

gaz dissous et à y ajouter l'acide fluorhydrique goutte à goutte. Par refroidissement de la solution, le chloro-fluorure d'étain(II), SnClF, cristallise sous forme de petits batonnets transparents.

L'étude cristallographique en chambre de Weissenberg nous a permis de montrer que SnClF cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pnma$ ou $Pn2_1a$ avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 1. Un test montre que SnClF donne une réponse en optique non linéaire environ 1000 fois plus faible que le quartz et nous permet d'attribuer très vraisemblablement le groupe spatial centrosymétrique $Pnma$.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques

| | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Système | Orthorhombique |
| Groupe spatial | $Pnma$ |
| a | 6,126 (2) Å |
| b | 4,365 (1) |
| c | 10,136 (2) |
| V | 271,0 (3) Å ³ |
| Z | 4 |
| ρ_{mes} | 4,24 g cm ⁻³ |
| ρ_{calc} | 4,253 |
| $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ | 0,71069 Å |
| Coefficient d'absorption | 101 cm ⁻¹ |
| Extinctions systématiques | $0kl, k+l=2n+1$ $hk0, h=2n+1$ |

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3, utilisant la radiation monochromatisée $K\alpha$ du molybdène, sur un cristal de dimensions $0,04 \times 0,03 \times 0,2$ mm. 643 réflexions ont alors été mesurées, correspondant à une valeur supérieure de $\sin \theta/\lambda$ égale à 0,81 ($\theta_{max} = 35^\circ$).

Les données ont alors été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les corrections d'absorption ont été réalisées en cours d'affinement et le coefficient de transmission varie très peu entre les valeurs extrêmes 0,6147 et 0,6796.

Détermination de la structure

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de localiser l'atome d'étain. Après affinement des positions atomiques de l'étain, une synthèse différence de Fourier nous a permis de déterminer les positions des atomes de chlore, puis de fluor. Après affinement en utilisant des facteurs de température isotropes pour les atomes, une correction d'extinction secondaire isotrope a alors été appliquée et la correction maximale (pour le dernier affinement) avait la valeur 0,54 pour le plan (020).

L'affinement a été poursuivi en utilisant des facteurs de température anisotropes pour les atomes et le coefficient de reliabilité pondéré final atteignait la valeur $R = 0,046$.

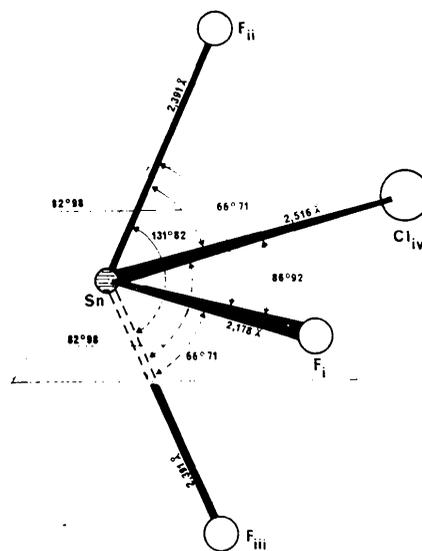


Fig. 1. Pyramide SnF₃Cl.

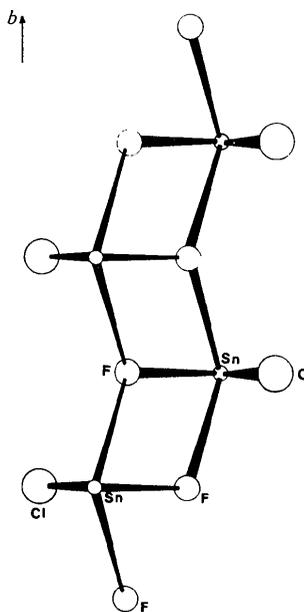


Fig. 2. Double chaîne (SnClF)_n.

