

Structure de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ et $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$

PAR PATRICK CHEVALIER, JELLE RITSMA* ET JEAN ROUXEL

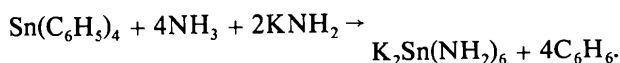
Laboratoire de Chimie Minérale A, ERA n° 472, UER de Chimie, BP 1044, 44037 Nantes Cédex, France

(Reçu le 9 juin 1976, accepté le 21 septembre 1976)

Potassium hexaaminostannate $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ is rhombohedral with hexagonal parameters $a = 6.390$ (1) and $c = 19.601$ (3) Å, space group $R\bar{3}m$; rubidium hexaaminostannate crystallizes in trigonal symmetry with hexagonal parameters $a = 6.660$ (1) and $c = 5.770$ (1) Å, space group $P\bar{3}$. The structure of $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ was determined from 301 independent reflexions collected on an automatic diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. The crystal structure was refined by a full-matrix least-squares method to an unweighted R value of 0.07 and a weighted R_w value of 0.09. The structure of $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ was refined from a powder diagram by a least-squares method to an R value of 0.11. These compounds consist of discrete octahedral $\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ groups and potassium or rubidium cations. The Sn–N distances are 2.180 (3) Å for $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ and 2.108 (3) Å for $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$.

Introduction

Schmitz du Mont, Muller & Schaal (1964), Schmitz du Mont & Gotze (1968) et Schmitz du Mont, Gotze & Gotze (1969) ont préparé un aminostannate de potassium par réaction entre le tétraphényl étain et l'amidure de potassium au sein de l'ammoniac liquide:



Récemment, Bouclier (1969) a procédé à une étude de ce dérivé. Cependant l'absence de monocristaux a empêché une détermination structurale complète. Une technique mise au point au laboratoire (Brec & Rouxel, 1968) nous a permis d'obtenir des monocristaux de la série inédite $\text{M}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (Chevalier, Ritsma & Rouxel, 1974).

Les structures de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ et $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ qui sont présentées ici permettent de conclure à l'environnement octaédrique de l'étain dans ce genre de composés.

Données expérimentales

Les monocristaux de $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ et $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ ont été préparés, dans l'ammoniac liquide, par action des amidures alcalins correspondants sur du tétraphényl étain finement broyé. Les cristaux obtenus se présentent sous l'aspect de petites plaquettes incolores dans le cas de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$; ils ont la forme de rhomboédres en ce qui concerne $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$. Leur grande sensibilité à l'humidité atmosphérique a nécessité leur

Tableau 1. Données radiocristallographiques

$\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$	$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$
Groupe spatial $R\bar{3}m$ (description hexagonale)	Groupe spatial $P\bar{3}$
$a = 6,390$ (1) Å	$a = 6,660$ (1) Å
$c = 19,601$ (3)	$c = 5,770$ (1)
$V = 693,1$ Å ³	$V = 221,6$ Å ³
Masse volumique (g cm ⁻³):	Masse volumique (g cm ⁻³):
$D_{\text{th}} = 2,17$	$D_{\text{th}} = 2,89$
$D_{\text{exp}} = 2,15$	$D_{\text{exp}} = 2,87$
Nombre de motifs $Z = 3$	Nombre de motifs $Z = 1$
Forme du cristal: rhomboédre incolore	Forme du cristal: plaquette hexagonale incolore
Coefficient d'absorption linéaire: $\mu = 36$ cm ⁻¹ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107$ Å]	Coefficient d'absorption linéaire: $\mu = 137$ cm ⁻¹ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107$ Å]
	Dimensions de l'échantillon: 50 × 50 × 20 μm

manipulation dans une boîte à atmosphère contrôlée. Un cristal, trié à la pince, est introduit dans un tube de Lindemann qui est ensuite scellé sous vide. Les paramètres cristallins, déterminés à partir de clichés effectués sur chambre de Weissenberg et de Buerger, ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudre par une méthode de moindres carrés. Le Tableau 1 rassemble les différentes données radiocristallographiques relatives aux deux composés.

Détermination et affinement de la structure de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$

Les intensités des différentes réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 jusqu'à un angle $\theta = 40^\circ$ (radiation Mo $K\alpha$,

* Adresse actuelle: Laboratorium voor Anorganische Chemie, Material Science Center of the University, Bloemsingel 10, Groningen, Pays Bas.

