

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), **B34**, 143–157.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3306–3307

Etude Structurale du Fluoroisothiocyanate d'Étain(II)

PAR S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL ORAIBI ET L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 13 février 1978, accepté le 15 mai 1978)

Abstract. Sn(NCS)F, orthorhombic, *Pnma*, $a = 7.634$ (1), $b = 4.347$ (3), $c = 12.070$ (2) Å, $Z = 4$, $D_m = 3.23$, $D_c = 3.246$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 67.2$ cm⁻¹. The structure has been solved with a Patterson function to give a final weighted R of 0.026. The structure is very similar to that of SnClF. The Sn^{II}–N distance, hitherto unreported, is 2.237 Å.

Introduction. L'étude de la coordination de l'étain(II) dans les composés fluorohalogénés de type Sn_xF_yX_z ($X = \text{Cl, Br, I}$) nous a permis de mettre en évidence de nombreuses phases. Les études structurales réalisées montrent que l'halogène X ne participe pas à l'environnement de l'étain pour les phases riches en fluor: Sn₂ClF₃ (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977), Sn₃BrF₅ (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977; Vilminot, Granier & Cot, 1978) et Sn₂IF₃ (Vilminot, Granier, Al Oraibi & Cot, 1978). Pour les autres composés, SnClF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976) et Sn₃Br₄F₆ (Geneys & Vilminot, 1977), l'halogène X est lié à l'étain. Nous avons alors envisagé d'étendre cette étude aux cas où X est un autre ligande et nous avons isolé un composé lorsque X est l'ion isothiocyanate NCS⁻. Nous présentons ici la résolution de la structure du composé Sn(NCS)F.

Le fluoroisothiocyanate d'étain(II) est obtenu par concentration d'une solution aqueuse de Sn(NCS)₂ et SnF₂ en quantités équimoléculaires. Sn(NCS)F cristallise alors sous forme de fines aiguilles transparentes.

L'étude sur monocristal en chambre de Weissenberg montre que Sn(NCS)F cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial *Pnma* ou *Pn2₁a*. L'analogie avec les paramètres de maille de SnClF nous a fait adopter le groupe *Pnma* plutôt que *Pn2₁a*.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4 utilisant la radiation monochromatisée Mo $K\alpha$. 726 plans indépendants ont été mesurés pour $\sin \theta/\lambda < 0,71$ Å⁻¹. Pour la résolution structurale, seuls les plans pour lesquels $\sigma(I)/I < 0,3$ ont été retenus, c'est-à-dire 385 réflexions.

Tableau 1. Positions atomiques finales

	Position	x	y	z	B (Å ²)
Sn	4(c)	0,1335 (2)	0,25	0,1005 (3)	1,96 (4)
S	4(c)	0,0835 (6)	0,25	0,7005 (6)	2,4 (1)
C	4(c)	0,426 (3)	0,25	0,893 (3)	3,6 (4)
N	4(c)	0,315 (2)	0,25	0,955 (1)	4,0 (5)
F	4(c)	0,419 (1)	0,25	0,523 (1)	3,0 (3)

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson qui nous a permis de localiser l'atome d'étain, atome lourd du motif. Les positions des autres atomes ont été déterminées à l'aide d'une synthèse différence de Fourier. On constate alors que tous les atomes occupent les positions particulières 4(c).

L'affinement des positions atomiques à l'aide du programme *LINUS* à matrice complète (Coppens & Hamilton, 1970) conduit à $R = 0,058$. L'affinement est poursuivi en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes et le coefficient de fiabilité final converge vers la valeur R pondéré = 0,026 (celle correspondant à R non pondéré est de 0,047).

Le Tableau 1 rassemble les positions atomiques finales et le Tableau 2 les longueurs et angles de liaisons observés dans la structure.*

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans l'affinement sont ceux cités par Doyle & Turner (1968).

Discussion. La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan ac . On constate que l'atome d'étain est lié à trois atomes de fluor et à l'atome d'azote du groupement NCS; ces cinq atomes se disposent aux sommets d'une pyramide à base carrée très déformée. Ces pyramides mettent en commun leurs atomes de

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33630: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) interatomiques

