

Structure Cristalline de l'Oxychlorure de Baryum, Ba_4OCl_6

PAR B. FRIT, B. HOLMBERG* ET J. GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C.N.R.S. 33-Talence, France

(Reçu le 3 mars 1969)

Ba_4OCl_6 , a new oxychloride prepared by solid state reaction, crystallizes as white hexagonal needles with unit-cell dimensions $a=9.97$, $c=7.49$ Å, space group $P6_3mc$. The structure has been determined by Patterson and Fourier methods and refined by least-squares procedures. The reliability index $R=0.052$ is satisfactory. The structure can be considered as an imbrication of two types of anionic polyhedra surrounding barium atoms. Oxygen atoms are surrounded tetrahedrally by barium atoms.

L'étude systématique des systèmes MX_2-MO ($M=Ba$, Sr et $X=Cl$, Br , I) a permis de mettre en évidence une famille inédite d'oxyhalogénures alcalino-terreux isotypes et de composition M_4OX_6 (Frit, Tanguy & Hagenmuller, 1966; Frit, Moakil Chbany & Hagenmuller, 1968). Tout récemment ces résultats ont pu être étendus au calcium par la préparation de deux phases homologues: Ca_4OCl_6 et Ca_4OBr_6 .

Aucune structure de type M_4OX_6 n'ayant été étudiée jusqu'ici nous avons dû déterminer la structure cristalline de ces nouveaux oxyhalogénures. Leur hygroscopicité décroissant respectivement de l'oxyiodure à l'oxychlorure et du calcium au baryum le choix de l'oxychlorure de baryum s'imposait pour une telle étude. Seuls en effet les cristaux de Ba_4OCl_6 peuvent être exposés assez longuement à l'air libre sans s'hydrater.

Préparation et caractérisation

L'oxychlorure Ba_4OCl_6 est préparé par synthèse directe à $900^\circ C$, en nacelle d'or, sous atmosphère d'azote pur et anhydre à partir de quantités stœchiométriques de chlorure et d'oxyde de baryum. La réaction, complète après 12 heures de chauffe, donne naissance à une poudre blanche, bien cristallisée, très légèrement hygroscopique et qui de ce fait doit être manipulée en boîte à gants. Ba_4OCl_6 fond d'une manière congruente à $980 \pm 10^\circ C$. Son spectre de poudre réalisé à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer pour la radiation $K\alpha$ du cuivre est donné au Tableau 1. Le germanium a servi d'étalon interne. Des monocristaux bien formés et de taille convenable pour une étude radiocristallographique ont été obtenus par fusion de Ba_4OCl_6 suivie d'un refroidissement lent. Le système cristallin, le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres ont été déterminés par observation des clichés obtenus à l'aide d'un rétigraphe Rinsky. Les paramètres ont été affinés par indexation du spectre de poudre. Ils sont donnés avec les autres constantes cristallographiques dans le Tableau 2.

Tableau 1. Spectre de poudre de Ba_4OCl_6 (Cu $K\alpha$)

$h k l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 0 0	8,65	8,63	F
1 0 1	5,69	5,66	f
2 0 0	4,32	4,32	tF
{ 0 0 2	3,75	{ 3,745	tF
{ 2 0 1		{ 3,740	
{ 1 1 2	2,997	{ 2,994	F
{ 2 1 1		{ 2,992	
3 0 0	2,880	2,878	f
2 0 2	2,843	2,829	F
3 0 1	2,691	2,687	F
2 2 0	2,494	2,493	F
2 1 2	2,470	2,460	m
1 0 3	2,415	2,398	m
3 1 0	2,399	2,395	f
{ 3 0 2	2,286	{ 2,282	tf
{ 3 1 1		{ 2,281	
2 0 3	2,173	2,161	m
{ 2 2 2	2,078	{ 2,075	m
{ 4 0 1		{ 2,074	
3 1 2	2,021	2,018	tf
{ 2 1 3	1,982	{ 1,983	f
{ 3 2 0		{ 1,981	
3 2 1	1,917	1,915	tf
{ 3 0 3	1,886	{ 1,886	f
{ 4 1 0		{ 1,884	
{ 0 0 4	1,875	{ 1,873	f
{ 4 0 2		{ 1,870	
{ 1 0 4	1,829	{ 1,830	f
{ 4 1 1		{ 1,827	
{ 3 1 3	1,728	{ 1,728	tf
{ 5 0 0		{ 1,727	
{ 4 1 2	1,684	{ 1,6831	f
{ 5 0 1		{ 1,6827	
3 3 0	1,663	1,662	tf

