

zunächst mit isotropen, schließlich mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome bis zu einem R_1 -Faktor von 6,9% (einschließlich nichtbeobachteter Reflexe) verfeinert. Die Parameter der Atome sind in Tab. 2 angegeben, die Bindungsabstände sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

S(1)–C(1)	1,764(6)	Nicht gebunden	
S(1)–C(3)	1,733(6)	(intramolekular):	
S(2)–C(2)	1,757(6)	S(1)–S(2)	2,948(2)
S(2)–C(3)	1,738(6)	S(1)–S(3)	2,911(2)
S(3)–C(3)	1,603(6)		
O(1)–C(1)	1,186(8)	S(2)–S(3)	2,927(2)
O(2)–C(2)	1,198(8)	O(1)–O(2)	2,777(7)
C(1)–C(2)	1,503(8)		

Tab. 3. β - $C_3O_2S_3$: Interatomare Abstände (in Å).

Die Struktur besteht aus einer durch intermolekulare C–O-, S–S- und S–O-van der Waals-Kontakte bestimmten Packung fast ebener isolierter $C_3O_2S_3$ -Moleküle. Die Abweichung von idealer C_{2v} -Molekülsymmetrie ist jedoch deutlich. Als Entfernungen von der „besten“ Molekülebene ergaben sich z. B. 0,092 Å für S(2) und 0,078 Å für O(2). Dagegen sind die un-

⁵ Nach der Analyse der Rotationsschwingungen des Moleküls ist noch eine geringfügige Korrektur dieser Bindungslängen zu erwarten.

mittelbaren Umgebungen der drei sp^2 -C-Atome praktisch ideal planar. Das gilt besonders für die CS_3 -Gruppe (Abweichung des C-Atoms von der Ebene durch die drei S-Atome 0,001 Å).

Die ermittelten Bindungsabstände⁵ sind qualitativ gut vereinbar mit den Ergebnissen einer HMO-Rechnung². Obwohl Grenzstrukturen mit negativen Ladungen an den Carbonyl-O- und Thiocarbonyl-S-Atomen sicherlich am wahren Bindungszustand des Moleküls beteiligt sind, wurden für die exocyclischen Bindungsabstände relativ kleine Werte gefunden (vgl. Tab. 3). Der CS-Abstand stellt neben dem von JEFFREY und SHONO⁶ in einer ähnlichen Verbindung, dem 4-Methyltrithion (1,627 Å) ermittelten einen der kürzesten bisher beobachteten CS-Bindungsabstände dar (abgesehen von Verbindungen wie CS_2 und COS) und entspricht praktisch dem für eine C(sp^2)-S-Doppelbindung angenommenen Wert. Die C–C-Bindung zeigt eine Verkürzung gegenüber dem Einfachbindungsabstand. Die cyclischen CS-Bindungsabstände liegen in dem Bereich, der für eine C(sp^2)-S-Bindung mit geringen Doppelbindungsanteilen zu erwarten ist.

Der eine von uns (B. K.) dankt Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER sehr für großzügige Unterstützung.

⁶ G. A. JEFFREY u. R. SHONO, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 447 [1959].

Zur Kristallstruktur des Li_8SnO_6

M. TRÖMEL und J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **23 b**, 110 [1968]; eingegangen am 27. September 1967)

Aus der Reihe der isotypen Verbindungen Li_8MeO_6 (mit $Me = Sn, Pb, Zr, Hf, Ce, Pr, Tb, Ir, Pt^1$ bzw. Am und Pu²) untersuchten wir Li_8SnO_6 , das durch Umsetzung von LiOH mit SnO_2 bei 600 °C im Stickstoffstrom rein erhalten wurde. Die Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen ($Cu-K\alpha$ -Strahlung) der Pulverpräparate ließen sich rhomboedrisch mit ähnlichen Gitterkonstanten, wie sie für verschiedene Vertreter dieses Typs angegeben sind^{2,3}, indizieren. Wir legen hier jedoch die hexagonale Zelle mit $a = 5,464 \pm 3$, $c = 15,267 \pm 8$ Å und drei Formeleinheiten zugrunde. In den möglichen Raumgruppen $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ kommt für Zinn jeweils nur die dreizählige Lage in Betracht. Kleinste-Quadrate-Rechnungen⁴ für die Sauerstoffatome und trial-Rechnungen für die röntgenographisch schwierig zu lokalisierenden Lithiumatome führten in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$ zu befriedigender Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten (bei 23 Reflexen $R = 0,093$; unter Vernachlässigung der Li-Atome $R = 0,125$). Die schließlich resultierenden Parameter waren

ten (bei 23 Reflexen $R = 0,093$; unter Vernachlässigung der Li-Atome $R = 0,125$). Die schließlich resultierenden Parameter waren

Atom	Lage	x	y	z
Sn	3 a	0	0	0
O	18 f	$0,31 \pm 1$	$0,00 \pm 1$	$0,083 \pm 3$
Li _I	18 f	0,33	0,33	0,11
Li _{II}	6 c	0	0	0,33

Damit nehmen im Gitter des Li_8SnO_6 gleichorientierte, isolierte SnO_6 -Oktaeder die Plätze einer rhomboedrisch verzerrten kubisch-dichtesten Kugelpackung ein; der Zinn-Sauerstoff-Abstand in den Oktaedern beträgt $2,12 \pm 5$ Å. Die Sauerstoffatome allein bilden nahezu eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der die Lithiumatome in (18 f) tetraedrische, die in (6 c) oktaedrische Lücken besetzen. Auf die vermutliche Verwandtschaft des Li_8MeVO_6 -Typs zur $Li_8Me^{VO}_6$ -Struktur haben bereits SCHOLDER und GLÄSER¹ hingewiesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte. Die Rechnungen wurden auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

¹ R. SCHOLDER u. H. GLÄSER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 15 [1964].

² K. H. WALTER, Bericht der Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe KFK 280 (1965).

³ G. BLASSE, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 44 [1964].

⁴ Rechenprogramm ORFLS, W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (1962).