

# Etude Structurale du Dioxychlorure de Phosphore-hexachlorodétain(IV)-di- $\mu$ -dichlorophosphate. I. Structure Cristalline

PAR D. MORAS, A. MITSCHLER ET R. WEISS

*Laboratoire de cristallochimie associé au C.N.R.S., Institut de Chimie de Strasbourg,  
BP 296/R8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 4 novembre 1968)

Di(phosphoryl trichloride)hexachlorodétain(IV)-di- $\mu$ -dichlorophosphate,  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  crystallizes in the triclinic system with  $a=9.435 \pm 0.012$ ,  $b=10.650 \pm 0.013$ ,  $c=8.583 \pm 0.010$  Å,  $\alpha=108^\circ 45' \pm 20'$ ,  $\beta=120^\circ 51' \pm 20'$ ,  $\gamma=91^\circ 45' \pm 20'$ ;  $Z=1$ . Space group:  $P\bar{1}$ . The tin atom is octahedrally coordinated to three chlorine atoms and three oxygen atoms. Two oxygen atoms belong to two dichlorophosphate ions; the third belongs to phosphoryl trichloride. Eight-membered centrosymmetric rings are formed by tin and dichlorophosphate ions. 1208 intensities above background were collected by counter methods. The structure was refined with anisotropic temperature factors by least-squares methods to a conventional  $R$  index of 4.7% (weighted  $R_2=5.6\%$ ).

## Introduction

L'action de l'hémioxyde de chlore,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , sur une solution de tétrachlorure d'étain dans l'oxychlorure de phosphore conduit à un produit cristallisé ayant pour formule  $\text{SnO}_3\text{P}_2\text{Cl}_8$ . Cette réaction a été mise en évidence et étudiée par Dehnicke (1961). Cet auteur admet la formation d'un oxychlorure d'étain avec existence d'une double liaison  $\text{Sn}=\text{O}$  selon le schéma:  $\text{SnCl}_4 + \text{Cl}_2\text{O} = \text{SnOCl}_2 + 2\text{Cl}_2$  suivie d'une réaction d'addition avec le solvant:  $\text{SnOCl}_2 + 2\text{POCl}_3 = \text{SnOCl}_2 \cdot 2\text{POCl}_3$ . Cette hypothèse est fondée sur la présence, dans le spectre d'absorption infrarouge, d'une bande située à  $1065 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration  $\text{Sn}=\text{O}$ .

La présente étude montre qu'il existe, en fait, un empilement de motifs  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ . Il y a donc formation, en milieu rigoureusement anhydre, d'ions dichlorophosphate par action de l'hémioxyde de chlore. Cet ion n'avait été obtenu jusqu'à présent que par hydrolyse contrôlée (Goubeau & Schultz, 1958; Grunze, 1959).

## Partie expérimentale

$[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  a été préparé selon une méthode qui nous a été communiquée par Dehnicke & Weidlein (1967). Par passage lent d'un mélange de  $\text{Cl}_2\text{O}$  et d'oxygène dans une solution de  $\text{SnCl}_4$  dans  $\text{POCl}_3$  saturée à froid il y a formation d'un précipité cristallin. Les monocristaux s'obtiennent par redissolution du précipité à  $80^\circ\text{C}$  suivie d'un refroidissement lent. Ils sont très sensibles à l'humidité. Toutes les opérations doivent être effectuées en milieu rigoureusement anhydre. Des essais de recristallisation dans d'autres solvants pour obtenir des cristaux non lamellaires n'ont donné aucun résultat.

Les paramètres cristallins ont été déterminés sur chambre de précession à la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,5418$  Å). Les résultats ont été soumis au test de Delaunay. La centrosymétrie a été vérifiée à

l'aide du test statistique de Howells, Phillips & Rogers (1950). Les données cristallographiques trouvées pour  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  sont:

$$\begin{array}{ll} a = 9.435 \pm 0.012 \text{ \AA}, & \alpha = 108^\circ 45' \pm 20', \\ b = 10.650 \pm 0.013, & \beta = 120^\circ 51' \pm 20', \\ c = 8.583 \pm 0.010; & \gamma = 91^\circ 45' \pm 20'. \\ \text{Groupe spatial: } P\bar{1}; & Z=1; V=680,5 \text{ \AA}^3. \end{array}$$

La masse volumique, mesurée par flottaison dans le mélange iodure de méthyle-bromoforme,  $d_o = 2,50 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ , est en accord avec celle calculée pour un motif  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  par maille ( $d_c = 2,50 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED, à la longueur d'onde du molybdène ( $\lambda \text{ Mo } K\alpha = 0,71069$  Å) en utilisant le plan réflecteur (111) d'une lame de silicium comme monochromateur. Le monocristal utilisé, scellé dans un capillaire en verre de Lindemann, avait pour dimensions  $0,07 \times 0,25 \times 1$  mm, l'axe d'allongement étant [001]. Chaque réflexion a été mesurée avec une vitesse de balayage de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Pour la mesure des intensités ( $I_M$ ), l'angle de rotation du cristal, de part et d'autre de la position calculée, a varié de  $0,6^\circ$  à  $0,9^\circ$  pour les réflexions correspondant à un angle  $2\theta$  inférieur à  $25^\circ$ , pour les autres il est resté de  $0,5^\circ$ . Le fond continu ( $F_1, F_2$ ) a été mesuré pendant vingt secondes au début et à la fin de la mesure de chaque réflexion. Le facteur  $\tau$  définit le rapport du temps de comptage de la réflexion ( $I_M$ ) sur le temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ). L'ouverture du compteur à scintillation était de  $2^\circ$ . 2212 réflexions indépendantes ont été ainsi mesurées, correspondant à une inclinaison maximale du compteur de  $65^\circ$ .