Tableau 2. Positions atomiques finales et facteurs de température

Expression du facteur de température: $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

| Position | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} | |
|----------|------|-------------|------|------------|------------|------------|------------|----------|-------------|-----|
| Sn | 4(c) | 0,2122 (2) | 0,25 | 0,0861 (1) | 0,0218 (4) | 0,0255 (5) | 0,0307 (5) | 0,0 | 0,0042 (16) | 0,0 |
| Cl | 4(c) | 0,3947 (6) | 0,25 | 0,8638 (4) | 0,022 (2) | 0,030 (2) | 0,029 (2) | 0,0 | 0,008 (4) | 0,0 |
| F | 4(c) | 0,4027 (12) | 0,25 | 0,5195 (9) | 0,004 (4) | 0,020 (5) | 0,044 (6) | 0,0 | 0,034 (8) | 0,0 |

Le Tableau 2 donne les positions atomiques et les facteurs de température à l'issue du dernier affinement. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968). Les calculs ont été réalisés sur ordinateur IBM 360-65 en utilisant un ensemble de programmes adapté. Le Tableau 3 donne les longueurs et angles interatomiques observés dans la structure de SnCIF.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31917; 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

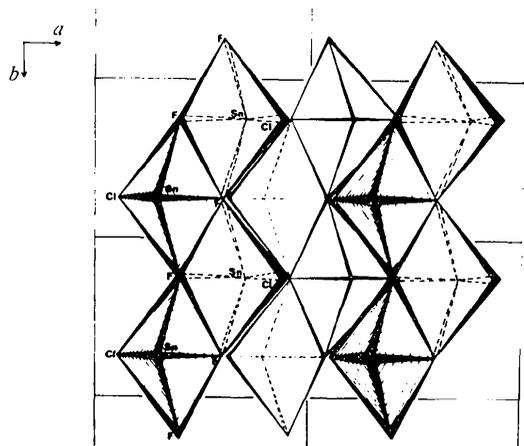


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan *ab* (quatre mailles voisines).

Tableau 3. Longueurs et angles interatomiques

| | | | |
|----------------------|-------------|--------------------------------------|-----------|
| Sn-F ⁱ | 2,178 (8) Å | F ⁱ -Sn-F ⁱⁱ | 66,7 (2)° |
| Sn-F ⁱⁱ | 2,391 (4) | F ⁱ -Sn-F ⁱⁱⁱ | 66,7 (2) |
| Sn-F ⁱⁱⁱ | 2,391 (4) | F ⁱ -Sn-Cl ^{iv} | 86,9 (3) |
| Sn-Cl ^{iv} | 2,516 (4) | F ⁱⁱ -Sn-F ⁱⁱⁱ | 131,8 (4) |
| Sn-Cl ^v | 3,289 (3) | F ⁱⁱ -Sn-Cl ^v | 83,0 (2) |
| Sn-Cl ^{vi} | 3,289 (3) | | |
| Sn-Cl ⁱⁱ | 3,621 (4) | | |
| Sn-Cl ⁱⁱⁱ | 3,621 (4) | | |

Les indices représentent les translations effectuées sur les positions atomiques des atomes indiquées dans le Tableau 2.

| | | | |
|-------|---------------------|--------|-------------------|
| (i) | $x - \frac{1}{2}$, | 0,25, | $\frac{1}{2} - z$ |
| (ii) | $\frac{1}{2} - x$, | -0,25, | $z - \frac{1}{2}$ |
| (iii) | $\frac{1}{2} - x$, | 0,75, | $z - \frac{1}{2}$ |
| (iv) | x , | 0,25, | $z - 1$ |
| (v) | $1 - x$, | 0,75, | $1 - z$ |
| (vi) | $1 - x$, | -0,25, | $1 - z$ |

Description de la structure

Dans SnCIF, l'étain est environné par trois atomes de fluor et un atome de chlore, les cinq atomes se disposant aux sommets d'une pyramide à base carrée fortement distordue (Fig. 1). L'atome Sn est lié à un fluor et un chlore situés dans le même plan que lui ($z = 0,25$, par exemple) et à deux atomes de fluor situés de part et d'autre de ce plan ($z = 0,75$ et $z = -0,25$). On constate alors que la liaison Sn-F dans le plan est plus courte que les deux liaisons hors du plan. Du fait que le chlore participe à l'environnement de l'étain, la pyramide formée autour de cet atome est fortement distordue à cause de la différence de taille entre le chlore et le fluor.