Tableau 2. Données cristallographiques de Ba_4OCl_6

Symétrie:	Hexagonale
Paramètres:	$a=9,97 \pm 0,01$ Å
	$c=7,49 \pm 0,01$
Extinctions systématiques:	$hh2hl, l=2n+1$
Groupes spatiaux possibles:	$P6_3mc, P\bar{6}2c, P6_3/mmc$
D_m	3,98
D_x	4,01
Z	2

Détermination de la structure

Le cristal étudié avait la forme d'un prisme hexagonal à peu près régulier de 1 mm de long pour une section

* Research Institute of National Defence, Department 4, Stockholm, Suède.

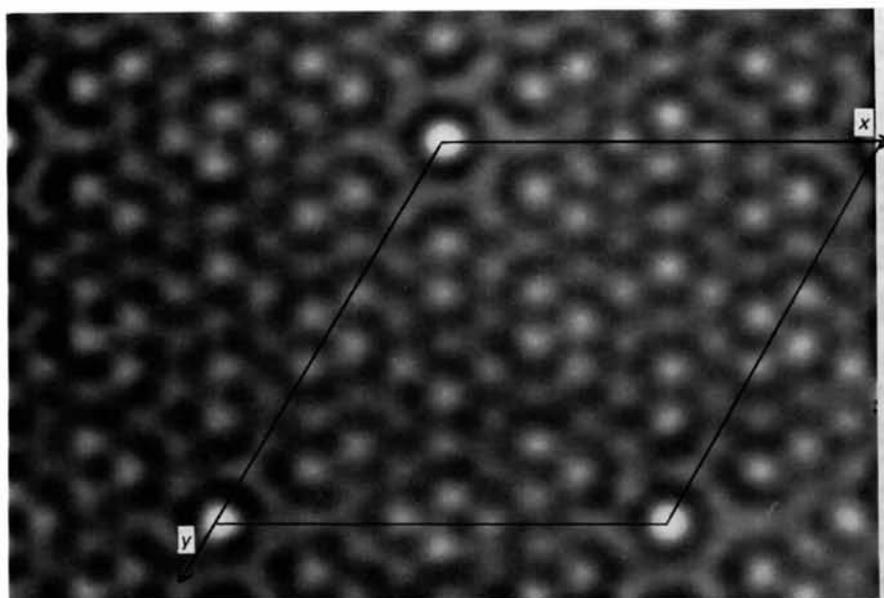


Fig. 1. Projection de la fonction de Patterson sur le plan (001).

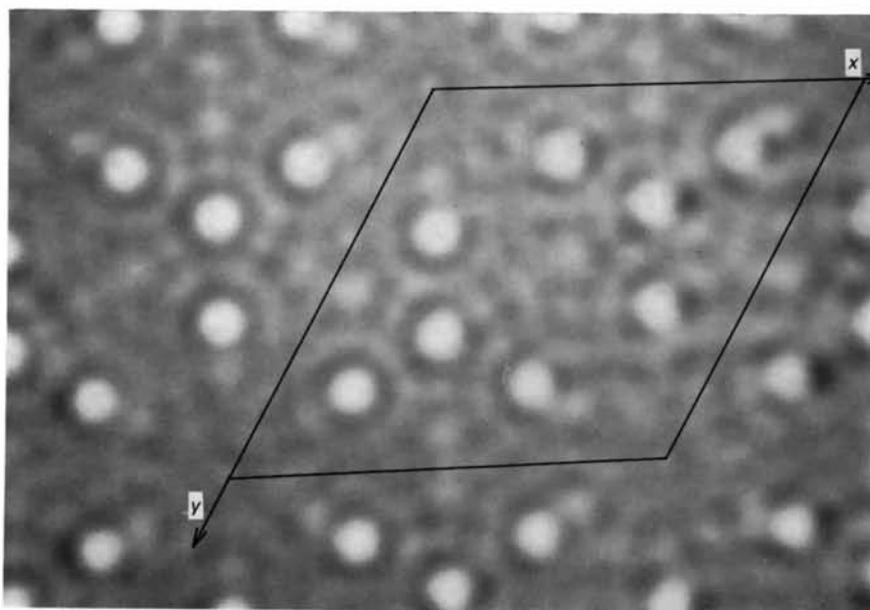


Fig. 2. Projection de la densité électronique sur le plan (001).

