

TSUCHIYA, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1935–1941.

VEAL, J. T., HATFIELD, W. E. & HODGSON, D. J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 12–20.

WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1967). *Acta Cryst.* 22, 899–906.

WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1968). *Acta Cryst.* B24, 168–174.

Acta Cryst. (1977). B33, 2197–2201

Die Kristallstruktur von Tetramethylammonium-hexaisothiocyanatoferrat(III), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D 3550 Marburg, Deutschland (BRD) und Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Kostarika*

(Eingegangen am 25. November 1976; angenommen am 10. Januar 1977)

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$; the lattice parameters are $a = 24.95$, $b = 9.30$, $c = 34.43$ Å and $\beta = 125.22^\circ$; $Z = 8$. With X-ray diffraction data collected on a four-circle diffractometer, the crystal structure was solved with the combined information of a three-dimensional Patterson synthesis and of structure factor signs determined by the 'direct' method; light atoms, including 20 H atoms, were found by difference Fourier syntheses. Refinement by the method of least squares led to an agreement index of $R = 8.0\%$ for the 1265 observed reflexions. In the structure, two crystallographically independent $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ions are present; they differ in their geometry, having point symmetry 1 and 2, respectively. All the NCS groups are bonded to Fe *via* their N atoms, with Fe–N–C bond angles between 145 and 179° . Of the three crystallographically independent $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ions, one is either disordered or rotates in the crystal.

Nach Fung & Drickamer (1969) soll das $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ion bei Normalbedingungen als Thiocyanato-Komplex mit Fe–S-Bindungen vorliegen, welcher sich unter Druck irreversibel zum Isothiocyanatoferrat(III) umlagert. Die druckabhängige Isomerisierung konnte von Hellner, Ahsbahs, Dehnicke & Dehnicke (1974) nicht bestätigt werden, und schwingungsspektroskopische Befunde sprechen dafür, dass der Komplex nur als Isothiocyanatoferrat mit Fe–N-Bindungen existiert (Bailey, Kozak, Michelsen & Mills, 1971; Clark & Goodwin, 1970; Forster & Goodgame, 1965). Um eine sichere Aussage über die Struktur bei Normaldruck zu erhalten, wurde die vorliegende Strukturbestimmung durchgeführt.

Messmethodik und Kristalldaten

Einkristalle von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ wurden nach der Methode von Forster & Goodgame (1965) erhalten. Ein Exemplar davon, das etwa $0,135 \times 0,17 \times 0,23$ mm gross war, diente für alle Messungen.

Zur Ermittlung der Elementarzelle und Raumgruppe wurden zunächst mehrere Präzessions-

diagramme angefertigt. Die Berechnung genauerer Gitterkonstanten erfolgte dann mit den Werten der Beugungswinkel von 15 ausgewählten Reflexen, die am Einkristalldiffraktometer mit $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung vermessen wurden. Die erhaltenen Werte sind nachstehend mit einigen weiteren Angaben aufgeführt.

Gitterkonstanten: $a = 24,95 \pm 0,05$; $b = 9,30 \pm 0,03$; $c = 34,43 \pm 0,06$ Å; $\beta = 125,22 \pm 0,06^\circ$; $V = 6567$ Å³. Ausgelöschte Reflexe: hkl wenn $h + k = 2n + 1$; $h0l$ wenn $l = 2n + 1$. Raumgruppe: $C2/c$ (Nr. 15) (die nach den Auslöschungen ebenfalls mögliche Raumgruppe Cc konnte später ausgeschlossen werden). Formeleinheiten pro Elementarzelle: $Z = 8$ (aus der Volumenbeanspruchung der Atome abgeschätzt). Berechnete Dichte: $1,28$ g cm⁻³. $F(000) = 2632$.