Seules les intensités dont l'erreur relative, calculée selon l'expression:

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1 + F_2)]$$

est inférieure à 0,25 ont été utilisées pour la détermina-

tion de la structure, ce qui correspond à 1208 réflexions. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée en raison de la difficulté de définir la géométrie du cristal ( $\mu=36,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Détermination et affinement de la structure

Huit atomes dont l'atome d'étain ont été placés directement à l'aide de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les autres atomes ont été trouvés par la méthode de l'atome lourd.

Les constantes des facteurs de diffusion atomique utilisées sont celles de Moore (1963). Les corrections de dispersion anomale ont été faites avec les valeurs des *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Un affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes par une méthode de moindres carrés en utilisant le schéma de pondération de Cruickshank (1961) et à l'aide de la fonction différence conduit à une valeur de 0,0811 pour le facteur résiduel  $R_1=\sum ||F_o|-|F_c||/\sum |F_o|$ .

Trois cycles d'affinement par une méthode de moindres carrés avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont conduit à un facteur résiduel  $R$ , de 0,047; le facteur  $R_2=\{\sum w[|F_o|-|F_c|]^2/\sum w|F_o|^2\}^{1/2}$  ( $R$  pondéré de Hamilton) correspondant est égal à 0,056.

Les valeurs absolues des facteurs de structure des réflexions exclues [ $\sigma(I)/I>0,25$ ] ont pour valeur moyenne 6.

Le programme d'affinement utilisé (*SFLS* 5 de Prewitt, 1966, adapté pour IBM 360/65) procède par minimisation de l'expression  $\Sigma w(\Delta F)^2$ ,  $w$  étant une pondération affectée à chaque réflexion. Le schéma de pondération utilisé dans l'affinement est :

$$\begin{aligned} w &= 0,25 \quad \text{pour} \quad |F_o| < 5, \\ 0,25 < w < 1 &\quad \text{pour} \quad |F_o| < 10 \quad \text{et} \quad 100 < F_o < 200, \\ w &= 1 \quad \text{pour} \quad 10 < |F_o| < 100, \\ 0 < w < 0,25 &\quad \text{pour} \quad |F_o| > 200. \end{aligned}$$

Les valeurs des constantes d'échelles  $K$  n'ont pas été affinées. Les écarts-type ont été calculés à partir de la matrice inverse de la matrice d'affinement. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Le Tableau 3 donne la valeur des facteurs de structure observés et calculés ( $10|F_o|$  et  $10F_c$ ).

### Description et discussion de la structure

Le Tableau 4 donne les longueurs et les angles des liaisons ainsi que les écarts-type correspondants.

La structure cristalline est constituée par l'empilement de motifs cycliques  $[(\text{SnCl}_3, \text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  (Figs. 1 et 2). Le cycle possède un centre de symétrie.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et écarts-type

	$x$	$y$	$z$	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$
Sn	0,2074	0,2354	0,2985	0,00013	0,00012	0,00017
Cl(1)	0,1720	0,4229	0,4936	0,00064	0,00049	0,00075
Cl(2)	0,1866	0,0775	0,4280	0,00053	0,00045	0,00068
Cl(3)	0,5034	0,2957	0,4624	0,00050	0,00052	0,00075
Cl(4)	0,4052	-0,0953	0,2167	0,00047	0,00045	0,00064
Cl(5)	0,2703	-0,0918	-0,1954	0,00056	0,00054	0,00070
Cl(6)	0,2054	0,5542	-0,0107	0,00069	0,00048	0,00084
Cl(7)	0,0063	-0,2573	0,2895	0,00082	0,00071	0,00087
Cl(8)	0,3919	0,3173	-0,0257	0,00086	0,00076	0,00120
P(1)	0,2083	-0,0655	-0,0040	0,00045	0,00040	0,00060
P(2)	0,1942	0,3666	-0,0291	0,00052	0,00043	0,00067
O(1)	0,1829	0,3509	0,1256	0,00153	0,00112	0,00169
O(2)	0,0586	-0,1751	-0,0863	0,00118	0,00114	0,00156
O(3)	0,1953	0,0797	0,0611	0,00121	0,00107	0,00154

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotropes et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $B$ )  
Les facteurs anisotropes sont définis par l'équation:

$$F.T.=\exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*{}^2B_{11}+k^2b^*{}^2B_{22}+l^2c^*{}^2B_{33}+2hka^*b^*B_{12}+2hla^*c^*B_{13}+2klb^*c^*B_{23})].$$

	$B$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Sn	1,522	1,167	1,807	1,253	0,188	0,402	0,599
Cl(1)	4,209	5,387	3,780	3,721	1,214	2,919	1,049
Cl(2)	3,284	3,145	3,983	3,238	0,999	1,579	2,308
Cl(3)	4,353	1,500	5,201	4,338	-0,242	0,345	1,916
Cl(4)	3,357	1,949	4,141	2,993	1,267	0,599	1,585
Cl(5)	4,082	3,266	6,027	3,320	1,130	2,391	1,245
Cl(6)	4,608	6,332	3,343	5,613	1,380	3,773	2,556
Cl(7)	7,243	6,641	7,689	3,343	-2,472	1,438	0,287
Cl(8)	7,043	7,341	9,564	11,036	5,458	7,801	6,630
P(1)	2,153	1,687	2,536	2,203	0,684	1,003	1,001
P(2)	2,656	2,792	2,749	2,704	0,514	1,654	1,157
O(1)	2,966	3,063	3,495	2,992	0,969	1,698	1,946
O(2')	2,743	1,568	2,707	2,604	0,109	0,401	0,878
O(3)	2,581	2,240	3,394	2,202	1,233	1,168	1,257

