

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1973). B29, 154.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 1361

## Kristallstruktur des Trisilber-diäthylsulfon-diimin-nitrat

VON D. HASS UND G. BERGERHOFF

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, Max-Planck-Strasse, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 5. Dezember 1973; angenommen am 17. Januar 1974)

**Abstract.**  $\text{Ag}_3\text{N}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)$ , orthorhombic, *Pbcn*,  $a=6.813(2)$ ,  $b=21.527(6)$ ,  $c=6.838(2)$  Å,  $Z=4$ ,  $D_x=3.24$  g cm<sup>-3</sup>. The structure is best described as consisting of  $\text{SAg}_3\text{N}$  tetrahedra with central N atoms linked to form double-layers with four common corners. Sulphur atoms are further coordinated by two ethyl groups, and the nitrate ions are between the layers.

**Einleitung.** Versetzt man wässrige Lösungen von Diäthylsulfondiimin (DSD) (Appel, Fehlhaber, Hänssgen & Schöllhorn, 1966) mit Silbernitrat, so fällt ein weisser Niederschlag. Arbeitet man in verdünnter Lösung (1 mMol DSD + 4 mMol  $\text{AgNO}_3$  in 160 ml Wasser), so erhält man nach einigen Tagen Einkristalle, deren Analyse zeigt, dass nicht nur die Protonen der Imingruppen gegen Ag-Ionen ausgetauscht werden, sondern immer eine weitere Formeleinheit  $\text{AgNO}_3$  mit eingebaut wird zur Titelverbindung (I). Entsprechend bilden sich beim Fällen mit  $\text{AgClO}_4$  ein Trisilber-diäthylsulfondiimin-perchlorat-Hydrat (II) und mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ein Trisilber-diäthylsulfon-diimin-hydrogensulfat-Dihydrat (III). Die Gitterdaten sind:

(II) tetragonal, *I4/amd*,  $a=13,48$ ,  $c=25,75$  Å,  $Z=16$ ,  $D_x=3,17$  g cm<sup>-3</sup>;

(III) monoklin, *P2<sub>1</sub>/c*,  $a=8,29$ ,  $b=23,21$ ,  $c=6,45$  Å,  $\beta=112^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=3,48$  g cm<sup>-3</sup>.

Der erste Strukturvorschlag für (I) wurde über Patterson- und Fouriersynthesen mit photometrierten Intensitäten aus Weissenbergaufnahmen aufgestellt. Diese lieferten mit den Auslöschungen *0kl* nur mit  $k=2n$ , *h0l* nur mit  $l=2n$  und *hk0* nur mit  $h+k=2n$  auch eindeutig die Raumgruppe. Ohne  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen ergab sich ein *R*-Wert von 28%. Dank des Entgegenkommens der Fa. Philips, Eindhoven, stand uns dann für eine Messung das computergesteuerte Zählrohrdiffraktometer PW 1100 zur Verfügung. Aus blättchenförmigen Kristallen der durchschnittlichen Grösse  $1,6 \times 0,8 \times 0,1$  mm mit [010] als Blättchennormalen wurden an einem Exemplar mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator bis  $\theta=25^\circ$  885 unabhängige Intensitäten gemessen. Alle Rechnungen wurden mit

dem X-RAY-System 1967 auf der IBM 370/165 Anlage der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung, Bonn, durchgeführt. Die Atomformfaktoren sind der Arbeit von Cromer & Waber (1965) entnommen.

