

Acta Cryst. (1962). **15**, 913

Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 , einer dritten Phase im System Zinn-Schwefel. Von D. MOOTZ und R. KUNZMANN, *Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig, Germany.*

(Eingegangen am 5. März 1962)

Entsprechend Angaben von Wolynski & Ssewrjukow (1955) gelang es, durch vorsichtigen thermischen Abbau von SnS_2 eine schwarz — gepulvert tiefbraun — gefärbte Phase der Zusammensetzung Sn_2S_3 mit eigenem Debye-Scherrer-Diagramm zu erhalten.

Versuche einer rhombischen Indizierung mit dem analytischen Verfahren von Lipson (1949) versprachen Erfolg, brauchten aber nicht fortgesetzt zu werden, da es gelang, durch Erhitzen eines Gemisches von SnS_2 und SnS — desgleichen auch von SnS_2 und Sn , SnS und S sowie Sn und S — in stöchiometrischen Mengen in abgeschmolzenen Quarzampullen die Phase Sn_2S_3 in Form von für Röntgenaufnahmen brauchbaren nadelförmigen Einkristallen zu gewinnen. Die Nadelachse liegt parallel zu [001], senkrecht zu [010] besteht gute Spaltbarkeit.

Mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung in grosser Zahl angefertigte Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen ergaben rhombische Symmetrie und die Gitterkonstanten

$$a = 8,864, \quad b = 14,020 \quad \text{und} \quad c = 3,747 \text{ \AA}.$$

Die von uns zu $d = 4,87 \text{ g.cm.}^{-3}$ bestimmte Dichte führt zu vier (4,10) Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beobachteten Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppen $D_{2h}^6\text{-Pnam}$ und $C_{2v}^9\text{-Pna}2_1$. Weissenbergaufnahmen um [001] lassen für $hk0$ die gleiche Intensitätsverteilung erkennen wie für $hk2$.

Alle diese Tatsachen machen das Vorliegen des Strukturtyps $E2_4$ wahrscheinlich. In diesem Typ kristallisieren die Substanzen NH_4CdCl_3 , KCdCl_3 und RbCdCl_3 mit der Raumgruppe $D_{2h}^6\text{-Pnam}$ (Brasseur & Pauling, 1938; MacGillavry, Nijveld, Dierdorp & Karsten, 1939; Brandenberger, 1947). Zum Beispiel hat die Ammoniumverbindung die Gitterkonstanten

$$a = 8,96, \quad b = 14,87 \quad \text{und} \quad c = 3,97 \text{ \AA}.$$

Auffallende Unterschiede im Gange der ($hk0$)-Intensitäten

zwischen Sn_2S_3 und NH_4CdCl_3 liessen sich bei Annahme gleicher Atomlagen durch die verschiedenen Atomformfaktoren, also im wesentlichen durch den Ersatz von NH_4 durch Sn , erklären.

Der Typ $E2_4$ erfordert aus strukturellen Gründen eine Formulierung des Sn_2S_3 als $\text{Sn}^{\text{II}}[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3]$, Zinn (II)-thiostannat (IV), was auch vom chemischen Standpunkt aus wahrscheinlich ist. Interessant ist, dass auch die Komponenten der komplexen Verbindungen, die Alkalihalogenide und SnS einerseits und CdCl_2 und SnS_2 andererseits jeweils untereinander verwandte Strukturtypen ausbilden.

Sn_2S_3 besitzt dieselbe Raumgruppe wie SnS (Hofmann, 1935), und auch die Gitterkonstanten beider Phasen sind bis auf eine ungefähre Verdoppelung in einer Richtung ähnlich. Die Symmetrieeigenschaften der Achsen folgen aber dieser Analogie nicht, sondern sind umgruppiert ($Pmcn$ für SnS mit $a = 3,98$, $b = 4,33$ und $c = 11,18 \text{ \AA}$).

Zur Sicherung des für Sn_2S_3 vorgeschlagenen Strukturtyps ist eine Atomlagenbestimmung mit Fouriersynthesen vorgesehen. Ein orientierender Versuch, mit der gleichen präparativen Technik das von Spandau & Klanberg (1958) erwähnte Ge_2S_3 kristallin darzustellen, brachte noch keinen Erfolg.

References

- BRANDENBERGER, E. (1947). *Experientia*, **3**, 149.
 BRASSEUR, H. & PAULING, L. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2886.
 HOFMANN, W. (1935). *Z. Kristallogr. A*, **92**, 161.
 LIPSON, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 43.
 MACGILLAVRY, C. H., NIJVELD, H., DIERDORP, S. & KARSTEN, J. (1939). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 193.
 SPANDAU, H. & KLANBERG, F. (1958). *Z. anorg. Chem.* **295**, 291.
 WOLYNSKI, I. S. & SSEWRJUKOW, N. N. (1955). *Zhur. obsch. Khim.* **25**, 2380.

Acta Cryst. (1962). **15**, 913

The crystal and molecular structure of α -thiophenic acid; a refinement at -170°C . By P. HUDSON and J. H. ROBERTSON, *Department of Inorganic and Structural Chemistry, The University, Leeds 2*

(Received 20 February 1962 and in revised form 3 May 1962)

The crystal structure of thiophene-2-carboxylic acid, or α -thiophenic acid, has been studied by Care (1952), determined by Nardelli, Fava & Armellini (1958) and refined by Nardelli, Fava & Giraldo (1962). As part of a study of heterocyclic five-membered-ring carboxylic acids, we have collected new data and confirmed the structure of Nardelli *et al.*

Whereas Care measured only (010) and (100) projections, failing to solve the (100) projection correctly, Nardelli *et al.* recorded data for the b axis layer lines 0 to 4, solving the structure by comparison with the isostructural α -selenophenic acid. We have collected hkl

data about a and b axes at a temperature of -170°C . and refined the structure by least-squares techniques, using anisotropic temperature factors, corrections being applied for molecular vibration. At the low temperature the cell dimensions are

$$a = 5.665, \quad b = 5.018, \quad c = 19.551 \text{ \AA}, \\ \pm 0.005 \text{ \AA}; \quad \beta = 98.2^\circ.$$

The space group is $P2_1/c$. The axial lengths are all systematically less than those reported by Nardelli *et al.* for room temperature, although only the change in c