Tableau 2. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotropes* ($\times 10^4$)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Le facteur d'agitation isotrope de l'azote est de $2,25 \text{ \AA}^2$.

Site	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn 1(a)	0	0	0	37 (2)	37 (2)	25 (3)	18 (2)	0	0
Rb 2(d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,7935 (1)	350 (1)	350 (1)	200 (1)	170 (1)	0	0
N 6(g)	0,8026 (5)	0,6894 (5)	0,7889 (5)						

monochromateur de graphite). On a utilisé un balayage $\theta/2\theta$ dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon: $s = 1,00 + 0,30 \text{ tg } \theta$ ($^\circ$).

Une fois effectuée la moyenne des plans équivalents, l'affinement de la structure a été réalisé sur 308 réflexions indépendantes pour lesquelles on a $I \geq 2 \sigma(I)$ avec $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1 + F_2)]$.

Dans cette expression, τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M au temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$) mesuré de part et d'autre de la réflexion: dans le cas présent, $\tau = \frac{1}{2}$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; il n'y a pas eu de correction d'absorption. Les facteurs de diffusion atomique et les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes d'alcalin et d'étain.

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle effectuée dans le groupe spatial $P\bar{3}$ permet de placer l'atome d'étain, les deux atomes de rubidium et les six atomes d'azote. L'affinement a été effectué sur ordinateur IBM 370 avec le programme *SFLS-5* (Prewitt, 1962); la fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$ avec $K = \sum |F_o|/\sum |F_c|$. Nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes: $F_1 = 0$, $F_2 = 0$, $F_3 = 54$, $F_4 = 79$.

L'affinement portant sur les coordonnées atomiques des atomes et sur les facteurs d'agitation thermique, anisotrope pour l'étain et le rubidium, isotrope pour l'azote, conduit à la valeur $R = 0,07$ et à celle de $R_w = 0,09$ avec $R = \sum |\Delta F|/\sum |F_o|$ et $R_w = [\sum w(\Delta F)^2/\sum w(F_o)^2]^{1/2}$.

Les paramètres de position, les facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que les écarts types sont donnés dans le Tableau 2.*

Etude de $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$

Les monocristaux obtenus dans ce cas ne se sont pas révélés être de qualité suffisante pour autoriser une

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32180: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. *Coordonnées atomiques avec les écarts types entre parenthèses*

Le facteur de température global est de $3,43 \text{ \AA}^2$.

Site	x	y	z
Sn 3(a)	0	0	0
K 6(c)	0	0	0,1803 (3)
N 18(f)	0,1526 (5)	-0,1526 (5)	0,0643 (3)

détermination structurale complète. Il n'est pas possible en particulier d'obtenir directement, ou par taille, des échantillons suffisamment petits. Ainsi nous avons été amenés à tenter une détermination de la structure à partir de mesures d'intensités effectuées sur poudres. Les intensités des réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'affinement a été conduit dans le groupe spatial $R\bar{3}m$ selon un programme par moindres carrés établi par Wieggers* (1975). Après dix cycles d'affinement sur les coordonnées atomiques des atomes d'étain, de potassium et d'azote, les deux premiers cycles étant consacrés à l'affinement du facteur d'échelle, le facteur R a pris la valeur 0,11. Le Tableau 3 donne les coordonnées atomiques en fin d'affinement.

Description et discussion du type structural

Les structures sont construites à partir de groupements octaédriques $[\text{Sn}(\text{NH}_2)_6]^{2-}$ et d'ions alcalins Rb^+ et K^+ . Les distances et les angles relatifs à l'environnement octaédrique de l'étain, dans le cas de la structure de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$, sont donnés dans le Tableau 4.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan $xy0$. Chaque atome de rubidium possède 12 voisins azote, dont six dans un même plan. Toutes les données relatives à cet environnement sont rassemblées dans le Tableau 5. On peut noter d'ailleurs que les distances correspondent à un environnement 'lâche' plutôt qu'à une véritable coordinence de l'alcalin. Les facteurs de température isotropes des atomes de rubidium ($3,30 \text{ \AA}^2$) corroborent cette remarque et suggèrent une grande

* Nous tenons à remercier le Dr Wieggers pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

Tableau 4. Environnement de l'étain: longueur des liaisons (Å) et angles (°) dans le cas de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$