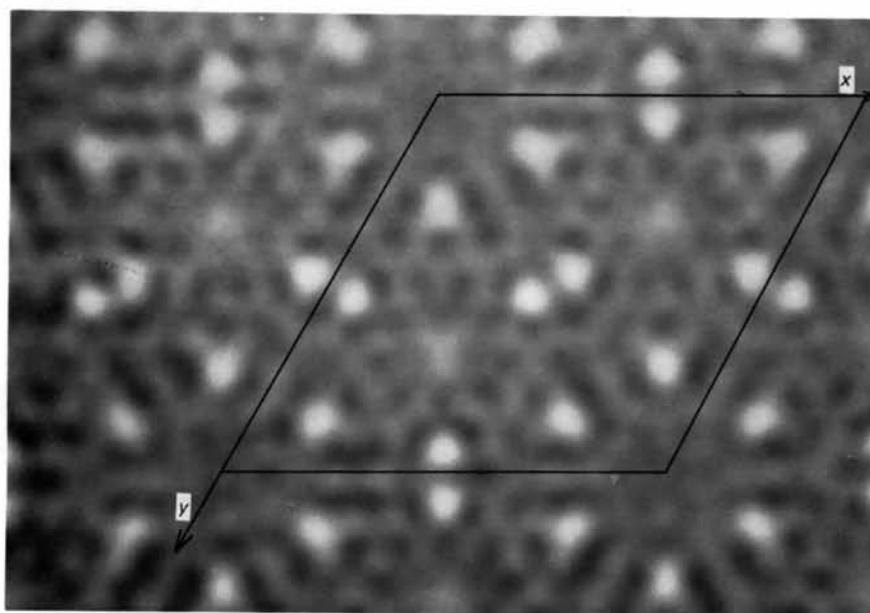


Fig. 3. Synthèse de Fourier effectuée avec les valeurs des différences ($F_o - F_c$ baryum).

dont le rayon était d'environ $R=0,02$ mm. Les clichés des plans réciproques (hkl) ($l=0, 1, 2, 3$) ont été effectués à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement utilisé: $K\alpha$ du cuivre).

L'intensité diffractée par chaque famille de plans a été déterminée à partir des diagrammes de Weissenberg en mesurant le noircissement des taches à l'aide d'un microdensitomètre Vassy MD3. Outre la correction par le facteur de Lorentz-polarisation des corrections d'absorption se sont avérées nécessaires; le coefficient d'absorption linéaire μ de Ba_4OCl_6 pour la raie $K\alpha$ du cuivre est en effet égal à 1055 cm^{-1} , ce qui en assimilant le cristal à un cylindre de $0,04$ mm de diamètre implique une valeur de μR égale à $2,11$. Les facteurs de correction A^* sont ceux donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les facteurs de structure observés sont donnés alors par la relation:

$$F_o(hkl) = \sqrt{I_o(hkl) \cdot A^*} / Lp.$$

Les facteurs de diffusion atomique pour Ba^{2+} et Cl^- sont ceux donnés par *International Tables* (1962) et pour O^{2-} ceux donnés par Suzuki (1960).

Les calculs ont été effectués sur IBM 1130 et IBM 7090 (Programme: *X-ray System 63*).

L'observation de la projection $P(uv0)$ de la fonction de Patterson sur le plan (001) obtenue au photosommateur de von Eller et représentée à la Fig. 1 a permis de déterminer les cotes x et y des atomes de baryum: l'un occupe une position à deux équivalents ($\frac{1}{3}; \frac{2}{3}$) et l'autre une position à six équivalents (0,19; 0,38). Un

premier calcul révèle un bon accord entre les 31 facteurs de structure observés et calculés dans le plan ($hk0$). Le coefficient de reliabilité est en effet égal à 0,26.