Eine Fouriersynthese liess nun alle Atome erkennen, der *R*-Wert sank auf 10,9%. Die Atomparameter zeigt Tabelle 1.\* Bei der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren sinkt der *R*-Wert zwar auf 7,6%. Die grösste Ausdehnung der Schwingungsellipsoide aller Atome liegt aber praktisch senkrecht zur Schichtebene der Struktur. Da dies ebenfalls die Ebene der makroskopischen Blättchenstruktur der Kristalle ist und Korrekturen für Absorption ( $\mu=57,6$  cm<sup>-1</sup>) und andere Faktoren aus technischen Gründen nicht vorge-

\* Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturamplituden ist bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 30360 (5pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

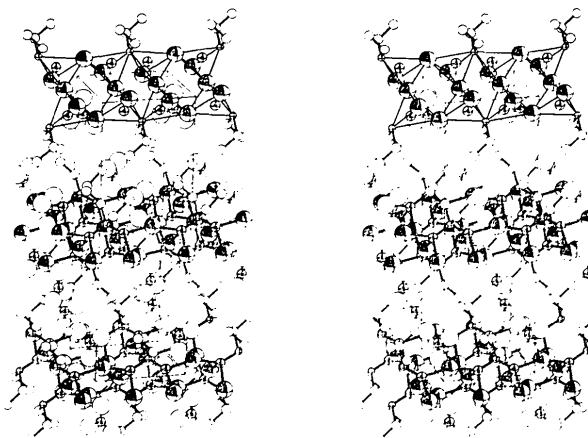


Fig. 1. Stereobild des Trisilber-diäthylsulfon-diimin-nitrat. (Ag: grosse Kreise mit schwarzem Oktanten; S: kleine Kreise mit 2 Grosskreisen; N: mittlere Kreise mit 2 Grosskreisen; C: mittlere Kreise; O: grosse Kreise; H: nicht gezeichnet). In der obersten Schicht sind die  $\text{NAg}_3\text{S}$ -Tetraeder in ihrer Verknüpfung wiedergegeben.

nommen wurden, ist die Verbesserung durch die anisotrope Verfeinerung mit Vorbehalt aufzunehmen.

Tabelle 1. *Atomparameter (Standardabweichungen in Klammern)*

Ag(1)	8d	0,2869 (2)	0,00556 (8)	0,9712 (2)	2,15 (4)
Ag(2)	4c	0	0,0830 (1)	0,25	1,81 (5)
S	4c	0	0,6004 (3)	0,25	1,15 (10)
N(1)	8d	0,308 (2)	0,0616 (6)	0,233 (3)	1,1 (2)
N(2)	4c	0	0,886 (1)	0,25	1,8 (4)
O(1)	4c	0	0,944 (2)	0,25	5,1 (7)
O(2)	8d	0,405 (6)	0,356 (2)	0,368 (6)	7,5 (8)
C(1)	8d	0,510 (5)	0,150 (1)	0,045 (4)	2,3 (4)
C(2)	8d	0,324 (5)	0,200 (1)	0,435 (5)	3,6 (6)

**Diskussion.** Der Struktur der Verbindung (I), die auch formal nicht als 'Salz' des Sulfondiimins zu bezeichnen ist, wird eine Beschreibung als Komplex mit Stickstoff als Zentralatom besser gerecht (Bergerhoff, 1964). Dieser Stickstoff aus den Imingruppen ist nahezu tetraedrisch von drei Silberatomen – dank des zusätzlichen  $\text{AgNO}_3$  – und einem Schwefelatom umgeben (Tabelle 2). Mit der Koordinationszahl 2 verbindet Silber zwei N-Atome, Schwefel auf Grund der Struktur der Ausgangsverbindung Diäthylsulfondiimin desgleichen. Die über alle 4 Ecken verknüpften Tetraeder bilden Doppelschichten wie im  $\text{SrZnO}_2$  (Schnering & Hoppe, 1961) oder  $\text{BaMnS}_2$  (Schmitz & Bronger, 1971). Die Aethylgruppen ergänzen die Koordination des Schwefels zu vier und liegen mit den Nitrationen zwischen den Schichten (Fig. 1). Abstände und Winkel entsprechen im Bereich der Fehlergrenzen den üblichen Werten [S–C: 1,76 (2), C–C: 1,56 (3) Å, S–C–C: 112 (1)°, C–S–C: 105 (1)°, (103°<sup>4</sup>), N–S–C: 111 (1)°, 107 (1)°, (113°, 103°<sup>4</sup>); N–O: 1,25 (3), 1,22 (3) Å; O–N–O: 122 (2)°, 116 (2)°].