Die Interferenzintensitäten wurden bei Zimmertemperatur an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (Kappa-Geometrie) mit monochromatischer $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung gemessen (50 kV, 20 mA; Graphit-Monochromator; $\omega - \frac{1}{3}\theta$ -scan). Von symmetrieäquivalenten Reflexen wurde jeweils nur einer gemessen, und zwar alle theoretisch möglichen im Messbereich bis $\theta = 14,2^\circ$, von $\theta = 14,2$ bis 24° jedoch nur, nachdem eine schnelle Vorausmessung eine nennenswerte Intensität erwarten liess. Bei schwachen Reflexen wurde die Messzeit auf

* Gegenwärtige Anschrift.

90 s begrenzt, bei allen anderen wurde sie so bemessen, dass jeweils etwa 10 000 Impulse registriert wurden. Nach der Lorentz- und Polarisationsfaktorrekorrur erfolgte eine Absorptionskorrektur (Busing & Levy, 1957) mit $4 \times 4 \times 5$ Integrationsstützpunkten bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$ (Cromer & Liberman, 1970). 75 der 1340 gemessenen kristallographisch unabhängigen Reflexe mit $F_o < \sigma(F_o)$ wurden als unbeobachtet behandelt ($F_o = 0$).

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Nachdem eine dreidimensionale Patterson-Synthese zunächst nicht interpretierbar war, wurden die Vorzeichen von 128 normalisierten Strukturformfaktoren mit $E \geq 1,30$ nach der 'direkten' Methode durch symbolische Addition bestimmt. Allen anfangs eingeführten Symbolen konnten im Laufe des Verfahrens eindeutige Vorzeichen zugewiesen werden. Es fiel dabei auf, dass die Zahl der positiven Vorzeichen bedeutend grösser war als die der negativen; dies wies darauf hin, dass sich ein Fe-Atom im Koordinatenursprung befinden muss und deshalb in der Patterson-Synthese nicht auffindbar ist. Mit dieser Kenntnis konnte nun die Lage aller Fe- und S-Atome aus der Patterson-Synthese herausgelesen werden, in Übereinstimmung mit der sonst schlecht aufgelösten E-Fourier-Synthese. Eine dreidimensionale Fourier-Synthese zeigte dann die Lage der C- und N-Atome der Thiocyanatgruppen und von einem der $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ionen auf (Kation I). Nach Einbeziehung dieser Atome konnte in einer weiteren Fourier-Synthese das zweite $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ion lokalisiert werden, wenn auch nur mit breiten und mässig aufgelösten Maxima (Kation II). Vom dritten Kation war nur das N-Atom eindeutig auffindbar; statt der C-Atome war nur eine 'verschmierte', ungleichmässige Elektronendichteverteilung auszumachen, die aber immerhin vier etwas deutlichere Maxima neben weiteren undeutlichen Maxima aufwies. An diesem Sachverhalt änderten auch alle weiteren Rechnungen nichts. Weil die vier deutlicheren Maxima ungefähr ein Tetraeder um das N-Atom bildeten, wurden ihre Koordinaten für die C-Atome von Kation III eingesetzt.

Die ermittelten Atomkoordinaten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit Gewichten w , die aus der Zählstatistik der Messwerte berechnet wurden (Stout & Jensen, 1968). Für die Atomformfaktoren dienten Werte nach Cromer & Mann (1968). Anfangs wurde die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren nur mit 600 Reflexen niedriger Beugungswinkel durchgeführt. Dann wurden für Fe und S individuelle anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und die Verfeinerung mit dem vollständigen Datensatz fortgeführt. Als nach mehreren Verfeinerungszyklen der Übereinstimmungsindex $R =$

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$

Die B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ für Fe und S wurden aus den Parametern der anisotropen Temperaturfaktoren (siehe Fussnote S.2199) berechnet (Hamilton, 1959). Kation III ist fehlgeordnet oder rotiert im Kristall, die angegebenen Koordinaten der C-Atome entsprechen nur einem Ort grösserer Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome von Kation I und II befinden sich im Abstand von 1,0 Å zu den C-Atomen, wobei eine Konformation auf Lücke vorliegt (vier H-Positionen von Kation II angenommen) (siehe Fussnote S.2199). Die Standardabweichungen stehen in Klammern und beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

