

- GRAY, F. W. & DAKERS, J. (1931). *Phil. Mag.* **11**, 81.
 HACH, R. J. & RUNDLE, R. E. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4321.
 HARTSHORNE, N. H. & STUART, A. (1960). *Crystals and the Polarizing Microscope*. London: Arnold. 3rd ed.
 JAMES, W. J., HACH, R. J., FRENCH, D. & RUNDLE, R. E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 814.
 JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 277.
 PALAY, S. L. (1956). *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **2**, Supp., 193.
 PASCAL, P. (1943). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **217**, 657.
 SHENKO, M. E. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 281.
 SÖRUM, H. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 345.
 TAKEUCHI, Y. & SAITO, Y. (1957). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 319.
 TREW, V. C. G. (1941). *Trans. Faraday Soc.* **37**, 476.
 WASASTJERNA, J. A. (1922). *Z. Phys. Chem.* **101**, 193.
 WILSON, I. B. (1955). *The Physical Chemistry of Enzymes*, p. 120. Publ. No. 20, Faraday Soc.
 ZAIMIS, E. J. (1950). *Brit. J. Pharm.* **5**, 424.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1963). **16**, 152

Refinement of the structure of tetrathiazylfluoride (NSF)₄. By G. A. WIEGERS and AAFJE VOS, *Laboratorium voor Structuurchemie, Rijksuniversiteit, Groningen, The Netherlands*

(Received 11 October 1962)

Several phosphonitrilic molecules containing (PN)₃ or (PN)₄ rings have been studied by X-ray diffraction recently: (PNCl₂)₃ (Wilson & Carrol, 1960), (PNF₂)₄ (McGeachin & Tromans, 1961), [PN(NMe₂)₂]₄ (Bullen, 1962), (PNMe₂)₄ (Dougill, 1961) and (PNCl₂)₄ (Hazekamp, Migchelsen & Vos, 1962). In each of these molecules the P-N bonds in the ring have equal lengths. During our two-dimensional structure determination of the analogous compound (NSF)₄, the molecules of which have symmetry $\bar{4}$, the N-S bond lengths were found to alternate; values of 1.55 and 1.65 Å with e.s.d. 0.02 Å were observed (Wiegiers & Vos, 1961).

As the difference in length was only just significant, we decided to determine the bond lengths more accurately from difference Fourier syntheses. The reflections *hk0*, *hk1*, *hk2* and *hk3* were used. The intensity measurements and the methods used in the refinement of the structure are as described in our paper on the two-dimensional work. The temperature factors of the atoms were assumed to be isotropic. The scaling factors for the reflections from different *l* levels, which had been recorded on different photographs, were obtained by comparing observed and calculated structure factors.

Table 1. *Final coordinates*

Two-dimensional refinement				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	σ
S	0.0258	0.2073	0.0868	0.005 Å
N	0.1258	0.1173	-0.1660	0.02
F	0.3281	0.0165	0.1781	0.02
Three-dimensional refinement				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	σ
S	0.0257	0.2078	0.0871	0.002 Å
N	0.1265	0.1160	-0.1659	0.009
F	0.3263	0.0162	0.1711	0.006

At the end of the refinement the reliability index *R* for the observed reflections except 220 which showed strong extinction, was 5.6%. The standard deviations in the coordinates, obtained by applying Cruickshank's formula (Cruickshank, 1949) are 0.002, 0.009 and 0.006 Å for S, N and F respectively. The final coordinates are listed in Table 1. The temperature factor parameters for S, N and F are 2.55, 3.31 and 3.47 Å² respectively.

Table 2. *Bond lengths and valence angles from the two dimensional (a) and three dimensional (b) refinement*

	<i>a</i>		<i>b</i>	
	Å	s.d.	Å	s.d.
N-S	1.65	0.02	1.660	0.01
N=S	1.55	0.02	1.540	0.01
S-F	1.64	0.02	1.602	0.006
S-N-S	123°	1.3°	123.9°	0.6°
N-S-N	112	1.3	111.7	0.6
F-S-N	91	1.0	91.5	0.4
F-S=N	106	1.0	106.2	0.4

The bond lengths and valence angles are compared with those from the two-dimensional refinement in Table 2. The table shows that the length of the S-F bond has changed considerably (-0.04 Å). The N-S bond lengths which changed only little, are now significantly different.

The Fourier syntheses and structure factors were calculated on the computer ZEBRA with programs devised by Dr D. W. Smits. We wish to thank Mr H. Schurer for operating ZEBRA. The Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (ZWO) supported this work indirectly.

References

- BULLEN, G. J. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 3193.

CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 DOUGILL, M. W. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5471.
 HAZEKAMP, R., MICHELSEN, T. & VOS, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 539.

MCGEACHIN, H. MCD. & TROMANS, F. R. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 4777.
 WIEGERS, G. A. & VOS, A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 562.
 WILSON, A. & CARROL, D. F. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 2548.