En supposant que le baryum, atome lourd, impose son signe à la grande majorité des facteurs de structure, la projection de la densité électronique $\rho(xy0)$ sur le plan (001) a été obtenue par transformée de Fourier des facteurs de structure observés, réalisée au photosommateur (Fig. 2). Cette projection a permis de déterminer les cotes x et y des atomes de chlore. La Fig. 3 représente la synthèse de Fourier effectuée avec les valeurs des différences ($F_o - F_c$ baryum). Elle élimine les pics dus au baryum, confirmant les positions choisies pour le chlore (Cl_1 : $x=0,133$, $y=0,266$ et Cl_2 : $x=0,465$, $y=0,930$) et permet, moins nettement cependant, de placer l'oxygène en position ($\frac{1}{3}; \frac{2}{3}$). L'abaissement du coefficient de reliabilité pour le plan ($hk0$) à la valeur 0,15 confirme le bien fondé de ces hypothèses.

La détermination des cotes z des atomes résulte d'une combinaison de considérations géométriques et de la méthode de choix et d'erreur. Le groupe spatial finalement choisi est $P6_3mc$, le calcul révélant alors un excellent accord entre les 136 facteurs de structure observés et calculés dans les plans ($hk0$), ($hk1$), ($hk2$) et ($hk3$). Le coefficient de reliabilité est égal à 0,126.

Une série de cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés a permis d'abaisser sa valeur à 0,052.

Les coordonnées réduites des divers atomes sont rassemblées au Tableau 3, les distances interatomiques les plus courtes au Tableau 4. Le Tableau 5 permet une comparaison entre facteurs de structure observés et calculés.

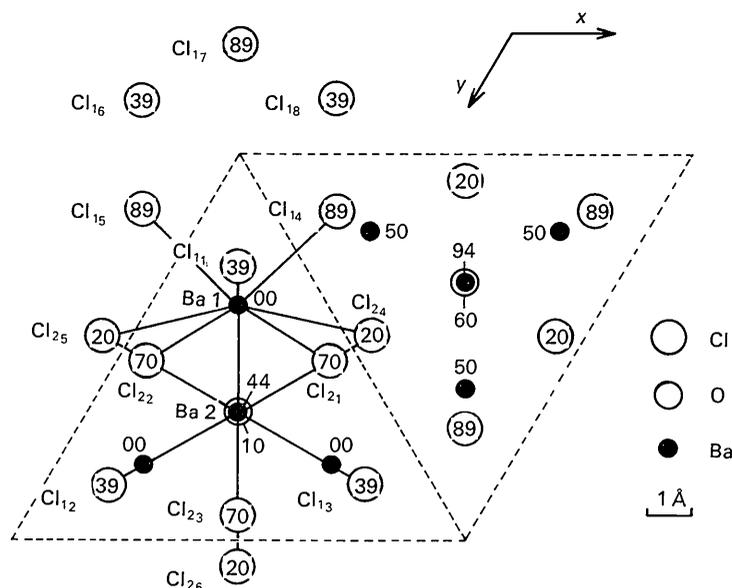


Fig. 4. Projection de la structure de Ba_4OCl_6 sur le plan (001). Les coordonnées réduites des atomes sont multipliées par 100.

Tableau 3. Coordonnées réduites des atomes

Atome	Position	x	y	z	B
Ba ₁	6(c)	0,1955	0,3909	0,0000	1,2 Å ²
Ba ₂	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,4366	1,5
Cl ₁₁	6(c)	0,1456	0,2912	0,3926	1,8
Cl ₂₁	6(c)	0,4704	0,5300	0,7044	1,7
O	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0975	0,8

Tableau 4. Distances interatomiques en Å (erreur ± 0,02 Å)