	x	y	z	B
Anion I (Schwerpunkt in 0,0,0; Punktsymmetrie $\bar{1}$)				
Fe(1)	0	0	0	3,9 Å ²
N(1)	0,0858 (7)	0,057 (2)	0,0093 (5)	5,9 (3)
C(1)	0,1321 (8)	0,091 (2)	0,0140 (6)	5,3 (4)
S(1)	0,2004 (3)	0,1424 (7)	0,0209 (2)	9,6
N(2)	0,0007 (6)	0,194 (2)	0,0290 (4)	4,6 (3)
C(2)	0,0059 (8)	0,310 (2)	0,0424 (5)	4,4 (3)
S(2)	0,0144 (3)	0,4705 (5)	0,0618 (2)	6,2
N(3)	0,0519 (6)	-0,093 (1)	0,0658 (5)	4,7 (3)
C(3)	0,0853 (8)	-0,141 (2)	0,1018 (6)	4,7 (4)
S(3)	0,1329 (3)	-0,2151 (6)	0,1552 (2)	7,5
Anion II (Schwerpunkt in 0;0,2235 $\frac{1}{4}$; Punktsymmetrie 2)				
Fe(2)	0	0,2235 (4)	0,25	4,2
N(4)	0,0405 (6)	0,222 (1)	0,3207 (5)	5,1 (3)
C(4)	0,0667 (8)	0,214 (2)	0,3613 (6)	4,2 (3)
S(4)	0,1019 (3)	0,1974 (7)	0,4169 (2)	9,2
N(5)	0,0654 (7)	0,066 (2)	0,2607 (5)	5,9 (3)
C(5)	0,1013 (8)	-0,026 (2)	0,2683 (6)	4,4 (3)
S(5)	0,1500 (3)	-0,1517 (6)	0,2793 (2)	7,6
N(6)	0,0672 (7)	0,376 (2)	0,2623 (5)	5,4 (3)
C(6)	0,1207 (9)	0,407 (2)	0,2846 (6)	5,0 (4)
S(6)	0,1964 (3)	0,4533 (7)	0,3145 (2)	8,9
Kation I				
N(7)	0,1569 (7)	0,238 (2)	0,1827 (5)	4,7 (4)
C(7)	0,1654 (8)	0,198 (2)	0,1447 (6)	4,6 (5)
C(8)	0,1659 (9)	0,399 (2)	0,1894 (7)	6,1 (5)
C(9)	0,0904 (9)	0,195 (2)	0,1686 (6)	4,7 (5)
C(10)	0,2101 (9)	0,169 (2)	0,2285 (7)	5,6 (5)
Kation II				
N(8)	0,2091 (10)	0,615 (2)	0,0638 (7)	7,5 (5)
C(11)	0,2183 (14)	0,555 (3)	0,0278 (11)	14,7 (10)
C(12)	0,2692 (15)	0,583 (3)	0,1128 (11)	13,9 (9)
C(13)	0,2002 (15)	0,764 (4)	0,0602 (11)	16,1 (11)
C(14)	0,1562 (16)	0,550 (4)	0,0611 (11)	17,0 (11)
Kation III				
N(9)	-0,0621 (10)	0,697 (2)	0,1376 (7)	9,6 (5)
C(15)	-0,126 (2)	0,650 (5)	0,117 (2)	~17
C(16)	-0,053 (2)	0,710 (5)	0,103 (2)	~18
C(17)	-0,012 (2)	0,616 (4)	0,177 (1)	~20
C(18)	-0,054 (2)	0,829 (5)	0,157 (2)	~22

($\sum |F_o| - |F_c|$)/ $\sum |F_o|$ auf 12,7% gefallen war, liess eine Differenz-Fourier-Synthese die Lage aller Wasserstoffatome von Kation I und von einem Teil derer von Kation II erkennen. Die Positionen der fehlenden vier

Tabelle 2. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)*

Die Standardabweichungen liegen für Fe–N und C–S bei 0,02 Å; C–N (Anionen und Kation I) 0,03 Å; C–N (Kation II) 0,04 Å; N–Fe–N 0,6°; Fe–N–C 1 bis 2°; N–C–S und C–N–C (Kation II) 2°; C–N–C (Kation I) 1°. Die Werte für Kation III sind nur grobe Richtzahlen.