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC
1	-1	3	482	524	2	-5	3	418	458	3	7	4	-300	267	-6	1	4	144	1x8	3	-8	4	427	427
2	-1	3	195	439	C	-5	3	273	267	2	6	4	263	277	-5	1	4	-472	4x6	5	-8	4	-254	245
4	-1	5	-155	281	1	5	-3	-461	447	C	6	-4	-444	471	-3	1	4	219	203	5	-7	4	-330	346
6	-1	3	406	369	2	5	-3	-298	279	-1	6	4	-289	297	-2	1	4	726	670	3	-7	4	252	268
4	-12	3	201	235	3	5	-3	467	356	-3	6	4	467	441	C	1	4	-295	286	0	-7	4	-302	279
5	-11	3	-157	200	4	5	-3	311	297	-4	6	4	-169	184	1	1	4	-428	471	2	-7	4	513	496
5	11	-3	-392	408	P	5	-3	285	277	-5	6	4	-398	38C	2	1	4	217	223	4	7	-4	-223	236
3	1C	-3	200	262	1C	4	-3	359	33C	-7	6	4	252	282	3	1	4	517	515	5	-7	4	-495	489
2	1C	-3	404	417	7	4	-3	-290	274	-8	6	4	230	228	5	1	4	-278	278	6	7	-4	189	205
L	-1C	3	-675	687	5	4	-3	664	694	-10	6	4	-172	218	4	C	4	290	251	7	7	-4	471	452
3	-1C	3	411	413	4	4	-3	626	649	-7	5	4	328	326	2	C	4	-409	442	9	7	-4	-241	276
>1C	3	-349	328	3	4	-3	-350	329	-6	5	4	299	302	1	0	4	-3C3	304	8	6	-4	381	330	
6	-5	3	312	3C5	2	4	-3	-692	643	-5	5	4	-465	455	0	0	4	904	937	6	6	-4	-368	341
4	-5	3	-402	4C7	1	4	-3	-463	431	-4	5	4	-330	316	-3	C	4	-1183	1127	5	6	-4	-545	54C
2	-5	3	356	375	C	-4	3	1062	1C45	-3	5	4	218	215	-5	0	4	1042	1095	4	6	-4	32C	305
1	-5	3	434	429	1	-4	3	668	692	-2	5	4	247	242	-7	0	4	-256	275	3	6	-4	563	532
1	-5	3	-471	484	2	-4	3	-384	436	-1	5	4	167	185	-8	0	4	-395	393	1	6	-4	-787	785
2	-5	3	-256	258	3	-4	3	-634	648	4	4	4	394	364	-1C	C	4	434	431	0	-6	4	-220	231
3	-5	3	429	447	5	-4	3	525	481	C	4	4	380	368	9	1	4	500	497	1	6	-4	318	340
4	-5	3	5C0	5C3	7	-3	3	-264	23C	-1	4	4	343	326	8	1	4	-223	249	2	-6	4	388	379
6	-5	3	-366	375	6	-3	3	-545	5C5	-3	4	4	-289	279	7	1	4	-416	423	3	-6	4	-274	275
7	-8	3	-287	249	5	-3	3	5C0	495	-6	4	4	484	474	6	1	4	-595	620	6	6	-4	3C9	256
4	-8	3	368	352	4	-3	3	313	329	-7	4	4	-273	274	5	1	4	5C7	540	5	-5	4	359	344
2	-8	3	-247	259	2	-3	3	-1146	1165	-8	4	4	-238	253	2	-1	4	-339	364	4	5	-4	391	389
3	-8	3	-333	326	1	-3	3	-768	787	-10	4	4	230	237	5	-1	4	378	356	3	-5	4	-447	435
4	-8	3	213	21C	C	-3	3	606	612	-9	3	4	319	333	4	12	-4	-243	250	2	-5	4	610	637
6	-7	3	-391	362	1	3	-3	9C7	873	-6	3	4	-492	535	2	12	-4	229	242	0	-5	4	325	358
5	-7	3	-325	317	2	3	-3	241	218	-4	3	4	709	706	1	-12	4	-238	249	1	5	-4	570	565
4	-7	3	398	378	3	3	-3	-841	804	-2	3	4	-652	592	3	-12	4	264	251	2	-5	4	-897	813
3	-7	3	489	489	4	-3	3	-1225	1211	-1	3	4	-32C	329	4	-11	4	-389	376	3	5	-4	603	553
2	-7	3	-163	193	5	2	-3	769	8C9	C	3	4	418	4C3	2	-11	4	295	311	4	5	-4	-287	291
1	-7	3	-448	438	6	3	-3	522	552	1	3	4	514	530	1	-11	4	279	293	5	5	-4	530	541
C	-7	3	-164	184	8	3	-3	-720	699	2	3	4	-384	416	1	11	-4	-362	365	6	5	-4	458	434
1	-7	3	55C	525	1C	3	-3	29C	25C	3	3	4	-514	513	3	11	-4	326	306	7	5	-4	-381	397
2	-7	3	164	164	5	2	-3	-320	314	5	3	4	223	223	6	11	-4	-275	329	8	5	-4	436	432
4	-7	3	-376	359	8	2	-3	-336	321	4	2	4	-546	524	4	10	-4	327	331	10	5	-4	275	277
6	-7	3	231	222	7	2	-3	204	199	1	2	4	649	666	1	10	-4	-328	337	8	4	-4	-248	256
7	-6	3	321	325	6	2	-3	482	496	0	2	4	-256	292	C	-1C	4	197	215	7	4	-4	4C7	418
6	-6	3	-222	207	4	2	-3	-627	658	-1	2	4	-647	627	1	-1C	4	276	272	6	4	-4	639	690
5	-6	3	-406	4C1	0	-2	3	-310	308	-2	2	4	-575	536	3	-10	4	-217	210	4	4	-4	-851	836
4	-6	3	-397	395	1	-2	3	-496	509	-3	2	4	-357	329	4	-10	4	-240	236	2	4	-4	77C	714
3	-6	3	66C	625	3	-2	3	249	27C	-4	2	4	853	862	2	-9	4	-438	429	1	4	-4	963	985
1	-6	3	-442	431	5	-2	3	-178	206	-5	2	4	-265	257	0	-9	4	417	431	0	-4	4	-436	436
0	-6	3	-520	5C2	6	-2	3	-274	247	-6	2	4	-636	672	3	9	-4	-368	368	1	-4	4	736	771
2	-6	3	655	67C	-2	10	4	247	259	-8	2	4	188	233	7	8	-4	202	305	2	-4	4	-277	272
3	-6	3	282	28C	-5	1C	4	-253	243	-9	2	4	393	369	6	0	4	233	215	3	-4	4	354	351
4	-6	3	-394	381	-1	9	4	227	275	-10	2	4	-362	36C	4	8	-4	-271	240	4	4	-4	522	492
5	-6	3	-359	4C2	-1	8	4	206	226	-9	1	4	-273	247	2	8	-4	271	256	6	4	-4	-497	480
7	-6	3	559	518	-2	7	4	-242	245	-8	1	4	287	289	1	0	-4	375	378	5	3	-4	-428	408
3	-5	3	-480	502	-1	7	4	-285	276	-7	1	4	395	405	C	-8	4	-363	354	3	-3	4	340	325
C	2	5	577	581	1	-1C	5	-355	391	C	-4	5	-709	736	-1C	1	6	354	350	7	8	-6	-326	291
5	2	5	286	27C	1	1C	5	-387	359	1	4	5	-283	308	-12	1	6	-319	314	5	8	-6	308	272
4	1	5	-274	269	2	10	-5	212	239	2	4	-5	282	279	-9	0	6	318	311	4	8	-6	232	211
1	1	5	334	366	4	1C	5	-297	287	4	4	5	146	156	-7	C	6	-349	376	2	8	-6	-461	476
C	1	5	222	249	6	1C	5	-225	228	5	4	5	-515	52C	-6	C	6	-488	504	1	8	-6	-203	207
-1	1	5	-356	358	7	9	-5	332	311	1C	4	5	-256	258	-5	0	6	18C	173	0	-8	6	253	246
-2	1	5	-343	321	5	9	-5	-249	238	9	3	5	-322	312	-6	0	6	642	607	1	8	-6	383	409
-3	1	5	5C2	478	4	9	-5	-282	28C	7	3	5	-335	332	-3	0	6	278	235	3	8	-6	-324	261
-7	1	5	212	227	2	9	-5	456	427	5	3	5	503	516	-1	0	6	-577	592	2	7	-6	431	412
-8	1	5	315	331	0	-9	5	-366	342	0	-3	5	208	200	0	0	6	250	238	1	7	-6	-329	340
-9	1	5	-247	248	1	-9	5	-291	267	1	-3	5	481	511	1	6	5	525	535	0	-7	6	320	314
-P	C	5	26	202	2	-5	5	-252	281	3	-3	5	-340	325	3	C	6	-463	445	1	7	-6	513	512
-7	C	5	326	347	3	-5	5	488	493	4	-3	5	-255	225	3	-1	6	347	320	3	7	-6	-607	800
-6	C	5	-430	455	5	-9	5	-272	238	4	-3	5	349	351	2	-1	6	342	336	4	7	-6	-495	509
-5																								

