S, O, N beteiligt sind, liegen darunter, während die Unzuverlässigkeitsgrenze der H–H Abstände und Winkel zehnfach grösser ist. In dieser Fehlerrechnung wurden die Standardabweichungen des letzten LSQ-Zyklus und die der Gitterparameter berücksichtigt.

Aus den anisotropen Temperaturfaktoren der Tabelle 2 wurden nach einem Programm von Kato (1967) die mittleren Schwingungsamplituden der Hauptschwingungsrichtungen bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Die geringen Unterschiede der Schwingungsamplituden deuten auf eine schwach anisotrope Wärmebewegung hin, deren Hauptkomponente für die Mehrzahl der Atome annähernd parallel zur *a*-Achse liegt.

Tabelle 4. Die Schwingungsamplituden und Hauptschwingungsrichtungen

( $U_i$  = Amplitude der mittleren Abweichung)

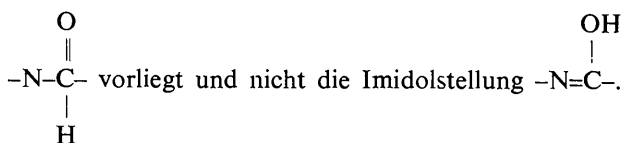
Achse <i>i</i>	$U_i^2$	$H_i 1$	$H_i 2$	$H_i 3$	
S	1	0,0359 Å <sup>2</sup>	0,5728	0,6144	0,5426
	2	0,0313	–0,6077	0,7625	–0,2220
	3	0,0296	–0,5501	–0,2026	0,8101
O	1	0,0405	0,8805	–0,1762	0,4401
	2	0,0236	0,4458	0,6235	–0,6422
	3	0,0353	–0,1612	0,7617	0,6276
N	1	0,0329	0,8029	0,5061	–0,3150
	2	0,0286	–0,5942	0,7226	–0,3533
	3	0,0204	0,0489	0,4708	0,8809
C(1)	1	0,0317	0,7020	–0,6425	–0,3073
	2	0,0345	0,5639	0,7650	–0,3111
	3	0,0225	0,4349	0,0451	0,8993
C(2)	1	0,0352	0,9144	0,2918	0,2807
	2	0,0305	–0,1956	0,9253	–0,3248
	3	0,0402	–0,3545	0,2421	0,9032
C(3)	1	0,0335	0,7821	–0,4523	–0,4287
	2	0,0262	0,5875	0,7646	0,2651
	3	0,0220	0,2079	–0,4592	0,8637
C(4)	1	0,0370	0,7382	0,0146	–0,6744
	2	0,0325	0,0882	0,9891	0,1180
	3	0,0289	0,6688	–0,1466	0,7289
C(5)	1	0,0370	0,9401	0,1979	–0,2776
	2	0,0306	–0,3249	0,7671	–0,5533
	3	0,0462	0,1035	0,6103	0,7854
C(6)	1	0,0508	0,5431	0,4541	0,7063
	2	0,0320	–0,1953	0,8864	–0,4197
	3	0,0381	–0,8166	0,0901	0,5701
C(7)	1	0,0539	0,8180	0,3902	0,4227
	2	0,0278	–0,5472	0,7545	0,3625
	3	0,0365	–0,1775	–0,5278	0,8306
C(8)	1	0,0434	0,9747	0,0794	0,2087
	2	0,0329	–0,1453	0,9354	0,3225
	3	0,0309	–0,1696	–0,3446	0,9233

### Die Wasserstoffbindungen

Die C–H und N–H Abstände aus der LSQ-Rechnung (Fig. 2) sind, ebenso wie die Werte aus den Differenzsynthesen, im Mittel etwas kürzer als die theoretischen Kernabstände ( $1,08 \text{ \AA}$ ). Die Verschiebung der H-Atome in Richtung des benachbarten schwereren Elementes wird allgemein bei Röntgenstrukturanalysen wahrgenommen. Diese Werte sind also nicht unmittelbar mit spektroskopisch bestimmten Daten zu vergleichen. Der Hauptgrund für diese Abweichung liegt in der starken Deformierbarkeit der Ladungswolke eines Einzelelektrons am H-Atom, die einmal durch die übliche Streukurve nur ungenügend erfasst wird, zum anderen stimmt der Schwerpunkt der Ladungswolke nicht unbedingt mit der Lage des Kerns überein. Im TASO streuen die errechneten C–H (N–H) Abstände zwischen  $0,91 \text{ \AA}$  und  $1,07 \text{ \AA}$ , womit die Werte im engeren Bereich der üblichen Röntgenstrukturbestimmungen liegen.