Anion I (Punktsymmetrie $\bar{1}$)

Fe(1)–N(1)	2,04	N(1)–Fe(1)–N(2)	88,8
Fe(1)–N(2)	2,06	N(1)–Fe(1)–N(3)	89,9
Fe(1)–N(3)	2,04	N(2)–Fe(1)–N(3)	90,6
N(1)–C(1)	1,12	Fe(1)–N(1)–C(1)	178,8
N(2)–C(2)	1,15	Fe(1)–N(2)–C(2)	169,8
N(3)–C(3)	1,11	Fe(1)–N(3)–C(3)	173,8
C(1)–S(1)	1,65	N(1)–C(1)–S(1)	179
C(2)–S(2)	1,60	N(2)–C(2)–S(2)	179
C(3)–S(3)	1,66	N(3)–C(3)–S(3)	178

Anion II (Punktsymmetrie 2)

Fe(2)–N(4)	2,03	N(4)–Fe(2)–N(5)	89,2
Fe(2)–N(5)	2,06	N(4)–Fe(2)–N(6)	88,6
Fe(2)–N(6)	2,05	N(4)–Fe(2)–N(4')	179,2
		N(4)–Fe(2)–N(5')	90,3
		N(4)–Fe(2)–N(6')	92,0
		N(5)–Fe(2)–N(6)	89,1
		N(5)–Fe(2)–N(5')	89,5
		N(5)–Fe(2)–N(6')	178,4
		N(6)–Fe(2)–N(6')	92,3
N(4)–C(4)	1,15	Fe(2)–N(4)–C(4)	175,5
N(5)–C(5)	1,15	Fe(2)–N(5)–C(5)	176,6
N(6)–C(6)	1,13	Fe(2)–N(6)–C(6)	145,5
C(4)–S(4)	1,59	N(4)–C(4)–S(4)	
C(5)–S(5)	1,57	N(5)–C(5)–S(5)	179
C(6)–S(6)	1,60	N(6)–C(6)–S(6)	178

Kation I

N(7)–C(7)	1,49	C(7)–N(7)–C(8)	108
N(7)–C(8)	1,51	C(7)–N(7)–C(9)	110
N(7)–C(9)	1,49	C(7)–N(7)–C(10)	109
N(7)–C(10)	1,50	C(8)–N(7)–C(9)	111
		C(8)–N(7)–C(10)	107
		C(9)–N(7)–C(10)	112

Kation II

N(8)–C(11)	1,50	C(11)–N(8)–C(12)	109
N(8)–C(12)	1,50	C(11)–N(8)–C(13)	113
N(8)–C(13)	1,40	C(11)–N(8)–C(14)	112
N(8)–C(14)	1,32	C(12)–N(8)–C(13)	107
		C(12)–N(8)–C(14)	103
		C(13)–N(8)–C(14)	109

Kation III

N(9)–C(15)	1,40	C–N–C	103 bis 115
N(9)–C(16)	1,35		
N(9)–C(17)	1,41		
N(9)–C(18)	1,35		

H-Atome von Kation II wurden nach stereochemischen Überlegungen angenommen. Die H-Atome von Kation III wurden nicht berücksichtigt. In den abschliessenden Verfeinerungszyklen zeigten die verwendeten Parameter der C-Atome von Kation III ein schlechtes Konvergenzverhalten; bei ihnen wurde, im Gegensatz zu allen anderen Parametern, kein Wert

darauf gelegt, das die Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen wurden. Die Parameter der H-Atome wurden nicht verfeinert. Der schliesslich erreichte *R*-Wert beträgt 8,0% für die 1265 beobachteten Reflexe und 8,7% bei Einschluss der 75 unbeobachteten Reflexe. Es wurde noch eine Reihe von Versuchen unternommen, die Atome von Kation III besser zu erfassen, indem die C-Atome auf acht Positionen mit partieller Besetzung verteilt wurden. Zwar konnte dadurch der *R*-Wert auf 7,3% verbessert werden, dies wurde aber mit einem Mehr von 20 Parametern bei weiterhin schlechtem Konvergenzverhalten erkauft und führte auf kein strukturemisch sinnvolles Modell. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 1, die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel in Tabelle 2 zusammengestellt.*