Tableau 3 (suite)

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC
-4	1C	C	-283	257	1	4	0	366	352	0	1C	1	-263	275	-3	4	1	-195	207	-4	0	1	-1141	1167
-2	1C	C	360	371	3	4	0	-277	293	-1	1C	1	-274	29C	-4	4	1	-711	736	-5	0	1	343	373
1	1C	C	-390	412	4	4	0	243	262	-3	1C	1	492	484	-5	4	1	191	215	-6	0	1	304	325
2	4	C	-282	268	5	4	0	3C1	28C	-5	1C	1	-231	223	-6	4	1	328	298	-8	0	1	-367	380
1	4	C	-248	257	7	4	0	-330	353	-7	9	1	367	366	-7	4	1	2C7	227	-9	0	1	-271	230
0	5	C	244	262	6	3	C	54C	536	-6	9	1	289	288	-8	4	1	-234	223	2	11	-1	-206	217
-1	4	C	260	298	5	3	0	265	253	-5	9	1	-304	308	-9	3	1	315	284	1	11	-1	-344	362
-2	4	C	-204	216	4	3	C	-3C9	316	-4	9	1	-371	364	-8	3	1	-278	265	1	11	1	427	461
-3	4	C	-318	328	3	3	0	-581	6C2	-2	9	1	436	427	-7	3	1	-392	385	2	11	1	282	262
-5	4	C	434	419	1	3	0	443	439	-1	9	1	294	313	-6	3	1	-306	307	3	11	1	-325	361
-8	4	C	174	214	-1	3	0	-1157	1C86	0	9	1	-204	203	-5	3	1	1CC7	1051	4	11	1	-247	228
-7	4	C	-262	273	-2	3	0	512	511	1	9	1	-375	36C	-3	3	1	-432	430	5	10	1	254	266
-8	4	C	-295	283	-3	3	C	283	217	4	8	1	263	278	-2	3	1	-739	705	3	9	-1	-165	199
-4	4	C	327	354	-4	3	C	286	326	2	8	1	-247	252	-1	3	1	-8C1	707	1	9	1	-203	208
-2	8	U	-372	4C1	-5	3	0	-408	424	-1	8	1	400	410	0	3	1	477	455	6	9	-1	-245	235
1	1	C	26C	293	-6	3	0	-251	245	-3	8	1	-473	483	1	3	1	306	313	7	8	1	252	242
5	7	C	-337	351	-7	3	0	213	226	-5	8	1	133	198	2	3	1	-578	603	5	8	-1	-348	356
4	7	C	-373	37C	-8	3	0	299	246	-6	8	1	473	5C	3	3	1	-575	621	2	8	1	361	368
2	7	C	884	882	-7	2	0	526	537	-8	8	1	-286	253	4	3	1	-378	405	1	8	-1	-421	418
1	7	C	266	249	-5	2	C	-29C	256	-7	7	1	-33B	326	5	3	1	565	591	0	8	1	-4C7	392
0	7	C	-47C	4C1	-4	2	C	-308	323	-4	7	1	406	413	7	3	1	-281	269	2	8	-1	568	565
-1	7	C	-517	563	-3	2	C	-233	222	1	7	1	287	288	6	2	1	511	525	4	8	-1	-342	345
-3	7	C	718	748	-1	2	0	-685	709	2	7	1	-219	212	5	2	1	292	292	5	8	-1	-245	247
-4	7	C	228	236	C	2	0	-649	593	3	7	1	-171	201	4	2	1	-362	408	6	7	-1	-288	276
-5	7	C	-564	591	1	2	0	551	5C8	4	6	1	-350	35C	3	2	1	-738	782	3	7	-1	554	562
-6	7	C	-308	277	2	2	0	-569	582	1	6	1	391	368	2	2	1	568	596	2	7	-1	397	409
-8	7	C	6C9	605	3	2	0	276	306	-1	6	1	-272	237	1	2	1	693	699	1	7	-1	-397	411
-7	6	C	365	331	4	2	0	-468	48C	-4	6	1	224	196	-1	2	1	-1585	1342	0	7	-1	-484	485
-6	6	C	167	204	7	2	0	26C	254	-5	6	1	-197	212	-3	2	1	289	287	1	7	-1	326	331
-5	6	C	-560	626	7	1	0	-229	220	-6	6	1	-348	364	-4	2	1	863	906	2	7	1	512	528
-4	6	C	-72C	749	6	1	0	-748	741	-6	5	1	-249	258	-6	2	1	-617	658	3	7	-1	42C	438
-3	6	C	256	269	5	1	0	295	3C0	-5	5	1	-469	479	-7	2	1	-341	359	4	7	-1	-7C8	740