Die Betrachtung der intramolekularen H-Abstände gibt eine plausible Erklärung für die Verdrehung der Molekülteile I und II gegeneinander. Nimmt man für die CH<sub>3</sub>-Gruppe den effektiven Radius  $2,0 \text{ \AA}$  an und für das an C(4) gebundene Wasserstoffatom H(1) den Wert von  $0,9 \text{ \AA}$  (nach Stuart, 1967), dann stimmt der so ermittelte Abstand H(1)–C(2) =  $2,9 \text{ \AA}$  recht gut mit dem experimentellen Befund von  $2,93_8 \text{ \AA}$  überein.

Eine zentrale Bedeutung in der Konstitutionsbetrachtung am TASO kommt dem an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom H(6) zu. Auf Grund der LSQ-Rechnung und dem Ergebnis der Differenzsynthese ist es zweifelsfrei an Stickstoff gebunden, so dass im TASO, ähnlich wie im Acetanilid, die Amidokonfiguration



Von dem sehr kurzen intermolekularen Abstand N(1)–O(1') =  $2,86 \text{ \AA}$  bzw. H(6)–O(1') =  $2,01 \text{ \AA}$  (Fig. 1) kann eindeutig auf eine Wasserstoffbrückenbindung geschlossen werden. Durch die besondere Lage des Brückenwasserstoffes H(6) auf der geraden Linie N(1)–H(6)–O(1')–S(1) wird eine maximale Resonanz infolge maximaler Überlappung möglich (Ketelaar, 1964).

Insgesamt gibt es zwei symmetrisch äquivalente Brückenbindungen zwischen benachbarten Molekülteilen, die zusammen auf Grund der starken Kopplung eine dimere Moleküleinheit mit der Eigensymmetrie  $\bar{1}$  bilden. Beide durch das Symmetriezentrum verbundene Amidgruppen liegen praktisch in einer Ebene, wie eine Überprüfung durch einsetzen in die Ebenengleichung II ergibt. Die Ebenengleichung für beide Amidgruppen lautet:

$$\text{III. } 7,1525X + 1,7541Y + 7,4541Z - 4,4521 = 0.$$

Tabelle 5. *Molekülpackung in TASO*

Untergruppe	Symmetrioperation	Lage des Molekülschwerpunktes	Anzahl der Nachbarn
$P2_1/b11$	$(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z)$ $(\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z)$	0, 1, 0; 0, 0, 0;	4
$P12_1/c1$	$(x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ $(x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2};$	4
$P112_1/a$	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$ $(\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z)$	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ 0, $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2};$	4

Es gibt noch einen weiteren kurzen Abstand N(1)–O(1) von 2,78<sub>6</sub> Å im Molekül, der eventuell auf eine weitere Wasserstoffbrückenbindung hindeuten könnte. In diesem Fall läge eine gegabelte Brückenbindung vor, da H(6) dann an zwei Nachbarn O(1') und O(1) gebunden wäre. Gegen den Gabelcharakter des H(6) Atoms sprechen jedoch die stark unterschiedlichen Abstände von

2,01 Å und 2,33 Å der H–O Brücken. Der letztere Wert von 2,33 Å lässt sich additiv aus den Wirkungsradien 1,4 Å für Sauerstoff und 0,9 Å für Wasserstoff zusammensetzen, wodurch eine zusätzliche intramolekulare NH...O Brückenbindung, selbst wenn man einen Fehler von 0,1 Å für die H(6)-Lage in Rechnung stellt, unwahrscheinlich wird. Ein weiterer Kontakt des Sauerstoffatoms besteht zu der Lage C(8); hierauf deutet der Abstand C(8)–O(1') = 3,20 Å hin.

### Die intermolekulare Struktur

Die Struktur von TASO lässt sich im Sinne Kitaigorodskis (1961) als dichte Packung von Molekülen auffassen. In der Elementarzelle liegen vier dimere Moleküleinheiten, die sich mit ihren Schwerpunkten auf die speziellen Punktlagen 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  eines *F*-Gitters verteilen. Die Eigensymmetrie  $\bar{1}$  dieser Punktlagen ist mit der Moleküleigensymmetrie identisch.

Tabelle 6. *Intermolekulare Kontakte*

X–Y < 4·0 Å, X–H < 3·5 Å, H–H < 3·0 Å. (X, Y = C, O, N, S).