Sn—N(12)	2,183 (2)	N(2)—Sn—N(12)	91,91 (7)	N(15)—Sn—N(12)	88,08 (7)
Sn—N(2)	2,183 (2)	N(3)—Sn—N(1)	91,91 (7)	N(4)—Sn—N(14)	88,08
Sn—N(14)	2,183 (2)	N(14)—Sn—N(2)	91,91 (7)	N(15)—Sn—N(14)	88,08 (7)
Sn—N(4)	2,183 (2)	N(4)—Sn—N(15)	91,91 (7)		
Sn—N(15)	2,183 (2)	N(16)—Sn—N(15)	91,91 (7)		
Sn—N(16)	2,183 (2)	N(4)—Sn—N(16)	91,91 (7)		

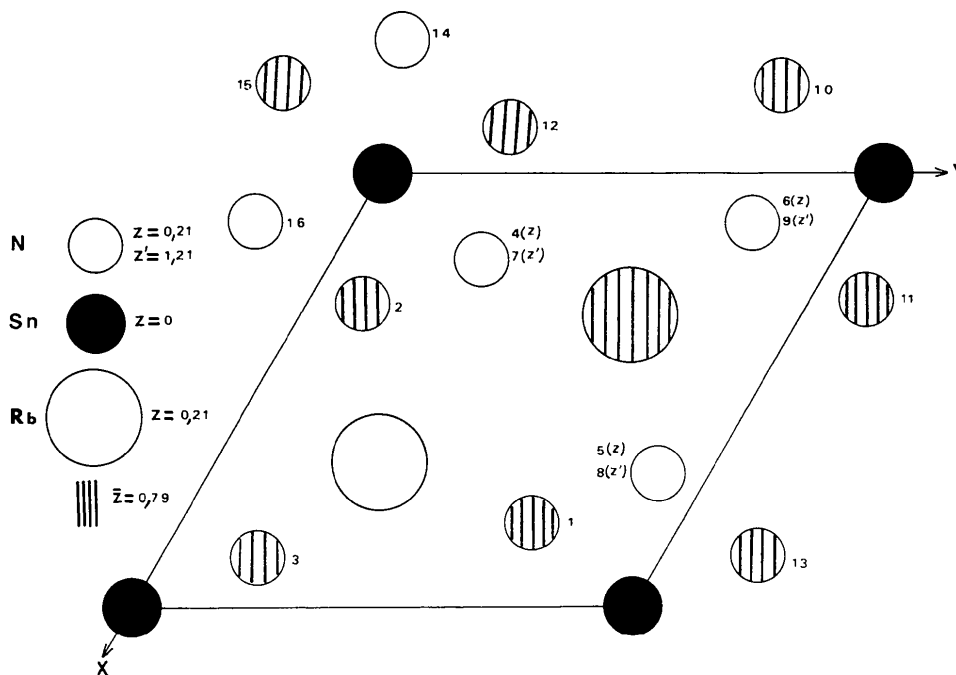
Tableau 5. Environnement du rubidium: longueur des liaisons (Å) et angles (°) dans le cas de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$

Dans l'espace		Dans le plan	
Rb—N(4)	3,948 (3)	Rb—N(2)	3,613 (3)
Rb—N(5)	3,948 (3)	Rb—N(1)	3,052 (3)
Rb—N(6)	3,948 (3)	Rb—N(11)	3,052 (3)
Rb—N(7)	3,178 (3)	Rb—N(10)	3,613 (3)
Rb—N(8)	3,178 (3)	Rb—N(12)	3,052 (3)
Rb—N(9)	3,178 (3)	Rb—N(13)	3,613 (3)
N(2)—Rb—N(1)	64,56 (8)	N(6)—Rb—N(4)	54,09 (8)
N(4)—Rb—N(1)	86,79 (8)	N(7)—Rb—N(4)	107,62 (7)
N(5)—Rb—N(1)	64,15 (8)	N(8)—Rb—N(4)	144,72 (7)
N(6)—Rb—N(1)	118,01 (8)	N(9)—Rb—N(4)	144,72 (8)
N(7)—Rb—N(1)	86,92 (8)	N(6)—Rb—N(5)	54,09 (8)
N(8)—Rb—N(1)	58,28 (8)	N(8)—Rb—N(5)	107,60 (7)
N(5)—Rb—N(4)	54,09 (8)	N(8)—Rb—N(7)	68,78 (8)
		N(9)—Rb—N(1)	126,80 (8)