-2	6	C	1CC7	98J	4	1	0	961	1C2C	-4	5	1	6C9	638	-8	2	1	403	399	5	7	-1	-213	210
-1	6	C	248	206	3	1	0	748	76C	-3	5	1	361	370	-9	2	1	381	383	7	7	-1	284	259
0	6	C	-1C1C	97F	2	1	0	-81C	859	-2	5	1	638	631	-8	1	1	360	376	8	6	-1	-283	259
1	6	C	-7C0	69E	1	1	0	-116C	12C3	-1	5	1	-58C	54C	-7	1	1	418	411	6	6	-1	462	464
2	6	C	39E	384	-2	1	0	4C4	454	C	5	1	-491	485	-5	1	1	-727	784	5	6	-1	480	485
3	6	C	590	621	-3	1	0	-351	389	1	5	1	379	382	-4	1	1	-594	619	4	6	-1	646	676
5	6	C	-568	592	-4	1	0	-835	883	2	5	1	9C2	913	-3	1	1	150C	1489	3	6	-1	441	423
6	6	C	234	218	-6	1	0	333	328	3	5	1	330	336	-2	1	1	714	756	1	6	-1	822	819
2	5	C	472	481	-7	1	0	256	239	4	5	1	-382	379	2	1	1	143C	1458	0	6	-1	661	629
1	5	C	218	20C	-8	1	0	-375	369	5	5	1	-449	451	3	1	1	338	352	1	6	-1	-290	292
C	5	C	-274	256	-9	1	0	-267	218	6	5	1	271	288	5	1	1	-216	226	2	6	-1	511	483
-1	5	C	695	671	-8	0	0	-297	294	6	4	1	-373	384	7	1	1	359	379	4	6	-1	431	444
-3	5	C	-334	354	-7	0	0	-605	576	3	4	1	492	534	6	0	1	-782	779	5	6	-1	403	405
-6	5	C	294	314	-6	0	0	223	21C	2	4	1	-261	274	5	0	1	248	221	6	6	-1	-272	236
-8	5	C	-346	342	-5	0	0	12C3	1272	1	4	1	-7C2	691	4	0	1	637	660	8	5	-1	-347	347
-9	4	C	3C8	289	-4	0	0	653	664	0	4	1	-304	279	3	0	1	422	463	6	5	-1	453	454
-7	4	C	-294	327	-3	0	0	-137Z	131V	-1	4	1	824	747	2	0	1	-752	768	4	5	-1	-319	308
-4	4	C	491	529	-2	0	0	-1320	1340	-2	4	1	691	681	1	0	1	-741	8C3	3	5	-1	1273	1244
-1	9	2	-261	251	4	4	2	-339	340	1	12	2	368	392	5	5	2	-347	345	6	-1	2	-268	248
-3	9	2	273	268	5	4	2	-464	476	4	12	2	-233	261	3	5	2	1C28	1064	5	-1	2	-4C2	404
-4	9	2	235	235	4	3	2	324	325	5	11	2	311	331	2	5	2	156	175	3	1	2	74C	761
-7	9	2	452	461	3	3	2	211	199	3	11	1	-362	4C7	1	5	2	-617	635	1	1	2	513	498
-5	9	2	-592	614	1	3	2	-940	578	2	11	1	-3C7	312	0	5	2	-529	539	3	1	2	330	335
-3	9	2	3C7	326	-1	3	2	775	714	1	11	1	252	28C	1	5	2	605	573	4	1	-2	-253	274
-2	9	2	440	443	-2	3	2	81C	753	0	11	2	271	264	2	5	2	-5C9	480	5	1	-2	-323	353
C	9	2	-543	586	-3	3	2	-352	356	2	11	2	-360	395	4	5	2	-653	647	6	1	-2	331	347
3	9	2	253	277	-4	3	2	-880	945	3	11	2	-200	258	5	5	2	-176	202	7	1	-2	297	295
5	7	2	-15C	223	-5	3	2	350	387	7	9	2	296	267	1	4	-2	-1347	1196	8	7	3	329	346
-6	6	2	-247	252	-5	2	2	134C	1384	5	9	2	-228	222	C	4	-2	-8C2	775	7	7	3	331	339
-5	6	2	258	258	-4	2	2	256	272	1	5	2	-262	26C	1	4	-2	376	418	6	7	3	-308	277
-3	6	2	-236	22C	-3	2	2	-901	933	C	5	2	-365	36C	2	4	-2	222	216	5	7	3	-375	333
C	6	2	3C1	31C	-1	2	2	-119A	112C	2	9	2	-340	351	3	4	-2	292	319	3	7	3	688	683
-2	6	2	-3C0	31C	-1	2	2	1005	8C1	3														