Die römischen Ziffern beziehen sich auf folgende Symmetrioperationen:

I	$\frac{1}{2}-x,$	$1-y,$	$\frac{1}{2}+z.$
II	$\frac{1}{2}-x,$	$1-y,$	$-\frac{1}{2}+z.$
III	$\frac{1}{2}-x,$	$\frac{1}{2}+y,$	$z.$
IV	$-\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$-z.$
V	$\frac{1}{2}-x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	$z.$
VI	$x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$\frac{1}{2}+z$
VII	$x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$-\frac{1}{2}+z.$
VIII	$-\frac{1}{2}+x,$	$y,$	$\frac{1}{2}-z.$

Atome an Erster Stelle beziehen sich auf die Ausgangslage  $x, y, z$ . Atome an zweiter Stelle werden mit der Symmetrioperation an 1. Stelle (1. römische Ziffer) transformiert. Für Symmetrioperationen an zweiter Stelle (2. römische Ziffer) kehrt sich die Reihenfolge der Atome um.

C(7)–C(3)	I + II	3,892	H(7)–S(1)	VI + VII	3,405
C(7)–C(4)	I + II	3,726	S(1)–O(1)	VI + VII	3,998
C(7)–C(5)	I + II	3,832	C(1)–O(1)	VI + VII	3,825
H(4)–C(3)	I + II	2,973	C(2)–O(1)	VI + VII	3,441
H(4)–C(4)	I + II	2,665	H(7)–O(1)	VI + VII	3,212
H(4)–C(5)	I + II	2,858	H(8)–O(1)	VI + VII	2,862
H(4)–C(6)	I + II	3,269	C(2)–N(1)	VI + VII	3,717
H(4)–C(7)	I + II	3,489	H(7)–N(1)	VI + VII	2,890
H(4)–C(8)	I + II	3,348	C(2)–C(1)	VI + VII	3,938
H(5)–S(1)	VI	3,254	H(7)–C(1)	VI + VII	3,173
H(5)–H(8)	VI	2,871	C(8)–C(2)	VI + VII	3,873
C(6)–C(2)	III + V	3,729	C(5)–C(4)	VI + VII	3,899
C(7)–C(4)	III + V	3,715	C(6)–C(4)	VI + VII	3,684
C(7)–C(5)	III + V	3,508	C(7)–C(4)	VI + VII	3,708
H(3)–C(2)	III + V	3,12	C(8)–C(4)	VI + VII	3,944
H(4)–C(4)	III + V	3,369	C(6)–C(5)	VI + VII	3,842
H(4)–C(5)	III + V	3,101	C(3)–H(1)	VI + VII	3,208
H(5)–C(5)	III + V	3,334	C(4)–H(1)	VI + VII	3,343
C(7)–H(2)	III + V	3,074	C(5)–H(1)	VI + VII	3,138
C(8)–H(2)	III + V	2,976	C(6)–H(1)	VI + VII	2,816
H(4)–H(2)	III + V	2,935	C(7)–H(1)	VI + VII	2,687
H(5)–H(2)	III + V	2,643	C(8)–H(1)	VI + VII	2,901
H(3)–H(7)	III + V	2,957	C(6)–H(2)	VI + VII	3,233
C(6)–H(9)	III + V	3,093	H(7)–H(6)	VI + VII	2,863
H(3)–H(9)	III + V	2,636	H(5)–H(9)	VI + VII	2,772
C(6)–S(1)	VIII	3,843	C(7)–H(9)	VI + VII	3,410
C(6)–O(1)	VIII	3,531	C(8)–H(9)	VI + VII	3,046
H(3)–S(1)	VIII	3,141	S(1)–C(5)	IV	3,812
H(3)–O(1)	VIII	2,784	O(1)–C(5)	IV	3,867
C(1)–S(1)	VI + VII	3,802	S(1)–H(2)	IV	3,159
C(2)–S(1)	VI + VII	3,848	O(1)–H(2)	IV	2,990

Zwei benachbarte Moleküle lassen sich jeweils zu Schichteinheiten zusammenfassen, so dass die ganze Struktur aus äquivalenten Schichten aufgebaut werden kann. Innerhalb einer Schicht gibt es zu einem Molekül vier Moleküle als nächste Nachbarn, die durch Symmetrieeoperationen der Schicht aus der ursprünglichen Lage  $(x, y, z)$  hervorgehen (Tabelle 5).

Zu den Symmetrieeoperationen in Spalte 2 kommen alle an dem Symmetriezentrum in  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  gespiegelten Operationen. Die Anzahl symmetrisch äquivalenter Kontakte gibt die Spalte 4 wieder; sie stimmt mit der Zähligkeit der entsprechenden Punktuntergruppe überein. Insgesamt ist jedes Molekül von 12 gleichartigen umgeben. Dies Ergebnis stimmt mit dem der Packungstheorie (Kitaigorodski, 1961) überein.