mobilité de l'alcalin à l'intérieur des cavités du squelette constitué par les groupements $[\text{Sn}(\text{NH}_2)_6]^{2-}$. La structure de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ s'apparente beaucoup à celle de Cs_2SnF_6 (Durand, Galigné & Lari Lavassani, 1976) de type K_2GeF_6 dans laquelle la répartition des groupements anioniques GeF_6^{2-} et des cations K^+ est d'arrangement *anti*- CdI_2 . Les distances Sn—N = 2,18 Å dans $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ et Sn—N = 2,11 Å dans $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ sont en bon accord avec celle avancée par Hantzpergue (1973) dans le nitrure d'étain (Sn—N = $2,25 \pm 0,04$ Å) au moyen de mesures spectroscopiques.

Références

BOUCHLIER, P. (1969). Thèse de doctorat d'état, Bordeaux n° d'ordre AO 244.

Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ sur le plan $xy0$.

- BREC, R. & ROUXEL, J. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2721–2726.
- CHEVALIER, P., RITSMA, J. & ROUXEL, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1839–1843.
- DURAND, J., GALIGNÉ, J. J. & LARI LAVASSANI, A. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 157–160.
- HANTZPERGUE, J. J. (1973). Thèse 3ème cycle, Angers.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- SCHMITZ DU MONT, O. & GOTZE, H. J. (1968). *Z. anorg. allgem. Chem.* **357**, 139–144.
- SCHMITZ DU MONT, O., GOTZE, H. J. & GOTZE, H. (1969). *Z. anorg. allgem. Chem.* **366**, 180–190.
- SCHMITZ DU MONT, O., MULLER, G. & SCHAAL, W. (1964). *Z. anorg. allgem. Chem.* **332**, 263–268.
- WIEGERS, G. (1975). *Chemie RU Groningen, Pays Bas*. Communication privée.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1079–1082

The Crystal Structure of Cytosine Hydrochloride*

BY NEIL S. MANDEL

Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA

(Received 23 July 1975; accepted 17 September 1976)

Crystals of cytosine hydrochloride, $C_4H_6N_3O^+ \cdot Cl^-$, are monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 8.316$ (3), $b = 6.831$ (2), $c = 11.043$ (4) Å, and $\beta = 96.67$ (2)°; $Z = 4$; $D_m = 1.55$, $D_c = 1.57$ g cm⁻³. Data were collected on an automated diffractometer; the structural parameters were refined to an R index of 0.049 for 1413 reflections. Features of the structure include layers of molecules joined by N–H···O hydrogen bonds across centers of symmetry, and N–H···Cl contacts between these dimers. In contrast to other protonated pyrimidines, the cytosine rings show parallel stacking, with a separation of 3.3 Å.

Introduction

This crystal structure analysis was undertaken to aid in the interpretation of ESR experiments on X-ray irradiated single crystals of cytosine hydrochloride (Westhof, Flossman & Müller, 1975). Crystals were grown by slow evaporation from concentrated hydrochloric acid. The crystal used for both preliminary photographic analysis and data collection was a trapezohedron with dimensions 0.92 × 0.50 × 0.33 mm. Precession and Weissenberg photographs indicated space group $P2_1/n$ with $Z = 4$. Lattice parameters obtained from a least-squares fit to diffractometer 2θ values are: $a = 8.316$ (3), $b = 6.831$ (2), $c = 11.043$ (4) Å, and $\beta = 96.67$ (2)°.

1413 intensity data were collected at ambient temperature by a θ – 2θ scan technique to a maximum $2\theta = 150^\circ$ on a Datex-automated General Electric diffrac-

tometer equipped with Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation.† Three check reflections, which were monitored every 50 reflections, showed a total intensity fluctuation of $\pm 2\%$. The data were corrected for absorption ($\mu = 47.34$ cm⁻¹); the transmission coefficients ranged from 0.118 to 0.378.

Preliminary Cl coordinates were obtained from a Patterson calculation, and subsequent electron density maps yielded the coordinates of all the non-hydrogen atoms of the cytosine moiety. After several cycles of isotropic full-matrix refinement, a difference map indicated all six H atoms. Further full-matrix least-squares calculations including positional and anisotropic temperature parameters for the nine heavy atoms, positional and isotropic temperature parameters for the six H atoms and a scale factor, led to a final R index of 0.049, and a goodness-of-fit

* Contribution No. 5143 from the Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics.

† The structure factor table has been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 32179 (7 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.