Die Rechnungen wurden an der Telefunken TR 4 des Rechenzentrums der Universität Marburg, an der IBM 360/40 des Centro de Informática der Universität von Kostarika und mit einem programmierbaren Taschenrechner Hewlett-Packard Modell 55 durchgeführt. Dazu dienten eigene Programme sowie die Programme von Duisenberg (1966) und Busing, Martin & Levy (1962).

Diskussion

Im kristallinen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ liegen drei kristallographisch unabhängige Tetramethylammonium-Ionen vor sowie zwei unterschiedliche $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ionen auf kristallographisch ungleichen Positionen. Während die Kationen keine kristallographisch bedingte Symmetrie besitzen, nehmen die Anionen spezielle Lagen ein. Das eine ist zentrosymmetrisch, sein Fe-Atom liegt im Koordinatenursprung; das andere hat die Punktsymmetrie 2, sein Fe-Atom liegt auf der zweizähligen Achse in $0, y, \frac{1}{4}$. Fig. 1 zeigt die Anordnung der Ionen.

Der Regel entsprechend, dass Elemente der ersten Übergangsperiode Isothiocyanatokomplexe bilden, und im Einklang mit schwingungsspektroskopischen Befunden (Bailey, Kozak, Michelsen & Mills, 1971; Clark & Goodwin, 1970; Forster & Goodgame, 1965), sind im $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ion die NCS-Gruppen mit ihrem N-Atom an das Eisen gebunden. Die sechs N-Atome um jedes der Fe-Atome bilden im Bereich der Fehlergrenzen genau ein Oktaeder, nicht jedoch die übrigen Ligandenatome, weil am Stickstoff unterschiedliche und verschieden orientierte Bindungswinkel vorliegen. Die Fe–N–C-Bindungswinkel betragen 170, 174 und

* Die Liste der Strukturparameter, die Koordinaten der Wasserstoffatome sowie die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von Fe und S sind bei der British Library Lending Division hinterlegt (Supplementary Publication No. SUP 32433: 6 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

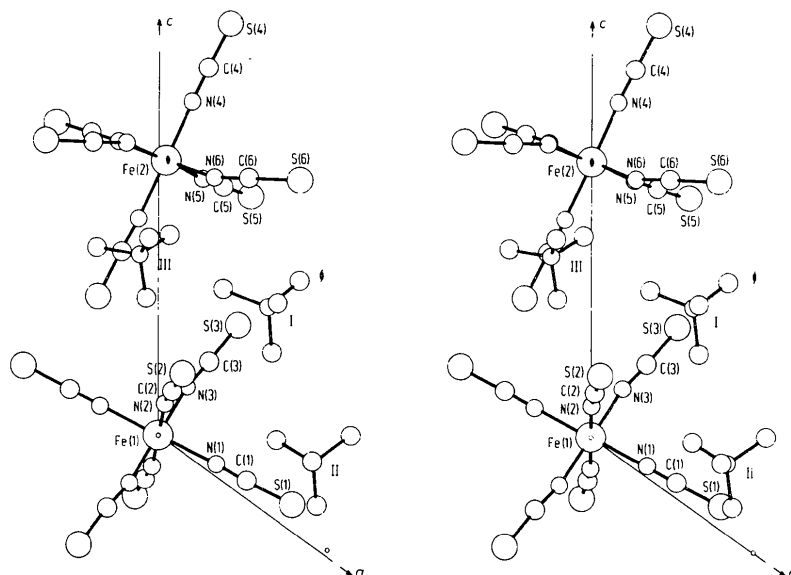


Fig. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $[N(CH_3)_4]_3[Fe(NCS)_6]$ in stereoskopischer Darstellung. Die rechte Bildhälfte stellt gleichzeitig eine Projektion auf die ac -Ebene dar. Kation III ist fehlgeordnet oder rotiert, die gezeigte Lage gibt nur eine Orientierung grösserer Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