Um die Kontakte einer dimeren Einheit zu den benachbarten Molekülen näher zu bestimmen, wurden alle möglichen intermolekularen Abstände bis 5,0 Å berechnet. Die kürzesten Abstände hiervon, die für einen intermolekularen Kontakt in Frage kommen könnten, zeigt die Tabelle 6.

In den Fig. 1 und 3 sind die Symmetriebeziehungen einer monomeren Moleküleinheit zu acht benachbarten Einheiten eingezeichnet. Die römischen Zahlen haben darin die in Tabelle 6 angegebene Bedeutung. Von diesen monomeren Einheiten gehören (I + VIII) und (IV + V) zu gleichen dimeren Moleküleinheiten, während die restlichen vier verschiedenen dimeren Einheiten angehören. Weitere sechs dimere Einheiten ergeben sich durch Anwendung des Symmetriezentrums. Alle koordinativen Nachbarn stehen durch Gleit- oder Schraubenoperationen mit dem Ausgangsmolekül in Beziehung, jedoch in keinem Fall über einfache Translationen.

Eine besondere Funktion, nicht nur hinsichtlich des intramolekularen, sondern auch des intermolekularen Kontaktes, erfüllt offenbar das Sauerstoffatom. Die kürzesten intermolekularen Abstände zu Sauerstoff sind: C(2)–O(1)VI = 3,44 Å, C(6)–O(1)VIII = 3,53 Å,

H(3)–O(1)VIII = 2,78 Å, während der kürzeste C–C Abstand 3,508 Å [C(7)–C(5)III] und der kürzeste intermolekulare C–H Abstand 2,66<sub>5</sub> Å [H(4)–C(4)VI] betragen. Aus der Tatsache, dass die Abstände in keinem Fall kürzer sind als die Summe der van der Waalsschen Radien, kann geschlossen werden, dass der Zusammenhalt des Molekülgerüsts vornehmlich durch van der Waalssche Kräfte bewirkt wird.

Herrn Prof. Saalfeld (Mineralogisches Institut der Universität Hamburg) danke ich für sein förderndes Interesse. Herrn Prof. Walter (Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg) danke ich für die Anregung dieser Arbeit und für die Überlassung geeigneten Untersuchungsmaterials.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Rechenarbeit danke ich Frl. Stövchase. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Hamburg und des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

#### Literatur

- BROWN, C. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 228.  
 BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 442.  
 BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1948). *Nature, Lond.* **162**, 72.  
 BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 711.  
 BUERGER, J. M. (1959). *Vector Space*. New York: John Wiley.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, A. A. (1962). *A Fortran LSQ Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 CHASTAIN, R. V. (1963). *X-ray Program-System*.  
 COCHRAN, W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 260.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202, 203. Birmingham: Kynoch Press.  
 JARCHOW, O. H. & KÜHN, L. (1968). *Acta Cryst.* **B 24**, 2222.

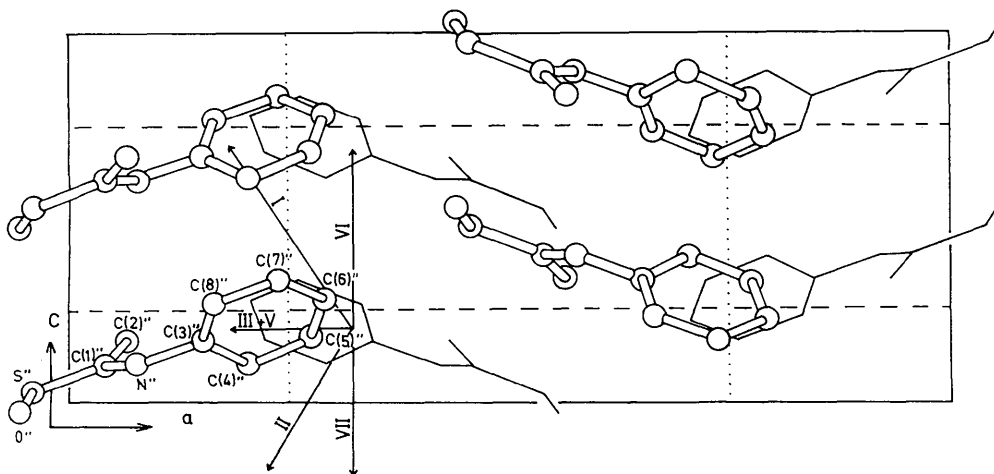


Fig. 3. Projektion der Struktur in Richtung  $b$ .