Les ions dichlorophosphate,  $(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-$ , jouent le rôle de coordinats bidentés entre les deux atomes d'étain.

### Entourage de l'atome d'étain

L'atome d'étain possède un entourage octaédrique. Les déformations de l'octaèdre sont un résultat d'un effet stérique des trois atomes de chlore sur les trois atomes d'oxygène. Les trois distances Sn-Cl ne sont pas significativement différentes entre elles. Les liaisons Sn-O sont de deux types. La liaison dative Sn- $\text{OPOCl}_3$  égale à  $2,147 \pm 0,016$  Å est nettement plus courte que celles trouvées par Brändén (1963) dans le composé d'addition  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  ( $2,25 \pm 0,05$ ) et ( $2,30 \pm 0,04$ ) Å. Les deux liaisons Sn-OPOCl<sub>2</sub> sont identiques ( $2,120 \pm 0,011$ ) Å. Les différences observées entre les longueurs des trois liaisons Sn-O ne sont pas significatives.

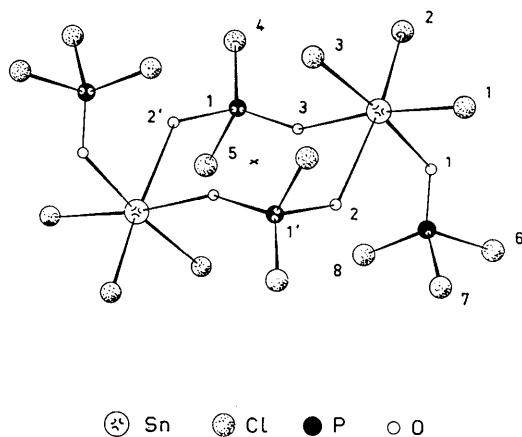


Fig. 1. Molécule de  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ .

Tableau 4. Longueurs et angles des liaisons

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses (Fig. 1).

Liaisons			
Sn-Cl(1)	2,317 (9) Å	P(1)-O(3)	1,485 (12) Å
Sn-Cl(2)	2,346 (8)	P(1)-O(2')	1,498 (12)
Sn-Cl(3)	2,339 (8)	P—Cl(6)	1,946 (16)
Sn-O(1)	2,147 (16)	P—Cl(7)	1,949 (7)
Sn-O(2)	2,119 (10)	P—Cl(8)	1,942 (11)
Sn-O(3)	2,120 (12)	P(1)-Cl(4)	1,988 (7)
P—O(1)	1,445 (18)	P(1)-Cl(5)	1,954 (10)

Angles			
Cl(1)-Sn—Cl(2)	99,4 (2) °	Cl(1)-Sn—O(1)	86,4 (4) °
Cl(1)-Sn—Cl(3)	99,2 (2)	Cl(1)-Sn—O(2)	86,5 (5)
Cl(2)-Sn—Cl(3)	98,8 (2)	Cl(2)-Sn—O(2)	91,4 (3)
O(1)-Sn—O(2)	79,2 (5)	Cl(2)-Sn—O(3)	91,4 (4)
O(1)-Sn—O(3)	81,3 (5)	Cl(3)-Sn—O(3)	89,3 (4)
O(2)-Sn—O(3)	79,1 (7)	Cl(3)-Sn—O(1)	90,0 (4)
Sn—O(2)-P(1')	139,9 (8)	Cl(2)-Sn—O(1)	168,5 (5)
Sn—O(3)-P(1)	141,2 (8)	Cl(3)-Sn—O(2)	165,3 (5)
Sn—O(1)-P	149,6 (9)	Cl(1)-Sn—O(3)	165,1 (4)
O(1)-P—Cl(6)	111,6 (6)		
O(1)-P—Cl(7)	111,8 (6)		
O(1)-P—Cl(8)	113,3 (6)		
Cl(6)-P—Cl(7)	105,2 (4)		
Cl(6)-P—Cl(8)	106,9 (4)		
Cl(7)-P—Cl(8)	107,7 (4)		