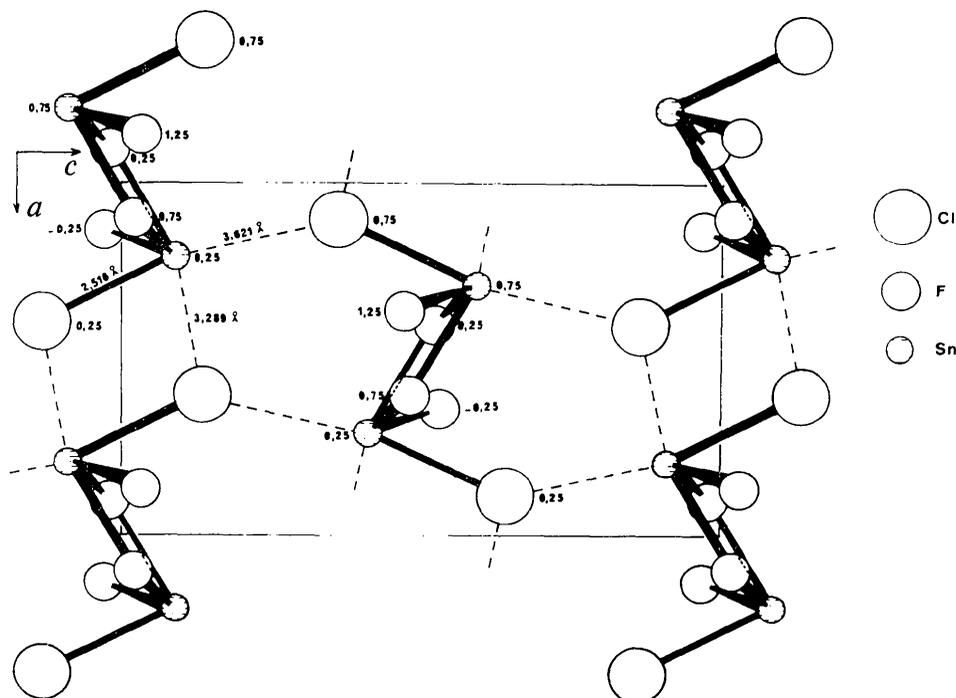


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan *ac*.

Les pyramides SnF_3Cl mettent en commun un atome de fluor et forment une chaîne, de formule globale $(\text{SnF}_2\text{Cl})_n$, parallèlement à l'axe b . Ces chaînes partagent leurs atomes de fluor et on obtient alors une double chaîne de pyramides, de formule $(\text{SnClF})_n$ (Fig. 2). L'atome de chlore, dirigé vers l'extérieur, n'est pas partagé entre motifs SnF_3Cl d'une même double chaîne. Ces doubles chaînes sont liées entre elles par interaction $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ de type van der Waals ($2\text{Sn} \cdots \text{Cl} = 3,289 \text{ \AA}$) et constituent des feuillettes parallèles au plan ab (Figs. 3 et 4). La cohésion entre feuillettes est assurée par des interactions à longue distance $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ ($2\text{Sn} \cdots \text{Cl} = 3,621 \text{ \AA}$).

Discussion

La simple comparaison des paramètres cristallins de PbCl_2 , SnCl_2 et SnClF laissait prévoir une isotypie de ces trois composés (Tableau 4). Effectivement, les positions atomiques sont analogues dans les trois cas et on retrouve bien tous les atomes dans les positions particulières 4(c). Cependant, des écarts assez importants sont observés entre les valeurs respectives des paramètres x et z , surtout en ce qui concerne l'atome de fluor.