- KATO, K. (1967). Privatmitteilung. Mineralog.-Petrogr. Inst. Hamburg.
- KETELAAR, J. A. A. (1964). *Chemische Konstitution*. Braunschweig: Verlag Vieweg.
- KITAIGORODSKI, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KRAEFT, U. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 441.
- LAI, T. F. & MARSH, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 885.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemische Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.
- PEDERSEN, B. F. & PEDERSEN, B. (1965). *Tetrahedron Letters*, No. 34, 2295.
- STUART, H. A. (1967). *Molekülstruktur*. S. 95. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag.
- SUBRAMANIAN, E. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 222.
- WALTER, W. & MAERTEN, G. (1963). *Liebigs Ann.* **669**, 66.
- WALTER, W., MAERTEN, G. & ROSE, H. (1966). *Liebigs Ann.* **691**, 25.
- X-ray 63 Program-System (1963). Univs. of Washington and Maryland.

*Acta Cryst.* (1969). B **25**, 275

## The Defect Structure of $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$

BY F. KOCH\* AND J. B. COHEN

*Department of Materials Science, The Technological Institute, Northwestern University, Evanston, Illinois U.S.A.*

(Received 1 February 1968)

The superstructure peaks first reported by Manenc in quenched specimens of  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  have been studied in detail, with a single crystal of  $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$ . These peaks were found to be due to periodically spaced clusters of vacancies, each cluster of neighboring octahedral cation sites being grouped about occupied tetrahedral cation sites. The clusters do not appear to be regions of magnetite. Structure factor calculations, based on a model where each cluster consisted of 13 vacancies and 4 tetrahedral ions, give substantial agreement with the observed intensities. Small displacements towards this cluster are found for the surrounding cations while displacements in the opposite sense are found for anions. The basic cluster persists at temperatures in the one phase field, up to at least  $1150^\circ\text{C}$  and to a value of  $x = 0.082$ , although the long-range periodicity of the clusters is destroyed.

### Introduction

The 'ideal' structure of  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (known in mineral form as wüstite) is that of rocksalt ( $\text{NaCl}$ ), Strukturbericht type *B1* (Wyckoff & Crittenden, 1925). The phase is stable only above about  $570^\circ\text{C}$  and although there are large variations in  $x$ , the stoichiometric composition,  $\text{FeO}$ , apparently does not exist at normal pressures (Darken & Gurry, 1945). The deviation from stoichiometry results from vacancies on cation sites (Jette & Foote, 1933), and some of the tetrahedral sites are occupied by cations (Roth, 1960; Smuts, 1966). Despite this detail, there remains one major question – how the vacancies and tetrahedral ions are arranged. Thermodynamic measurements suggest that this arrangement is not random for certain regions of the one phase field (Humphrey, King & Kelley, 1952; Brynestad & Flood, 1958; Salmon, 1961), as do measurements of conductivity (Bransky & Tannhauser, 1967; Swaroop & Wagner, 1967). Recent measurements of the chemical diffusion coefficient by Hembree & Wagner (1966) indicate that as the deviation from stoichiometry increases, the chemical interdiffusion coefficient decreases, rather than increasing as would be expected if random vacancies were being produced.

Manenc and co-workers in a series of papers (1963*a*, *b*; 1964) have shown that there are weak diffraction peaks from quenched  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  in addition to those expected from a *B1* structure. One set of these peaks (to be referred to as satellite peaks) corresponds to a repeat distance of 100–500 Å and was attributed to a periodic mixture of two phases, differing in vacancy content, initiated during quenching and further developed in subsequent heat treatments. This periodic two-phase structure was directly observed in the electron microscope. A second set of extra peaks (referred to as superstructure peaks here) is present even for  $x \geq 0.08$  when only one phase is observed; these correspond to a cubic unit cell about 2.5 times the dimensions of that for  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  and were attributed to  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  with ordered vacancies.

There are two opposing schools of thought on the type of defect arrangement which might be expected. On the one hand, Bertaut (1953) has shown that the lattice energy of a nonstoichiometric compound such as  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  is greatly reduced, relative to a random structure, by ordering cation vacancies in such a way that their spacing is as great as possible. This provides a basis for understanding why there are ordered vacancies in  $\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{Fe}_{0.875}\text{S})$ . On the other hand, there are a number of reasons for suspecting that the vacancies are clustered together in small regions locally similar to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Since the oxygen ions are approximately in

\* Presently on the Technical Staff of the Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U.S.A.