Acta Cryst. (1963). **16**, 153

Kristallstruktur von ZnSnAs₂. Von H. PFISTER, *Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland*

(Eingegangen am 24. Juli 1962)

Über die Struktur von ZnSnAs₂ ist bereits von Folberth & Pfister (1960) berichtet worden. Neuerdings haben wir an weiteren Proben Röntgenuntersuchungen durchgeführt, die auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt wurden. Dabei zeigte sich, dass bei etwa 635 °C. eine Strukturumwandlung erfolgt* und dass entgegen früheren Annahmen erst oberhalb dieser Temperatur eine ungeordnete Zinkblendestruktur vorliegt, bei der das Kationen-Teilgitter statistisch mit Zn- und Sn-Atomen besetzt ist. Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur findet man zwar dieselben Reflexe wie bei der Hochtemperatur-Modifikation, es treten aber ausserdem noch einige sehr schwache Linien auf. Das Reflexdiagramm der Tieftemperaturmodifikation lässt sich einer Chalkopyritstruktur (E1₁-Typ) mit dem speziellen Achsenverhältnis $c/a=2$ und einer Gitterkonstanten $a=5,851+$

0,001 Å zuordnen. Bei diesem Achsenverhältnis sind alle stärkeren Reflexe sowohl nach ihrer Lage als auch praktisch nach ihrer Intensität mit den Linien eines Zinkblendegitters identisch, es treten aber darüber hinaus noch die beobachteten sehr schwachen Reflexe auf.

Der Parameter x , der die Atomlage des Sn-Atoms bestimmt, lässt sich aus den Atomradien der Zn-, Sn- und As-Atome berechnen. Es ergibt sich ein Wert $x=0,237$.

In Tabelle 1 sind die beobachteten Reflexintensitäten von ZnSnAs₂ und die für den Parameterwert $x=0,237$ und $x=0,25$ berechneten Reflexintensitäten der Chalkopyritstruktur mit $c/a=2$ einander gegenübergestellt. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Zählrohr-Goniometer gemessen. Die Berechnung erfolgte nach der üblichen Intensitätsformel für Pulveraufnahmen. Die Grösse des Parameters x macht sich nur in den Intensitäten der Reflexe mit $l=2n-1$ empfindlich bemerkbar. Für $x=0,237$ besteht im Rahmen der Messgenauigkeit Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten. Die mittlere Abweichung bei den Reflexen mit $l=2n-1$, die sehr schwach sind, ist hierbei 10%, während für $x=0,25$ die mittlere Abweichung etwa 50% beträgt.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur, bei der die geordnete Chalkopyritstruktur in eine ungeordnete Zinkblendestruktur übergeht, wurden mit einer Unicam-Kammer Hochtemperaturaufnahmen angefertigt, und es wurde das Verschwinden der schwachen Linien verfolgt. Die Eichung der Proben temperatur in der Kammer wurde mit Hilfe der Gitterkonstantenänderung von Ag-Proben durchgeführt. Dabei ergab sich eine Umwandlungstemperatur von 635 ± 10 °C. Die im Zinkblendegitter kristallisierende Hochtemperaturmodifikation hat bei 640 °C. eine Gitterkonstante $a=5,880$ Å. An einer auf Zimmertemperatur abgeschreckten Probe wurde ein Wert $a=5,851 \pm 0,001$ Å ermittelt, der identisch ist mit dem a -Wert der Tieftemperaturmodifikation.

Für die Überlassung von Proben bin ich Herrn R. Maier sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Y. Uzel danke ich für die Auswertung der Röntgen-Aufnahmen.

Literatur

FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 199.

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten Reflexintensitäten der Tieftemperaturmodifikation von ZnSnAs₂ mit den für die Parameterwerte $x=0,237$ und $x=0,25$ berechneten Intensitäten

<i>hkl</i>	<i>I</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	
		$x=0,237$	$x=0,25$
101	3,3	4,0	5,9
112	100	100	100
103	3,2	2,7	1,9
200/004	1,4	1,1	1,1
211	3,9	3,1	2,1
213/105	2,3	2,0	2,0
220/204	73	71,4	71,7
301	1,1	1,0	0,5
312/116	46	42,4	42,6
303/215	—	0,7	1,0
224	—	0,4	0,3
321/107	—	0,4	0,8
323/305	1,1	1,0	0,6
400/008	11	10,8	11,0
411/217	1,0	0,9	0,6
332/316	16	16,1	16,4
325/413	—	1,1	0,6
420/404/208	—	0,5	0,3
109/307	—	0,3	0,2
415	—	0,4	0,2
424/228	20	21,5	22,0

* Eine Strukturumwandlung bei dieser Temperatur ist erstmals von Herrn R. Maier in unserem Laboratorium mit Hilfe der thermischen Analyse gefunden worden.