Environnement de Sn ^{II}			
Sn(½)-F(½)	2,219 (11)	F(½)-Sn(½)-F(½)	67,4 (3)
Sn(½)-F(¾)	2,398 (6)	F(½)-Sn(½)-F(-¼)	67,4 (3)
Sn(½)-F(-¼)	2,398 (6)	F(¾)-Sn(½)-N(¼)	85,8 (6)
Sn(½)-N(¼)	2,237 (18)	F(¾)-Sn(½)-F(-¼)	130,0 (6)
Sn(½)-2S(¾ et -¼)	3,294 (5)	F(¾)-Sn(½)-N(¼)	78,3 (3)
Sn(½)-2S(¾ et -¼)	3,638 (6)	F(-¼)-Sn(½)-N(¼)	78,3 (3)
Groupe isothiocyanate			
C-N	1,12 (3)	S-C-N	177 (3)
C-S	1,66 (3)	Sn-N-C	169 (2)

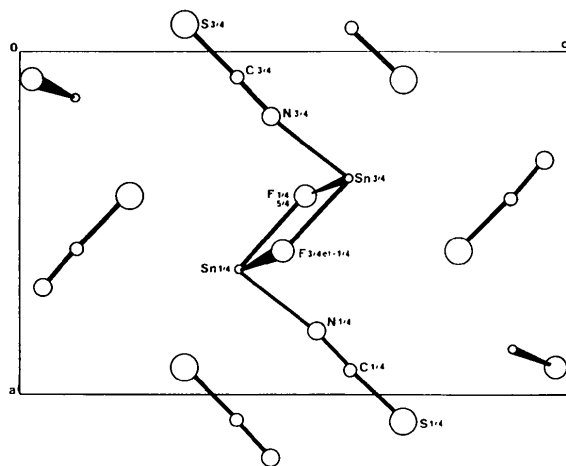
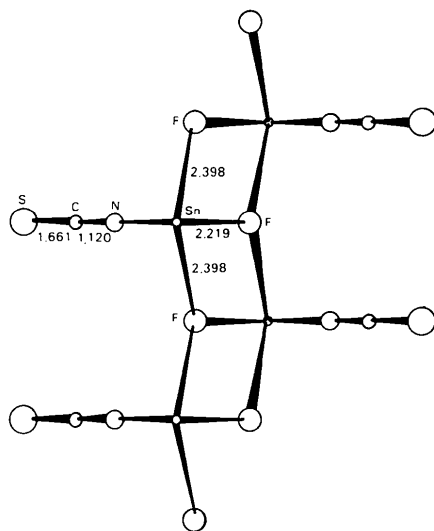

 Fig. 1. Projection de la structure de Sn(NCS)F sur le plan *ac*.

 Fig. 2. Chaîne $[Sn(NCS)F]_n$ dans la direction de l'axe *b*.

Tableau 3. Comparaison des longueurs (Å) Sn-F dans SnCIF et Sn(NCS)F

SnCIF	Sn(NCS)F
2,178 (8)	2,220 (1)
2,391 (6)	2,398 (6)
2,391 (4)	2,398 (6)

fluor pour former une chaîne qui se développe dans la direction de l'axe *b* (Fig. 2). La disposition des éléments Sn, NCS et F est analogue à celle observée respectivement pour Sn, Cl et F dans SnCIF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976).

Les distances Sn-F sont très longues (2,219–2,398 et 2,398 Å) et chaque atome de fluor engage des liaisons avec trois atomes d'étain. Les valeurs observées pour les liaisons Sn-F sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que pour SnCIF (Tableau 3).

Le groupement NCS est sensiblement linéaire puisque l'angle N-C-S est de 177 (3)° et les distances S-C et C-N correspondent à celles citées dans la littérature pour ce groupement: 1,69 et 1,15 Å dans KSCN (Akers, Peterson & Willett, 1968), 1,64 et 1,20 Å dans Ni(en)₂(SCN)₂ (Brown & Lingafelter, 1963).

La résolution structurale du composé Sn(NCS)F fait donc apparaître une grande ressemblance entre les entités Cl et NCS puisque les composés SnCIF et Sn(NCS)F sont isotypes. Dans les deux cas on observe la formation de chaînes qui se développent dans la direction de l'axe *b*. Le groupement NCS n'est lié à l'étain que par l'intermédiaire de l'atome d'azote et il faut donc bien parler d'une entité isothiocyanate. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on peut rendre compte d'une longueur de liaison étain(II) – azote: 2,24 Å.

Références

- AKERS, C., PETERSON, S. W. & WILLET, R. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1125–1126.
- BROWN, B. W. & LINGAFELTER, E. C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 753–758.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–75.
- DONALDSON, J. D., LAUGHLIN, D. R. & PUXLEY, D. C. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 865–868.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GENEYS, C. & VILMINOT, S. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 395–401.
- GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3199–3202.
- VILMINOT, S., GRANIER, W., AL ORAIRI, Z. & COT, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3308–3309.
- VILMINOT, S., GRANIER, W. & COT, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 35–37.