Tableau 5. Distances et angles de liaisons des ions dichlorophosphate

	$[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$	$\text{Mn}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$	$(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^*$
P—O(1)	$1,485 \pm 0,012$ Å	1,46 Å	1,45 Å
P—O(2)	$1,498 \pm 0,012$	1,47	1,47
P—Cl(1)	$1,988 \pm 0,007$	2,01	2,01
P—Cl(2)	$1,954 \pm 0,010$	2,02	2,01
O(1)-P—O(2)	118,0 (7) °	122,0 °	121,5 °
Cl(1)-P—Cl(2)	103,6 (3)	101,7	101,5
O(1)-P—Cl(1)	107,0 (8)	107,7	107,1
O(1)-P—Cl(2)	111,2 (8)	108,2	107,3
O(2)-P—Cl(1)	109,8 (7)	106,2	109,2
O(2)-P—Cl(2)	106,9 (7)	109,3	108,4

\* Danielsen & Rasmussen (1963).

### **Entourage des atomes de phosphore**

L'oxychlorure de phosphore,  $\text{POCl}_3$ , additionné sur l'étain ne présente aucune particularité. Les distances et les angles correspondent à ceux que l'on trouve dans la littérature (Corbridge, 1966).

L'ion dichlorophosphate par contre est beaucoup moins connu (Fig. 3). Les seules données structurales, relatives à cet ion, sont dues à Danielsen & Rasmussen (1963) qui ont mis l'ion en évidence dans le composé  $Mn(PO_2Cl_2)_2(CH_3COOC_2H_5)_2$ , préparé par l'hydrolyse contrôlée de  $POCl_3$ . Le Tableau 5 permet de comparer les distances relatives à cet ion. Les différences

entre les distances ne sont pas significatives. Par contre la liaison phosphore-oxygène est nettement plus longue dans  $\text{PO}_2\text{Cl}_2^-$  que dans  $\text{POCl}_3$ . Les déformations du tétraèdre peuvent s'expliquer par les fortes contraintes subies par les atomes de chlore dans les liaisons de van der Waals.

## *Cohésion cristalline*

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals (Tableau 6, Fig. 2). Les contacts dans les deux directions **a** et **b** se font essentiellement par les atomes de chlore de l'oxychlorure de phosphore et des ions dichlorophosphate. La cohésion de l'empile-

