

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- μ -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-

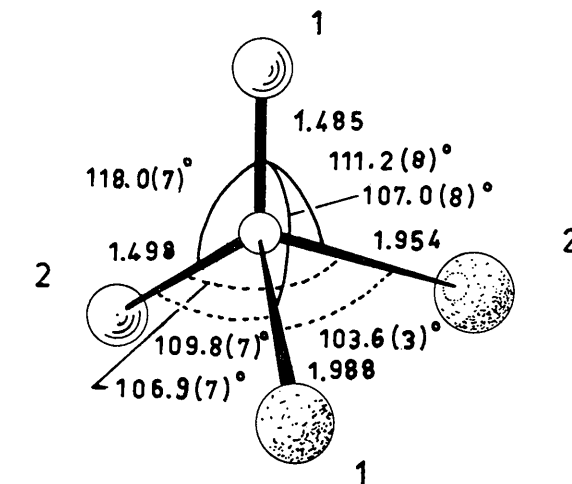


Fig. 3. Anion dichlorophosphate.

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

de ponts bidentés entre deux cations complexes $(\text{Cl}_3\text{SnPOCl}_3)^+$. L'atome d'étain possède un entourage octaédrique déformé (Fig. 1).

Partie expérimentale

Spectres infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Beckman (modèle IR 11) entre 400 et 1400 cm^{-1} . Le produit a été dispersé dans le Nujol et placé entre deux plaques de KBr.

Spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés sur un spectromètre NSEC (modèle AM 1) avec une source constituée par un alliage Sn-Pd. Le rayonnement X parasite de la source a été éliminé à l'aide d'une feuille de palladium. Les produits ont été finement broyés pour éviter les orientations préférentielles et placés dans une capsule étanche entre deux feuilles de mylar.

Le spectromètre a été étalonné à l'aide du spectre Mössbauer du fer naturel. Les résultats expérimentaux ont été affinés par une méthode de moindres carrés à

l'aide du programme *PARLOR* (Rhodes, O'Neal & Spijkerman, 1966).

Résultats et discussion

Deux règles empiriques ont été établies à partir des résultats de spectroscopie Mössbauer des composés de l'étain (Herber, 1966). Ces règles sont vérifiées pour les deux composés étudiés, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ et $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ dont les structures cristallines et moléculaires sont connues (Brändén, 1963).

L'amplitude du paramètre q (Tableau 1), défini par le rapport: $q = \Delta/\delta$, δ étant le déplacement isomérique rapporté à SnO_2 , peut être reliée à l'état d'hybridation de l'atome d'étain. Pour $q \geq 2,1$ l'hybridation est sp^3d ou sp^3d^2 . Si on prend pour valeur du déplacement isomérique de SnO_2 par rapport à Sn-Pd ($-1,46\text{ mm.s}^{-1}$) (Herber & Parisi, 1966) cette règle est vérifiée pour les deux composés ($q = 3,40$ et $2,56$).

L'importance de l'absorption résonante peut être reliée à l'état de polymérisation des molécules. On constate en effet que $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, qui est un monomère ne présente pas de bandes d'absorption résonante à 298°K alors que $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ qui est un dimère présente une forte absorption résonante même à température ordinaire.

Eclatement quadrupolaire

Le trait caractéristique de ces résultats réside dans la faiblesse de l'éclatement quadrupolaire pour $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$. L'élargissement important de la bande d'absorption observée à 77°K permet de supposer qu'il s'agit en fait d'un éclatement quadrupolaire non résolu. La valeur de cet éclatement quadrupolaire a été déterminée par une méthode de moindres carrés à l'aide du programme *PARLOR* en admettant un profil Lorentzien pour les courbes composantes.

La variation de l'éclatement quadrupolaire avec la température et le fait que les cristaux de $[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$ sont principalement covalents impliquent que le gradient de champ électrique provient d'une distribution non sphérique des électrons autour du noyau d'étain. La faiblesse de cet éclatement quadrupolaire indique que la dissymétrie électronique est également faible. Le fait est surprenant parce que l'en-

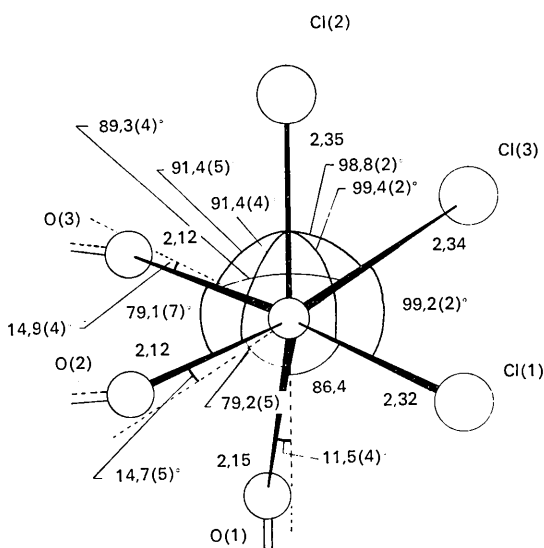


Fig. 1. Entourage de Sn^{IV} .