Tableau 4. Paramètres des composés SnClF , SnCl_2 et PbCl_2

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Groupe d'espace |
|-----------------|---------|---------|---------|-----------------|
| SnClF | 6,126 | 4,365 | 10,136 | $Pnma$ |
| SnCl_2 | 7,793 | 4,43 | 9,207 | $Pnma$ |
| PbCl_2 | 7,62 | 4,535 | 9,05 | $Pnma$ |

De même, on observe des différences importantes dans l'environnement de l'atome métallique. Dans SnCl_2 (van den Berg, 1961), PbCl_2 , et de façon plus générale dans les composés PbXY (Goodyear, Ali & Duffin, 1969) où X et Y sont des halogènes, l'atome métallique possède neuf proches voisins qui se disposent aux sommets d'un prisme tricapé. Dans le cas de SnClF , l'atome d'étain est entouré par huit proches voisins (trois atomes de fluor, cinq atomes de chlore). D'après Gillespie (1972), l'arrangement le plus probable de huit atomes autour d'un élément central est l'antiprisme à base carrée [Fig. 5(a)]. En réalité, les atomes de fluor et de chlore se disposent aux sommets d'un prisme tricapé en laissant une direction libre. Cette disposition ne peut s'expliquer qu'en considérant la stéréoactivité de la paire libre de l'étain, qui occupe alors la direction vacante [Fig. 5(b)]. On obtient alors l'environnement réel de l'étain dans SnClF , constitué par un prisme tricapé et qui est du type $\text{SnF}_3\text{Cl}_3\text{E}$. Ce modèle tient compte simultanément des liaisons normales (courtes), secondaires (longues), de la paire libre

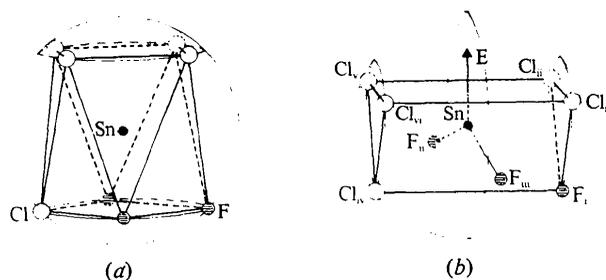


Fig. 5. (a) Schéma de l'environnement huit. (b) Environnement réel: prisme tricapé.

et de l'influence de la paire libre sur ces liaisons (Fourcade, 1975).

Il apparaît donc que la paire libre est plus stéréoactive dans le cas de SnClF que pour SnCl_2 et PbCl_2 . En effet, pour SnClF , l'atome métallique ne s'entoure que de huit atomes alors que dans les autres cas il accepte neuf voisins.

Deux autres fluorohalogénures ont été étudiés du point de vue structural: il s'agit de Sn_2ClF_3 par Bergerhoff & Goost (1974) et de Sn_3BrF_5 par Donaldson & Puxley (1972). Dans les deux cas, l'étain est lié à trois atomes de fluor définissant une pyramide. Les groupes SnF_3 mettent en commun des atomes de fluor pour former un réseau cationique tridimensionnel. Les ions Cl^- et Br^- se trouvent à l'intérieur des cavités de ce réseau et ne sont pas liés à l'atome d'étain. Il n'en est pas de même pour SnClF puisque dans ce cas l'atome de chlore définit une liaison avec l'atome d'étain, liaison relativement courte (2,516 Å) puisque dans SnCl_2 les distances les plus faibles font 2,78 Å.

Les liaisons $\text{Sn}-\text{F}$ sont toutes de type $\text{Sn}-\text{F}$ ponté mais avec deux valeurs différentes: 2,391 et 2,178 Å. Alors que la première valeur correspond aux distances indiquées pour ce type de liaison (2,26 à 2,48 Å), la seconde est la plus courte rencontrée pour une liaison pontée.

Références

- BERG, J. M. VAN DEN (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1002-1003.
 BERGERHOFF, G. & GOOST, L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1362-1363.
 DONALDSON, J. D. & PUXLEY, D. C. (1972). *Chem. Commun.* p. 289.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 FOURCADE, R. (1975). Thèse d'Etat, Montpellier, France.
 GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
 GOODYEAR, J., ALI, S. A. D. & DUFFIN, W. J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 796-800.
 LARI-LAVASSANI, A., GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **281**, 535-538.