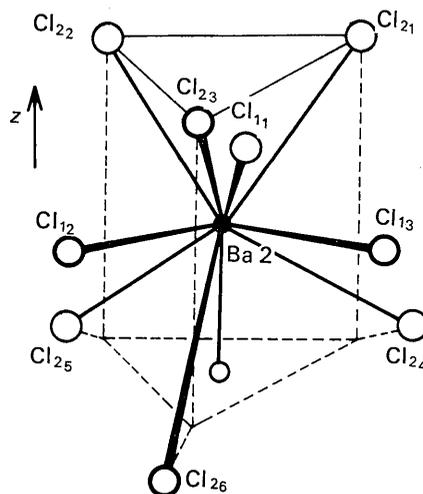
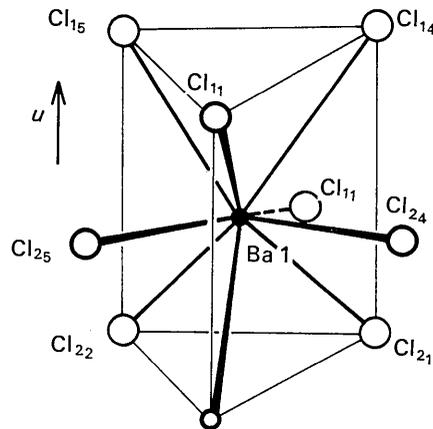
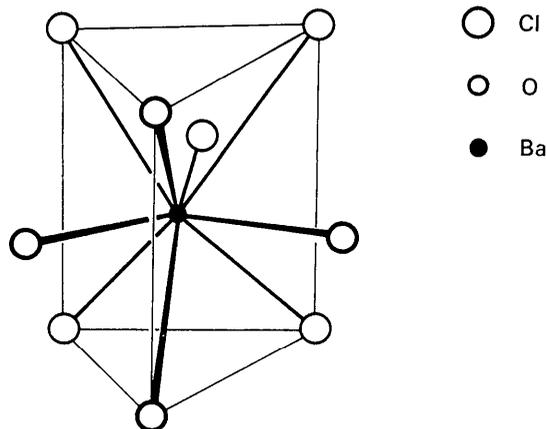
Ba ₁ -Cl ₁₁	3,06	Cl ₁₁ -Cl ₂₄	3,61
2Ba ₁ -Cl ₁₄	3,14	Cl ₁₁ -Cl ₂₁	3,73
2Ba ₁ -Cl ₂₄	3,25	Cl ₂₁ -Cl ₂₄	3,88
2Ba ₁ -Cl ₂₁	3,38	Cl ₂₁ -Cl ₂₂	4,10
Ba ₁ -O	2,49	Cl ₁₄ -Cl ₁₅	4,35
		Cl ₁₁ -Cl ₁₄	4,51
3Ba ₂ -Cl ₁₁	3,26	Cl ₁₁ [*] -O	3,92
3Ba ₂ -Cl ₂₁	3,10	Cl ₂₄ -O	3,49
3Ba ₂ -Cl ₂₄	3,81	Cl ₂₁ -O	3,76
Ba ₂ -O	2,54		

