

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

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

*Laboratoire de cristallographie 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:  $\text{SnOCl}_2 + 2\text{POCl}_3 = \text{SnOCl}_2, 2\text{POCl}_3$ . 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 ( $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). 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:

$$\begin{aligned} a &= 9,435 \pm 0,012 \text{ \AA}, & \alpha &= 108^\circ 45' \pm 20', \\ b &= 10,650 \pm 0,013, & \beta &= 120^\circ 51' \pm 20', \\ c &= 8,583 \pm 0,010; & \gamma &= 91^\circ 45' \pm 20'. \end{aligned}$$

Groupe spatial:  $P\bar{1}$ ;  $Z = 1$ ;  $V = 680,5 \text{ \AA}^3$ .

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 ( $\lambda \text{ Mo } K\alpha = 0,71069 \text{ \AA}$ ) 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  $0,07 \times 0,25 \times 1 \text{ mm}$ , 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 anormale 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  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

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  $R_2 = \{\Sigma w[|F_o| - |F_c|]^2 / \Sigma w|F_o|^2\}^{1/2}$  ( $R$  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:

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

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:

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

	$B$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
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	FC	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	188	3	-8	4	427	427	2	-3	4	891	850
2	-1	3	195	439	0	-5	3	273	267	2	6	4	263	277	-5	1	4	-472	496	5	-8	4	-254	245	1	-3	4	-493	505
4	-1	3	255	291	1	5	-3	-461	447	0	6	4	-444	471	-3	1	4	219	203	5	-7	4	-330	346	0	-3	4	-411	430
6	-1	3	406	365	2	5	-3	-298	279	-1	6	4	-289	297	-2	1	4	726	670	3	-7	4	252	268	1	3	-4	214	218
4	-12	3	203	239	3	5	-3	407	356	-3	6	4	467	441	0	1	4	-295	286	0	-7	4	-302	279	2	3	-4	1150	1028
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	3	3	-4	603	604
5	11	-3	-342	408	8	5	-3	285	277	-5	6	4	-398	380	2	1	4	217	223	4	7	-4	-223	236	4	3	-4	-353	376
3	10	-3	300	262	10	4	-3	359	330	-7	6	4	252	282	3	1	4	517	515	5	7	-4	-495	489	5	3	-4	-144	164
2	10	-3	464	417	7	4	-3	-290	274	-8	6	4	230	228	5	1	4	-278	278	6	7	-4	189	205	8	3	-4	254	256
1	10	-3	-675	687	5	4	-3	664	694	-10	6	4	-172	218	4	0	4	290	251	7	7	-4	471	452	9	3	-4	-272	262
3	10	3	411	413	4	4	-3	626	649	-7	5	4	328	326	2	0	4	-409	442	9	7	-4	-241	276	8	2	-4	260	258
6	-10	3	-349	328	3	4	-3	-350	329	-6	5	4	259	302	1	0	4	-303	304	8	6	-4	381	330	7	2	-4	-408	418
5	-5	3	312	305	2	4	-3	-692	643	-5	5	4	-465	455	0	0	4	904	937	6	6	-4	-368	341	6	2	-4	-378	402
4	-9	3	-402	407	1	4	-3	-463	431	-4	5	4	-330	316	-3	0	4	-1183	1127	5	6	-4	-545	540	5	2	-4	150	154
2	-9	3	356	375	0	-4	3	1062	1045	-3	5	4	218	215	-5	0	4	1042	1095	4	6	-4	320	305	1	2	-4	-296	331
1	-5	3	434	424	1	-4	3	668	652	-2	5	4	247	242	-7	0	4	-256	275	3	6	-4	563	532	0	-2	4	237	253
1	5	-3	-471	489	7	-4	3	-384	436	-1	5	4	167	185	-8	0	4	-395	393	1	6	-4	-787	785	1	-2	4	250	243
2	5	-3	-256	258	3	-4	3	-634	648	4	4	4	394	364	-10	-1	4	434	431	0	-6	4	-220	231	2	-2	4	-363	330
3	5	-3	429	447	5	-4	3	525	481	0	4	4	380	368	9	1	-4	500	497	1	-6	4	318	340	3	-2	4	316	357
4	5	-3	500	503	7	-3	3	-264	230	-1	4	4	343	326	8	1	-4	-223	249	2	-6	4	388	379	4	-2	4	-376	346