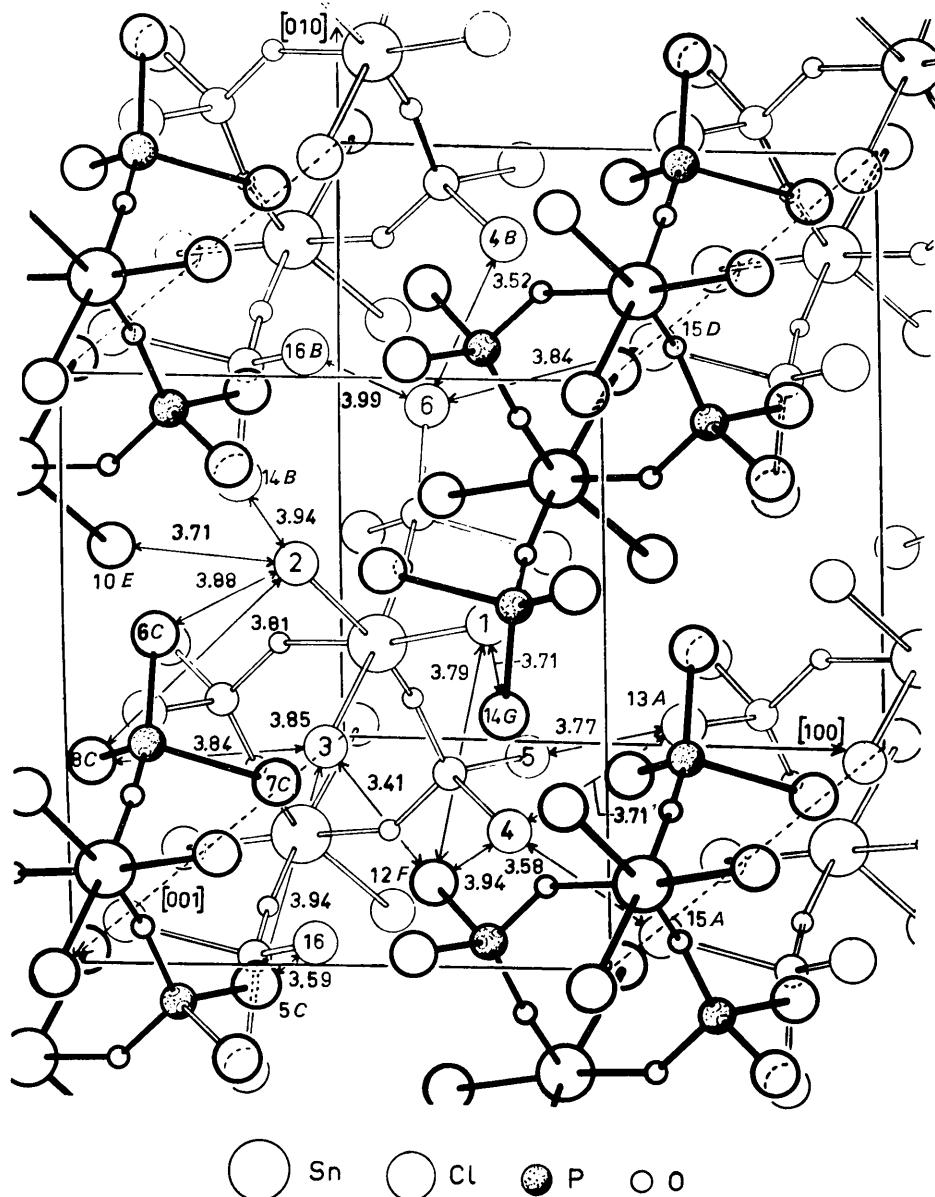


Fig.2. Projection du contenu de la maille sur le plan (001).

ment suivant l'axe **c** est assurée par des contacts entre tous les atomes de chlore, y compris ceux liés à l'étain. Les distances sont généralement comprises entre 3,7 et 3,9 Å, ce qui indique des liaisons de van der Waals assez faibles. Certaines liaisons qui se font avec les atomes de chlore des ions dichlorophosphate sont nettement plus fortes, leurs distances étant de 3,4 à 3,6 Å.

Tableau 6. Distances interatomiques intermoléculaires ( $d < 4 \text{ \AA}$ )

$\text{Cl}(1)-\text{Cl}(14G)$	3,72 Å	$\text{Cl}(3)-\text{Cl}(8C)$	3,84 Å
$\text{Cl}(1)-\text{Cl}(12F)$	3,79	$\text{Cl}(4)-\text{Cl}(15A)$	3,58
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(6C)$	3,88	$\text{Cl}(4)-\text{Cl}(12F)$	3,94
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(14B)$	3,94	$\text{Cl}(4)-\text{Cl}(13A)$	3,71
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(8C)$	3,81	$\text{Cl}(5)-\text{Cl}(13A)$	3,77
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(10E)$	3,71	$\text{Cl}(5)-\text{Cl}(16H)$	3,50
$\text{Cl}(3)-\text{Cl}(7C)$	3,85	$\text{Cl}(6)-\text{Cl}(15D)$	3,84
$\text{Cl}(3)-\text{Cl}(12F)$	3,42	$\text{Cl}(6)-\text{Cl}(4B)$	3,52
$\text{Cl}(3)-\text{Cl}(5C)$	3,94	$\text{Cl}(6)-\text{Cl}(16B)$	3,99

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance au Dr K. Dehnicke pour les renseignements qu'il nous a fournis lors de la préparation du produit.

#### Références

- BRÄNDÉN, C. I. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 759.  
 CORBRIDGE, D. E. C. (1966). *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3. New York: Interscience.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.  
 DANIELSEN, J. & RASMUSSEN, S. E. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1971.  
 DEHNICKE, K. (1961). *Z. Anorg. allg. Chem.* **308**, 72.  
 DEHNICKE, K. & WEIDLEIN, J. (1967). Private communication.  
 GOUBEAU, J. & SCHULTZ, P. Z. (1958). *Z. Anorg. allg. Chem.* **294**, 224.  
 GRUNZE, H. (1959). *Z. Anorg. allg. Chem.* **258**, 152.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. III. p. 215. Birmingham: Kynoch Press.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.  
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5*.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1726

### Etude Structurale du Dioxychlorure de Phosphore-hexachlorodétain(IV)-di- $\mu$ -dichlorophosphate. II. Etude des Spectres Mössbauer et Infrarouge

PAR D. MORAS ET R. WEISS

*Laboratoire de cristallochimie associé au C.N.R.S., Institut de Chimie de Strasbourg,  
BP 296/R8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 4 novembre 1968)

The Mössbauer spectra of  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  and  $\text{SnCl}_4\text{POCl}_3$  at 77°K and 298°K are discussed. The infrared spectrum of  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  has been interpreted with the help of crystal structure data.

L'établissement de la structure cristalline à l'aide des méthodes cristallographiques (Moras, Mitschler & Weiss, 1968a) montre que le composé de formule glo-

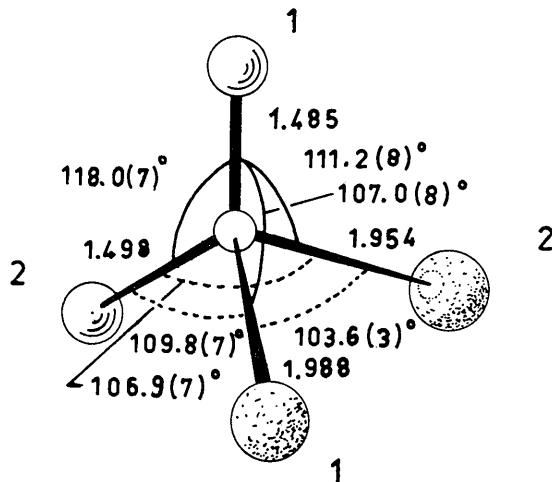


Fig. 3. Anion dichlorophosphate.

- bale  $\text{SnO}_3\text{P}_2\text{Cl}_8$  est constitué de molécules dimères cycliques,  $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$  comportant deux anions dichlorophosphate  $(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-$  jouant le rôle