179° im Anion I und 146 , 176 und 177° im Anion II. Dass die Mehrzahl der Winkel in der Nähe von 180° liegt, bestätigt die Deutung der Schwingungsspektren von Clark & Goodwin (1970) und wird auch sonst häufig bei Isothiocyanatokomplexen gefunden; gewöhnlich liegen die $M-N-C$ -Winkel zwischen 160 und 180° (Beck & Fehlhammer, 1972). Die beträchtliche Abweichung von der Linearität bei zwei Winkeln im Anion II [$Fe(2)-N(6)-C(6)$ 146°] ist dagegen ungewöhnlich. Es scheint so zu sein, dass der $Fe-N-C$ -Bindungswinkel einer Deformation nur wenig Widerstand entgegensetzt und sich den Packungsmöglichkeiten im Kristall anpasst. Im speziellen Fall der Gruppe $Fe(2)-N(6)-C(6)-S(6)$ macht vor allem der Platzbedarf von Kation I die Deformation nötig; wäre die Gruppe gestreckt, läge $S(6)$ weniger als 3 \AA von $C(8)$, $C(9)$ und $C(10)$ entfernt. Die $N-C-S$ -Gruppen sind innerhalb der Fehlergrenzen linear. Die Bindungsabstände von im Mittel $1,13 \text{ \AA}$ für $N-C$ und $1,61 \text{ \AA}$ für $C-S$ entsprechen $N\equiv C$ -Dreifach- und $C-S$ -Einfachbindungen und stehen im Einklang mit den Werten, die auch sonst für Thiocyanate gefunden werden, unabhängig davon, ob die Bindung über das S- oder N-Atom oder (als NCS -Brücke) über beide erfolgt (Beck & Fehlhammer, 1972).

Die drei Tetramethylammonium-Ionen weisen bei Zimmertemperatur unterschiedlich starke thermische Schwingungen auf. Bei den Atomen von Kation I liegen die isotropen Temperaturfaktoren $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ in der üblichen Grössenordnung mit Werten zwischen $B = 4,7$ und $6,1 \text{ \AA}^2$, welches für die Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat $0,24$ bis $0,28 \text{ \AA}$ ergibt. Bei

diesem Kation werden $N-C$ -Abstände um $1,50 \text{ \AA}$ bei tetraedrischer Geometrie gefunden. Bei Kation II liegen die Temperaturfaktoren für die C-Atome mit Werten von $B = 13,9$ bis $17,0 \text{ \AA}^2$ erheblich höher; da das N-Atom mit $B = 7,5 \text{ \AA}^2$ weniger stark schwingt, muss man annehmen, dass dieses Kation vor allem starke Librationsschwingungen ausführt. Zieht man den Wert der Wurzel des mittleren Amplitudenquadrats des N-Atoms ($0,31 \text{ \AA}$) von den entsprechenden Werten der C-Atome ab (unter Annahme, dass dies dem Translationsschwingungsanteil entspricht), so bleiben im Mittel $0,13 \text{ \AA}$ als Wert für die Librationsamplitude der C-Atome; im Winkelmaß entspricht dies $5,2^\circ$. Nach den Fourier-Synthesen und dem Verhalten der Parameter bei der Verfeinerung zu schliessen, ist Kation III stark fehlgeordnet oder es rotiert als ganzes im Kristall. Dabei scheint es allerdings eine Orientierung von etwas höherer Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu geben. Die Methylgruppen im Kation I haben eine Konformation auf Lücke und, soweit ihre H-Atome in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden wurden, auch diejenigen von Kation II. Da in der Fourier-Synthese alle H-Atome von Kation I als klare Maxima in Erscheinung traten, liegt hier offenbar keine nennenswerte Rotation der Methylgruppen um die $N-C$ -Bindung vor.