6	5	-3	-366	375	6	-3	3	-545	505	-3	4	4	-289	279	7	1	-4	-416	423	3	-6	4	-274	275	5	-2	4	204	221
7	8	-3	-287	249	5	-3	3	500	455	-6	4	4	484	474	6	1	-4	-595	620	6	-6	4	369	256	-1	7	5	220	231
4	8	-3	368	352	4	-3	3	313	329	-7	4	4	-273	274	5	1	-4	507	540	5	-5	4	359	344	-5	6	5	265	254
2	8	-3	-247	255	2	-3	3	-1146	1165	-8	4	4	-238	253	2	-1	4	-339	364	4	-5	4	391	389	-2	6	5	-245	224
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	2	5	5	419	413
4	-8	3	213	210	0	-3	3	606	612	-9	3	4	319	333	4	12	-4	-243	250	2	-5	4	-610	637	1	5	5	382	385
6	-7	3	391	362	1	3	-3	907	873	-6	3	4	-492	535	2	12	-4	229	242	0	-5	4	325	358	0	5	5	-350	388
5	-7	3	-325	317	2	-3	3	241	218	-4	3	4	709	706	-1	2	4	-238	249	1	5	-4	570	565	-1	5	5	-581	568
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	5	5	624	597
3	-7	3	489	489	4	3	-3	-1225	1211	-1	3	4	-320	329	4	-11	4	-389	376	3	5	-4	-603	553	-4	5	5	444	427
2	-7	3	-163	193	5	3	-3	765	805	0	3	4	418	403	2	-11	4	295	311	4	5	-4	-287	291	-5	5	5	-507	451
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	-6	5	5	-495	468
0	-7	3	-184	184	8	3	-3	-720	699	2	3	4	-384	416	1	11	-4	-362	365	6	5	-4	458	434	-8	5	5	417	403
1	7	-3	550	525	10	3	-3	290	250	3	3	4	-514	513	3	11	-4	326	306	7	5	-4	-381	397	-9	5	5	413	405
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	-10	5	5	-314	279
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	-11	5	5	-276	245
6	7	-3	231	222	7	2	-3	204	159	1	2	4	649	666	1	10	-4	-328	337	8	4	-4	-248	256	-10	4	5	-287	280
7	6	-3	321	325	6	2	-3	482	456	0	2	4	-256	292	0	10	-4	197	215	7	4	-4	467	418	-9	4	5	-271	260
6	6	-3	-222	207	4	2	-3	-627	658	-1	2	4	-647	627	1	10	4	276	272	6	4	-4	639	690	-7	4	5	506	514
5	6	-3	-406	401	0	-2	3	-310	308	-2	2	4	-575	536	3	10	4	-217	210	4	4	-4	-851	836	-5	4	5	-504	452
4	6	-3	-397	395	1	-2	3	-496	509	-3	2	4	357	329	4	10	4	-240	236	2	4	-4	770	714	-4	4	5	-619	568
3	6	-3	660	625	3	-2	3	249	270	4	2	4	853	862	2	-9	4	-438	429	1	4	-4	963	985	-2	4	5	512	476
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	4	5	-490	497
0	-6	3	-520	502	6	-2	3	-274	247	-6	2	4	-636	672	3	9	-4	-368	368	1	-4	4	-736	771	3	4	5	295	298
2	-6	3	655	670	-2	10	4	247	259	-8	2	4	188	233	7	8	-4	282	305	2	-4	4	-277	272	-3	3	5	-238	236
3	-6	3	282	280	-5	10	4	-253	243	-9	2	4	353	369	6	8	-4	354	359	3	-4	4	354	351	-8	3	5	-411	407
4	-6	3	-394	381	-1	9	4	227	275	-10	2	4	-362	360	4	8	-4	-271	240	4	-4	4	522	492	-10	3	5	253	262
5	-6	3	-359	402	-1	8	4	208	226	-9	1	4	-273	247	2	8	-4	271	256	6	-4	4	-497	480	-11	2	5	-254	229
3	-6	3	559	518	-2	7	4	-242	245	-8	1	4	287	289	1	8	-4	375	378	5	-3	4	-428	408	-9	2	5	313	322
3	-5	3	-480	502	-1	7	4	-285	276	-7	1	4	395	405	0	-8	4	-363	354	3	-3	4	340	325	-4	2	5	467	453
0	2	5	577	581	1	-10	5	-355	351	0	-4	5	-709	736	-10	1	6	354	350	7	8	-6	-324	291	7	7	-7	337	353
5	2	5	286	270	1	10	-5	387	359	1	4	-5	-283	308	-12	1	6	-319	314	5	8	-6	308	272	2	7	-7	532	512
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	0	-7	7	-438	410
1	1	5	334	346	4	10	-5	-297	287	4	4	-5	146	156	-7	0	6	-349	376	2	8	-6	-461	476	0	-6	7	-319	363
0	1	5	222	245	6	10	-5	225	228	5	4	-5	-515	520	-6	0	6	-488	504	1	8	-6	-203	207	1	6	-7	-527	551
-1	1	5	-356	356	7	9	-5	332	311	10	4	-5	-256	258	-5	0	6	180	173	0	-8	6	253	246	3	6	-7	553	568
-2	1	5	-343	321	5	9	-5	-249	238	9	3	-5	322	312	-4	0	6	642	607	1	-8	6	383	409	6	6	-7	-614	677
-3	1	5	502	478	4	9	-5	-282	280	7																			