Tableau 5. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
1 0 0	74,1	72,5	2 1 1	117,5	114,2	7 2 2	108,0	100,8
2 0 0	150,9	150,6	3 1 1	48,2	43,7	8 2 2	17,7	24,5
3 0 0	75,6	72,2	4 1 1	131,7	125,3	9 2 2	36,4	34,9
4 0 0	85,3	80,5	5 1 1	117,5	117,0	3 3 2	111,6	113,1
5 0 0	126,3	125,0	6 1 1	16,3	22,7	4 3 2	103,4	104,9
6 0 0	113,9	110,9	7 1 1	17,3	23,7	5 3 2	107,7	107,5
7 0 0	88,0	91,8	8 1 1	61,3	53,7	6 3 2	28,2	28,2
8 0 0	80,0	79,7	9 1 1	72,7	71,6	7 3 2	90,4	92,8
9 0 0	23,8	15,8	3 2 1	93,2	92,3	4 4 2	55,4	53,4
10 0 0	61,8	64,8	4 2 1	74,3	71,6	5 4 2	40,0	40,5
1 1 0	7,2	3,9	5 2 1	175,9	177,3	6 4 2	26,7	14,4
2 1 0	55,8	51,6	6 2 1	56,7	57,9	7 4 2	22,5	19,4
3 1 0	72,6	70,4	7 2 1	62,4	65,5	5 5 2	128,7	136,1
4 1 0	42,7	41,9	8 2 1	91,1	89,3			
5 1 0	29,6	24,9	9 2 1	12,6	14,3	1 0 3	116,7	135,3
6 1 0	70,5	69,5	4 3 1	87,8	87,3	2 0 3	202,4	230,3
7 1 0	153,9	156,0	5 3 1	119,4	119,0	3 0 3	114,2	114,7
8 1 0	35,1	32,1	6 3 1	46,1	49,2	4 0 3	150,0	152,5
9 1 0	36,2	34,6	7 3 1	105,4	110,3	5 0 3	69,6	68,3
2 2 0	307,2	354,2	5 4 1	42,6	46,5	6 0 3	40,5	42,6
3 2 0	121,1	119,3	6 4 1	16,8	19,4	7 0 3	152,7	142,9
4 2 0	84,5	85,6	7 4 1	41,0	45,3	8 0 3	72,8	75,6
5 2 0	60,2	56,4				9 0 3	56,4	62,2
6 2 0	12,4	14,7	1 0 2	22,0	21,4	10 0 3	27,3	31,5
7 2 0	59,1	62,6	2 0 2	219,9	234,2	2 1 3	81,5	79,8
8 2 0	23,3	18,8	3 0 2	43,0	45,7	3 1 3	76,2	67,0
9 2 0	32,4	33,6	4 0 2	115,2	111,4	4 1 3	75,9	71,9
3 3 0	178,2	180,2	5 0 2	196,2	191,8	5 1 3	102,8	96,8
4 3 0	59,1	59,7	6 0 2	85,0	82,0	6 1 3	48,7	45,1
5 3 0	73,2	73,3	7 0 2	83,4	79,5	7 1 3	17,5	14,4
6 3 0	12,7	14,2	8 0 2	56,2	60,4	8 1 3	45,9	46,3
7 3 0	65,9	61,7	9 0 2	25,7	17,7	9 1 3	70,0	69,0
4 4 0	56,9	56,9	10 0 2	90,7	95,0	3 2 3	172,9	161,5
5 4 0	53,6	51,4	1 1 2	49,3	42,7	4 2 3	68,8	69,0
6 4 0	34,6	33,4	2 1 2	118,9	115,2	5 2 3	109,3	105,6
5 5 0	213,1	220,2	3 1 2	65,7	64,0	6 2 3	49,7	48,9
			4 1 2	42,7	46,2	7 2 3	47,8	46,2
1 0 1	50,3	48,4	5 1 2	48,8	47,5	8 2 3	61,8	56,8
2 0 1	219,9	226,7	6 1 2	81,0	72,7	9 2 3	32,6	44,5
3 0 1	204,5	211,6	7 1 2	102,0	99,5	4 3 3	66,6	62,7
4 0 1	152,7	154,0	8 1 2	27,2	51,2	5 3 3	113,5	108,2
5 0 1	119,1	113,1	9 1 2	46,3	47,9	6 3 3	24,4	27,5
6 0 1	73,7	69,2	2 2 2	200,9	202,7	7 3 3	104,4	104,8
7 0 1	95,5	92,7	3 2 2	101,0	95,6	5 4 3	95,0	86,1
8 0 1	38,9	37,7	4 2 2	85,0	88,7	6 4 3	50,1	50,7
9 0 1	98,7	102,7	5 2 2	37,2	41,4			
10 0 1	39,7	47,9	6 2 2	39,7	43,3			

Description

La projection de la structure de Ba₄OCl₆ suivant l'axe Oz est représentée à la Fig. 4. Les deux types d'atomes de baryum (Ba₁ en position à six équivalents et Ba₂ en position à deux équivalents) et les deux types d'atomes de chlore (Cl₁ et Cl₂ tous deux en position à six équivalents) y sont distingués.

Fig. 5. Environnement de l'atome Ba₁.Fig. 6. Environnement de l'atome Ba₂.Fig. 7. Coordinence 9 du baryum dans BaCl₂ (structure type PbCl₂).

La structure peut être décrite comme résultant de l'imbrication étroite des deux sites différents du baryum.

Le polyèdre relatif à l'atome Ba_1 est constitué de sept atomes de chlore et d'un atome d'oxygène (Fig. 5). Le baryum est au centre d'un prisme droit quasi régulier, dont la hauteur est orientée suivant une direction u perpendiculaire à Ox et faisant avec le plan xOy un angle d'environ 25° . Les six sommets des deux triangles isocèles qui en forment les bases sont respectivement occupés par cinq atomes de chlore (Cl_{11} , Cl_{14} , et Cl_{15} de cote $z = -0,11$, Cl_{21} et Cl_{22} de cote $z = -0,30$) et un atome d'oxygène. Les distances baryum-chlore varient de 3,38 à 3,06 Å. Les deux autres atomes de chlore (Cl_{24} et Cl_{25}) sont situés à 3,25 Å du baryum, les directions des liaisons étant presque perpendiculaires à deux faces du prisme. Au-delà de la troisième face du prisme mais à une distance beaucoup plus grande du baryum (4,63 Å) est situé un autre atome de chlore, Cl_{11} de cote $z = -0,61$.