Die Packung der Ionen im Kristall ist so, dass jedes Kation mit vier Anionen, jedes Anion mit zwölf Kationen in Berührung steht ($C \cdots S$ -Abstände $3,63 \text{ \AA}$ und darüber, meist um $3,8 \text{ \AA}$). Ausserdem gibt es einige $S \cdots S$ -Kontakte zwischen den Anionen, meist um $4,05 \text{ \AA}$.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Literatur

- BAILEY, R. A., KOZAK, S. L., MICHELSEN, T. W. & MILLS, W. N. (1971). *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407–445.
- BECK, W. & FEHLHAMMER, W. P. (1972). *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. 1*, **2**, 253–300. Dort weitere Literaturangaben.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CLARK, R. J. H. & GOODWIN, A. D. J. (1970). *Spectrochim. Acta*. **A26**, 323–330.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DUISENBERG, A. (1966). Algol-Programm zur Absorptionskorrektur. Laboratorium voor Kristalchemie der Rijks-univ., Utrecht.
- FORSTER, D. & GOODGAME, D. M. L. (1965). *J. Chem. Soc. S.* 268–274. *Inorg. Chem.* **4**, 715–718.
- FUNG, S. C. & DRICKAMER, H. G. (1969). *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **62**, 38–43.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HELLNER, E., AHSBAHS, H., DEHNICKE, G. & DEHNICKE, K. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 502–503.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, S. 454–458. London: Macmillan.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2201–2212

Structure Cristalline de la Phase Ferroélectrique du Niobate de Plomb PbNb_2O_6 . Déplacements des Atomes Métalliques et Interprétation de la Surstructure

PAR PH. LABBÉ, M. FREY,* B. RAVEAU ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide LA 251, UER des Sciences, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 27 octobre 1976, accepté le 10 janvier 1977)

The ferroelectric phase of PbNb_2O_6 crystallizes in the orthorhombic system. The subcell, space group $Cm2m$, has $a = 17.646$ (5), $b = 17.943$ (5), $c = 3.873$ (1) Å, and the true cell, space group $Bb2_1m$, has $a' = 2a$, $b' = b$, and $c' = 2c$ with $Z = 40$. X-ray data were collected on an automatic four-circle diffractometer with $\text{Mo } K\alpha$ radiation. Full-matrix least-squares refinements, with anisotropic thermal parameters, yield a conventional R value of 0.062 for the true structure (763 reflexions), and an R of 0.057 for the average structure (353 reflexions). Superstructure features have been determined by means of a partial Patterson function, leading (for Pb atoms) to an ordering arrangement in the pentagonal tunnels (A_2 sites) and to a statistical occupation in all the tetragonal tunnels (A_1 sites). The shortest Pb–O distances are found in the pentagonal tunnels. Corresponding Pb site geometry is probably related to the lone pair of Pb^{2+} . With respect to the O framework, all the metal atoms are displaced parallel to the [010] direction of the ferroelectric axis; the average Nb shift is 0.18 Å and the greatest Pb shift is 0.61 Å. A comparison of lead niobate with two similar tungsten bronze-type structures and two perovskite-type structures shows the special behaviour of the Pb atoms in PbNb_2O_6 .

Introduction

Parmi les composés ferroélectriques, les oxydes ternaires de type bronze de tungstène (Magnéli, 1949), et tout particulièrement les niobates des ions bivalents ont

suscité ces dernières années un intérêt croissant en raison de leurs champs d'applications.

La structure de ces phases de formulation $A_n\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ avec $n \leq 6$ peut être brièvement décrite comme une ossature d'octaèdres NbO_6 joints par les sommets et délimitant des tunnels de sections carrée et pentagonale où sont insérés des ions A de grande taille. La symétrie de cet ensemble est soit quadratique, soit orthorhombique. Lors de la transition de l'état paraélectrique

* Adresse actuelle: Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cédex 04, France.