Tableau 1. Paramètres Mössbauer

Composé	T (°K)	δ_0 (mm s. ⁻¹)	ΔE_Q (mm s. ⁻¹)	Γ (mm s. ⁻¹)	h(%)
$[(\text{SnCl}_3\text{POCl}_3)^+(\text{PO}_2\text{Cl}_2)^-]_2$	298	-1,32	0,30	1,33	3
	77	-1,25	0,75	1,40	11
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$	298	—	—	1,48	0
	77	-1,02	1,13	1,20 1,22	7

$$h\% = \frac{N_o - N}{N_o} = \text{pourcentage d'effet.}$$

L'incertitude sur le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire est de $0,06\text{ mm.s}^{-1}$ et $0,03\text{ mm.s}^{-1}$ sur les largeurs à mi-hauteur en considérant un profil Lorentzien.

tourage de l'atome d'étain, constitué de deux types d'atomes, s'écarte nettement de la symétrie O_h (Fig. 1). Ce résultat a cependant déjà été rencontré pour maints composés d'étain hexacoordiné et a été interprété par Greenwood & Ruddick (1967).

La légère dissymétrie de la densité électronique est probablement introduite par les oxygènes des groupements d'oxychlorure de phosphore. La contribution des électrons $p\pi$ de ces atomes d'oxygène à la liaison phosphore-oxygène implique une absence d'interactions avec les orbitales $d\pi$ de l'étain et introduit une dissymétrie dans la densité électronique autour de cet atome. Cette interprétation est en accord avec les spectres d'absorption infrarouge de ces composés qui montrent que la liaison phosphore-oxygène de POCl_3 est très peu affaiblie par l'addition. Le spectre Mössbauer de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ (Fig. 2) est en accord avec cette hypothèse. L'éclatement quadrupolaire plus important ($\Delta = 1,13 \text{ mm.s}^{-1}$) peut être ainsi relié au fait qu'il y a deux groupements POCl_3 additionnés.

Spectres infrarouge

Les bandes d'absorption (Tableau 2) dues au groupement POCl_3 sont très peu affectées par l'addition. Leur assignation est conforme à l'analyse effectuée par Nakamoto (1963). L'absence de la vibration d'élongation symétrique $\nu_s \text{PCl}_3$ s'explique par les contraintes

des liaisons intermoléculaires $\text{Cl}-\text{Cl}$. Le léger accroissement de la fréquence de vibration $\text{P}=\text{O}$ est en désaccord avec l'interprétation de Sheldon & Tyree (1958) mais s'explique à l'aide de la spectroscopie Mössbauer par l'absence d'interactions $p\pi-d\pi$.

Tableau 2. Assignation de bandes d'absorption infrarouge entre 400 et 1400 cm^{-1}

Fréquence (cm^{-1})	Mode de vibration	Intensité
565	$\nu_s \text{PCl}_2$	<i>M</i>
590	$\nu_{as} \text{PCl}_3$	<i>TF</i>
620	$\nu_{as} \text{PCl}_2$	<i>M</i>
635	δPO_2	<i>f</i>
655	νSnO_1	<i>f</i>
675	νSnO_{23}	<i>f</i>
1065	$\nu_s \text{PO}_2$	<i>MF</i>
1180	$\nu_{as} \text{PO}_2$	<i>F</i>
1310	$\nu \text{P}=\text{O}$	<i>F</i>

TF=très forte, *F*=forte, *M*=moyenne, *f*=faible.

Les bandes d'absorption de l'anion dichlorophosphate (PO_2Cl_2^-) ont été assignées conformément à l'analyse de Goubeau & Schultz (1958) sur l'acide dichlorophosphorique.

Nous remercions Monsieur le Professeur Adloff, Directeur du Département de Chimie Nucléaire du