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1362

## Kristallstruktur des Dizinn(II)-trifluorid-chlorid

VON G. BERGERHOFF UND L. GOOST

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, Max-Planck-Strasse, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 5. Dezember 1973; ange nommen am 17. Januar 1974)

**Abstract.**  $(\text{Sn}_2\text{F}_3)\text{Cl}$ , cubic,  $P2_13$ ,  $a = 7.840 (1) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 4.47 \text{ g cm}^{-3}$ . The structure consists of trigonal-pyramidal  $\text{SnF}_3$  groups linked through common fluorine chlorine atoms in large holes to form a three-dimensional network.

**Einleitung.** Kristallisiert man  $\text{SnF}_2$  aus wässriger Lösung in Gegenwart von Cl-Ionen um, so erhält man ein Zinn(II)-fluorid-chlorid  $\text{Sn}_2\text{F}_3\text{Cl}$  (*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 1972). Schon die geringen Spuren von Cl-Ionen, die bei der Darstellung von

Tabelle 2. *Abstände und Winkel im  $\text{Ag}_3\text{SN}$ -'Tetraeder' in Å bzw. °*

Feld A: Abstände L–L' (Tetraederkanten); Feld B: Winkel N–L–N'; Feld C: Winkel L–N–L'; Feld D: Abstände N–L (Vergleichswerte in der unteren Reihe: <sup>1</sup>  $\text{AgNCS}$ , Lindqvist (1957); <sup>2</sup>  $\alpha\text{-Ag}_3\text{NSeO}_3$ , Fawcett, Kocman, Nyburg & O'Brien (1969); <sup>3</sup>  $\text{AgNCO}$ , Britton & Dunitz (1965); <sup>4</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$ , Webb & Gloss (1967).

	Liganden L			S	Standardabweichung
	Ag(1)	Ag(1')	Ag(2)		
Ag(1)	B 169,2	3,427	3,121	3,098	A
Ag(1')	104,1		3,199	3,148	± 2
Ag(2)	C 92,1	95,7	155,3	3,427	
S	110,8	114,6	134,5	115,1 (122°)	± 4
N(1)	D 2,18	2,16	2,12	1,56	± 1
	2,22 <sup>1</sup>	2,18 <sup>2</sup>	2,12 <sup>3</sup>	1,53 <sup>4</sup>	

## Literatur

- APPEL, R., FEHLHABER, H. W., HÄNSSGEN, D. & SCHÖLHORN, R. (1966). *Chem. Ber.* **99**, 3108–3117.  
 BERGERHOFF, G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 697–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**, 686–692.  
 BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 424–428.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 FAWCETT, J. K., KOCMAN, V., NYBURG, S. C. & O'BRIEN, R. J. (1969). *Chem. Commun.* **S**, 1198.  
 LINDQVIST, I. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 29–32.  
 SCHMITZ, D. & BRONGER, W. (1971). *Naturwissenschaften*, **58**, 322.  
 SCHNERING, H. G. V. & HOPPE, R. (1961). *Z. anorg. allgem. Chem.* **312**, 88–98.  
 WEBB, C. & GLOSS, R. A. (1967). *Tetrahedron Lett.* **11**, 1043–1047.

$\text{SnF}_2$  aus  $\text{SnCl}_2$  über  $\text{SnO}$  (Nebergall, Muhler & Day, 1952) mitgeschleppt werden können, genühten bei der Untersuchung des Systems  $\text{NH}_4\text{F}-\text{SnF}_2-\text{H}_2\text{O}$  zur Bildung von einigen Kristallen der kubischen Phase, die durch Röntgenaufnahmen leicht zu charakterisieren sind. Die Auslöschungen  $h00$  nur mit  $h = 2n$  und die Intensitätsbeziehung  $I(hk0) \neq I(kh0)$  aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen belegen die Raumgruppe. Die Deutung der dreidimensionalen Pattersonsynthese, die mit Intensitäten erhalten wurde, die auf integrierten Weissenbergaufnahmen photometriert wurden, gelang