Le polyèdre relatif à l'atome de baryum Ba_2 est constitué de neuf atomes de chlore et d'un atome d'oxygène (Fig. 6). Le baryum est situé au centre d'un prisme dont la base inférieure est déformée et dont la hauteur est parallèle à l'axe Oz . Les bases sont des triangles équilatéraux, dont les sommets sont occupés par six atomes de chlore (Cl_{21} , Cl_{22} et Cl_{23} pour la base supérieure, Cl_{24} , Cl_{25} et Cl_{26} pour la base inférieure). Les distances baryum-chlore sont respectivement de 3,10 et 3,81 Å. Dans chacun des trois plans de symétrie de ce polyèdre et à une distance de 3,26 Å un autre atome de chlore est lié au baryum. L'atome d'oxygène est situé sur son axe de symétrie, légèrement en-dessous de la base inférieure et à une distance de 2,54 Å du baryum.

Les environnements polyédriques des atomes Ba_1 et Ba_2 possèdent quatre sommets communs, trois occupés par des atomes de chlore (Cl_{11} , Cl_{24} et Cl_{25}) le quatrième par l'atome d'oxygène.

A la Fig. 7 nous avons représenté l'environnement du baryum dans la variété orthorhombique de type $PbCl_2$ du chlorure de baryum. La comparaison des Figs. 5, 6 et 7 montre que les deux types d'environnement du baryum dans Ba_4OCl_6 dérivent nettement de celui qu'il possède dans $BaCl_2$.

On peut remarquer dans la structure étudiée l'environnement tétraédrique presque parfait des atomes d'oxygène par les atomes de baryum ($Ba_1-O = 2,49$ Å et $Ba_2-O = 2,54$ Å).

On peut noter également les sites octaédriques vacants formés par les six atomes de chlore (Cl_{11} , Cl_{14} , Cl_{15} , Cl_{16} , Cl_{17} et Cl_{18}) autour de l'axe Oz (axe hélicoïdal 6_3).

D'une manière générale, les distances interatomiques sont en assez bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des rayons ioniques proposés par Ahrens ($Ba-Cl = 3,16$, $Ba-O = 2,75$, $Cl-Cl = 3,62$ Å). (Ahrens, 1952).

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochem. Cosmochim. Acta*, **2**, 155.
 FRIT, B., MOAKIL CHBANY, M. & HAGENMULLER, P. (1968). *Bull. Soc. chim. Fr.* **1**, 127.
 FRIT, B., TANGUY, B. & HAGENMULLER, P. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* **7**, 2190.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 19

Die Kristallstruktur des Tetranatrium-dekafluorotristannat(II), $Na_4Sn_3F_{10}$

VON G. BERGERHOFF UND L. GOOST

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, Deutschland

(Eingegangen am 23. Dezember 1968 und wiedereingereicht am 7. März 1969)

The crystal structure of $Na_4Sn_3F_{10}$, the only compound in the system $NaF-SnF_2-H_2O$ besides $NaSn_2F_5$, has been determined by Patterson and Fourier syntheses. The structure consists of Sn_3F_{10} groups formed by connected and distorted tetragonal pyramids SnF_4 with Sn at the top. These groups are arranged in such a manner that there is an empty channel along c .

Einleitung

Im System $NaF-SnF_2-H_2O$ haben wir – wie schon Donaldson & O'Donoghue (1964) – zwei Verbindungen gefunden. Die Struktur des $NaSn_2F_5$ (A) wurde bereits von McDonald, Larson & Cromer (1964) untersucht. Die zweite Verbindung erwies sich bei der

vorliegenden Untersuchung als $Na_4Sn_3F_{10}$ (B). In Fig. 1 sind die Molverhältnisse der Ausgangsverbindungen NaF , SnF_2 und H_2O angegeben, die nach Auflösen in heissem Wasser beim Erkalten die Verbindungen (A) und (B) ergaben. Es ist unwahrscheinlich, dass im System noch eine dritte Verbindung der Zusammensetzung $NaSnF_3$ auftritt. Das von Donaldson & O'Don-