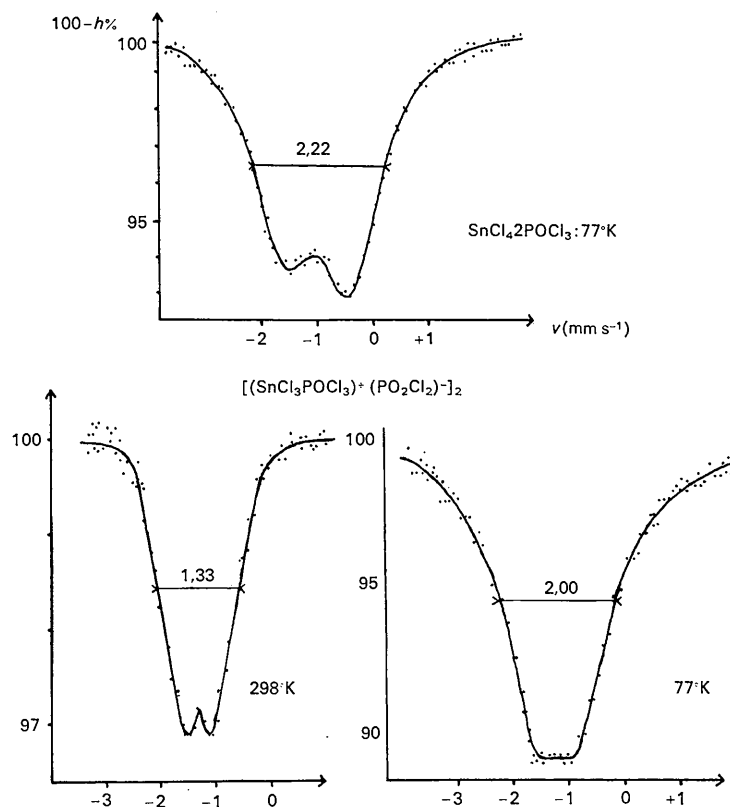


Fig. 2. Spectres Mössbauer.

Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Nos remerciements vont également à Monsieur Friedt pour l'enregistrement des spectres Mössbauer ainsi que pour les nombreuses et utiles discussions.

Références

- BRÄNDÉN, C. I. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 759.
 GOUBEAU, J. & SCHULTZ, P. (1958). *Z. Phys. Chem.* **14**, 19.
 GREENWOOD, N. N. & RUDDICK, J. N. R. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1679.
 HERBER, R. H. (1966). *Annu. Rev. phys. Chem.* **17**, 261.
 HERBER, R. H. & PARISI, G. H. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 769.
 MORAS, D., MITSCHLER, A. & WEISS, R. (1968a). *Chem. Com.* **1**, 26.
 MORAS, D., MITSCHLER, A. & WEISS, R. (1968b). *Acta Cryst.* **B25**, 1720.
 NAKAMOTO, R. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 112. New York: John Wiley.
 RHODES, E., O'NEAL, W. L. & SPIJKERMAN, J. J. (1966). NBS Technical Note 404, p. 108.
 SHELDON, J. C. & TYREE, S. Y. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4775.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1729

The Crystal Structure of Nb₂Se*

BY B. R. CONARD L. J. NORRBY† AND H. F. FRANZEN

Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa, U.S.A.

(Received 8 July 1968)

The crystal structure of Nb₂Se has been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The compound crystallizes in the monoclinic space group *C2/m* with unit-cell dimensions: $a=13.992$, $b=3.422$, $c=9.283$ Å, $\beta=91.76^\circ$. The unit cell contains eight formula units. Refinement of the structure was performed by least-squares treatment of positional parameters and anisotropic temperature factor coefficients with three-dimensional data. All niobium atoms have distorted cubic coordination with additional near neighbors adjacent to the cube faces. The selenium atoms are bonded to between five and six niobium atoms. There is no selenium-selenium bonding in the compound. The similarities and differences between Nb₂Se and other metal-rich chalcogen compounds such as Nb₂₁S₈, Ti₅Te₄ and Ti₂S, are discussed.

Introduction

The monoselenide region of the niobium-selenium system has been investigated by Brixner (1962), by Revolinsky, Brown, Beerntsen & Armitage (1965), by Schäfer & Fuhr (1965), and by Selte, Bjerkelund & Kjekshus (1966). The region $Se/Nb < 1$, however, has received relatively little attention. Selte & Kjekshus (1963) reported a phase, Nb₅Se₄, isostructural with Ti₅Te₄ (Grønvold, Kjekshus & Raaum, 1961). They indexed all lines on the powder pattern of Nb₅Se₄ on a tetragonal basis with parameters: $a=9.871$, $c=3.4529$ Å. No other compounds have been reported below the ratio $Se/Nb=0.8$.

The application of high temperature techniques has been successful in the preparation of many metal-rich chalconides (*cf.* Franzen, Smeggil & Conard, 1967). The crystal structures of these compounds have been consistent with an interpretation of the bonding in mono- and lower chalconides of transition metals (Franzen, 1966). Comparisons of the metal-rich com-

pounds of the Group IV transition metals with those of Group V have suggested that the roles of the chalcogen in bonding in these groups of compounds are somewhat different. For example, compare Ta₂S (Franzen & Smeggil, 1969) with the Ti₂S structure type (Owens, Conard & Franzen, 1967).

The purpose of the present work was to investigate the metal-rich region of the Nb-Se system, with the use of high temperature preparative techniques, to ascertain whether a metal-rich selenide of niobium could be synthesized, and to determine whether its structure was in accord with the above mentioned ideas concerning bonding in metal-rich chalconides and phosphides.

Experimental

The method of high temperature preparation has been described previously (Franzen, Smeggil & Conard, 1967). The Nb₂Se sample was prepared at a final annealing temperature of 1515°C. The niobium metal was obtained from E. I. Du Pont de Nemours & Co. The 99.999% selenium was obtained from Alfa Inorganics, Inc.

X-ray investigation of the sample was performed with Guinier powder and Weissenberg single-crystal techniques. For the Weissenberg exposures the crystal

*Work was performed in the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission. Contribution No. 2357

† Present address: Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, Sweden.