

Acta Cryst. (1962). **15**, 509

Bond angles in (PCF₃)₅. A Correction. By CAROL J. SPENCER, PAUL G. SIMPSON and WILLIAM N. LIPSCOMB,
Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts, U.S.A.

(Received 26 September 1961)

Table 3. (Revised). Bond angles in (PCF₃)₅

PPP		FCP		FCF	
123	93·9°	111	111·0°	1'11	108°
234	102·7	1'11	120·0	1''11'	105
345	98·0	1''11	107·8	111''	104
451	108·3	222	114·5	2'22	105
512	103·3	2'22	107·0	2''22'	112
		2''22	109·6	222''	109
CPP		333		3'33	
115	95·6°	3'33	110·6°	3''33'	109
112	94·2	3''33	116·2	333''	105
221	94·6	444	115·3	4'44	106
223	95·1	4'44	108·1	4''44'	109
332	99·4	4''44	110·2	444''	108
334	100·5	555	116·0	5'55	108
443	107·8	5'55	109·8	5''55'	107
445	96·9	5''55	108·3	555''	107
554	95·7				
551	96·6				

In Table 3 of the X-ray diffraction study of (PCF₃)₅ (Spencer & Lipscomb, 1961) incorrect values of the bond angles were reported owing to the use of an incorrect cell parameter in the input of the computing program. A revised Table 3 is given here, from which a considerably greater internal consistency may now be perceived among the bond angles within the (PCF₃)₅ molecule. A further discussion of these bond angles and a comparison of the (PCF₃)₅ molecule with closely related molecules also containing small rings will be published by Prof. J. Donohue, who very kindly called our attention to the erroneous bond angles reported in our earlier paper.

Reference

SPENCER, C. J. & LIPSCOMB, W. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 250.

Acta Cryst. (1962). **15**, 509

Zur Kristallstruktur des Zinn-II-fluorides. Von G. BERGERHOFF, *Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn, Germany*

(Eingegangen am 10. Dezember 1961)

Als Beitrag zu der noch wenig untersuchten Kristallchemie des Zinns in seiner zweiten Oxydationsstufe wurde die Ermittlung der Struktur des durch seine physikalischen Eigenschaften auffallenden SnF₂ in Angriff genommen. Aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen eines aus flusssäurer Lösung gewonnenen Kristallspalters mit einem mittleren Durchmesser von 0,15 mm. ergab sich die monokline Elementarzelle zu:

$$a = 13,46, b = 4,92, c = 13,86 \text{ \AA}; \beta = 109,5^\circ.$$

Halbiert man die *c*-Achse, so deckt sich das Achsenverhältnis mit den von Marignac (1857) gemessenen Werten:

$$\begin{aligned} \text{Diese Arbeit: } & 2,736 : 1 : 1,4085; \beta = 109,5^\circ. \\ \text{Marignac: } & 2,7204 : 1 : 1,4078; \beta = 109^\circ 24'. \end{aligned}$$

Die von Nebergall (1952) angegebene Pulveraufnahme enthält im wesentlichen nur starke Reflexe (s.u.). Aus den Auslöschungen folgen die Raumgruppen C_{2h}^2-C2/c und C_s^4-Cc . Marignac gibt die Klasse C_{2h} an. Aus der pyknometrisch zu $d^{25} = 4,57 \text{ g.cm.}^{-3}$ bestimmten Dichte folgen 16 SnF₂ in der Elementarzelle.

Auf verschieden lang mit Mo $K\alpha$ -Strahlung belichteten Weissenbergaufnahmen geschätzte Intensitäten wurden nur mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Die Beobachtung, dass ca. 20% der *F*-Werte durchschnittlich zehnmal so stark waren wie die übrigen, wies auf eine spezielle Lageverteilung der Zinnatome hin. Die auf den Präzessionsaufnahmen auftretenden Pseudoauslöschungen: $0kl$ sehr stark nur mit $l = 8n$, $hk0$ sehr stark nur mit $h = 4n$ und $k = 2n$, die Pattersonprojektion auf (010) und anschließende Verfeinerung mit Fourier- und Least-Squares-Methoden ($h0l$ und hl Reflexe) führte auf die Koordinaten:

$$\text{Raumgruppe } C_{2h}^2-C2/c:$$

$$4 \text{ Sn in } (b): 0, \frac{1}{2}, 0;$$

$$4 \text{ Sn in } (e): 0, y, \frac{1}{4} \text{ mit } y \approx 0;$$

$$8 \text{ Sn in } (f): x, y, z \text{ mit } x=0,242, y=0,98, z=0,121.$$

Nur die Abweichung der Sn-Parameter aus $x = \frac{1}{4}$ und $z = \frac{1}{8}$ um 0,008 bzw. 0,004 bewirkt einen Beitrag der Sn-Atome zu den schwachen Reflexen. Da dieser nur gerade den Fluorbeitrag erreicht, zeigt eine Fourier-Synthese mit den aus Sn-Lagen berechneten Vorzeichen keine eindeutige Auflösung der Fluoratome.

Die Zinnatome bilden für sich nahezu eine tetragonal innenzentrierte Zelle wie sie der Rutiltyp besitzt. Die Abmessungen und Symmetrieelemente dieser Pseudozelle lassen aber eine Verwandtschaft zum Rutil fraglich erscheinen. Es wurde vielmehr auf Grund der allerdings vieldeutigen Sn-F-Vektoren des Pattersondiagrammes auf (010) und der kurzen *b*-Konstante ein Strukturvorschlag aufgestellt, in dem drei verschiedene Sn-F-Koordinationspolyeder zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Für die Reflexe ($h0l$) errechnet sich ein *R*-Wert von 18% und es ergeben sich plausible Atomabstände. Wie eine Rechnung mit willkürlichen Fluor-Parametern zeigt, hat die Lage der Zinnatome aber einen so grossen Einfluss auf den *R*-Wert, dass der an und für sich als brauchbar zu bezeichnende Wert für den Strukturvorschlag nicht als beweisend angesehen werden kann. Die Arbeit soll deshalb mit besseren Intensitäten fortgesetzt werden.

Literatur

- MARIGNAC, J. CH. (1857). *Ann. de Mines*, (5), **12**, 20, nach GROTH, P. *Chemische Kristallographie*, Bd. I, 207. Leipzig: Engelmann.
NEBERGALL, W. H., MUHLER, J. C. & DAY, H. G. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1604.