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-OPCl<sub>3</sub> 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.

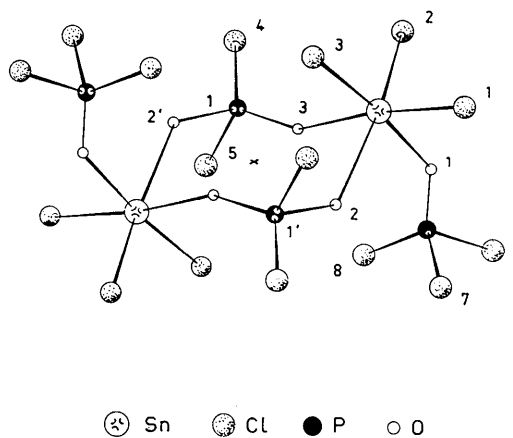


Fig. 1. Molécule de  $[(\text{SnCl}_3 \cdot \text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ .

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).



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 ( $d < 4 \text{ \AA}$ )

Cl(1)–Cl(14G)	3,72 Å	Cl(3)–Cl(8C)	3,84 Å
Cl(1)–Cl(12F)	3,79	Cl(4)–Cl(15A)	3,58
Cl(2)–Cl(6C)	3,88	Cl(4)–Cl(12F)	3,94
Cl(2)–Cl(14B)	3,94	Cl(4)–Cl(13A)	3,71
Cl(2)–Cl(8C)	3,81	Cl(5)–Cl(13A)	3,77
Cl(2)–Cl(10E)	3,71	Cl(5)–Cl(16H)	3,50
Cl(3)–Cl(7C)	3,85	Cl(6)–Cl(15D)	3,84
Cl(3)–Cl(12F)	3,42	Cl(6)–Cl(4B)	3,52
Cl(3)–Cl(5C)	3,94	Cl(6)–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 cristallographie 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  $\text{SnCl}_4\text{2POCl}_3$  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-

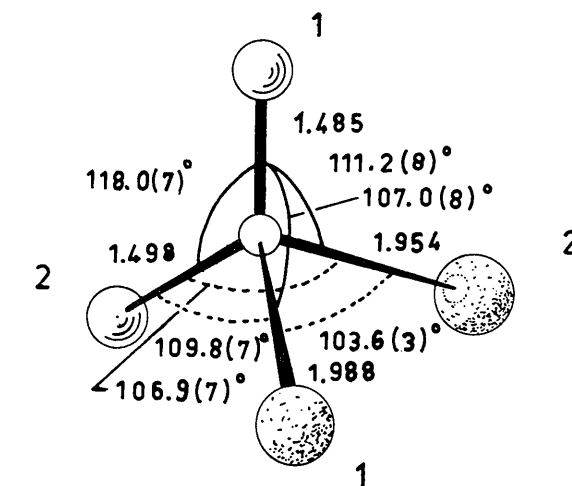


Fig. 3. Anion dichlorophosphate.

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