

All the computations were carried out on the FACOM 270-30 at this Institute and on the HITAC 8700/8800 at the Computer Centre of the University of Tokyo with a local version of the Universal Crystallographic Computation Program System (UNICS, 1967). This research was aided by a Scientific Research Grant from the Ministry of Education, to which the authors' thanks are due. The authors wish to express their gratitude to Professor Mason for kindly supplying the crystals and for the CD results in advance of publication.

#### References

COPPENS, H. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.

HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press.  
 IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562–2571.  
 IWATA, M. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 822–831.  
 MASON, S. F. & PEACOCK, R. D. (1976). *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 75–79.  
 MASON, S. F. & SEAL, R. H. (1976). *Mol. Phys.* **31**, 755–775.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 UNICS (1967). Edited by T. SAKURAI. Crystallographic Society of Japan, Tokyo.  
 WING, R. M. & EISS, R. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1929–1934.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1489–1492

## Synthèse et Structure Cristalline du Bis[difluorooxostannate(II)] d'Étain (II), (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub>

PAR BERNARD DARRIET\* ET JEAN GALY†

*Inorganic Chemistry 2, Chemical Centre, PO Box 740, S-22007 Lund 7, Suède*

(Reçu le 18 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

The synthesis and the crystal structure of a new tin(II) fluoride oxide are described. The crystal structure of (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub> has been determined by single-crystal X-ray techniques. The symmetry is monoclinic, and the space group is *C2/m* with  $a = 9.296$  (2),  $b = 8.076$  (2),  $c = 5.074$  (3) Å and  $\beta = 97.9$  (1)°. The final *R* value is 0.036 for the 381 observed reflexions. The Sn atoms have a stereochemically active lone pair of electrons *E*. In the lattice, the geometry of the Sn<sup>II</sup> coordination is of two types: the tetrahedron Sn(1)OF<sub>2</sub>E(1) with the lone pair at the apex; and the trigonal bipyramid Sn(2)O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>E(2), *E* being at one corner of the equatorial plane Sn(2)O<sub>2</sub>E(2); these bipyramids form a dimer by sharing the O–O edge: (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>E<sub>2</sub>)<sup>4-</sup>. These new anion complexes are connected along *c* by Sn<sup>II</sup> atoms [Sn(1)], forming infinite strings [(Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub>]<sub>*n*</sub>. The strings are held together by weak Sn(1)–F bonds. The trigonal-bipyramidal coordination around Sn(2) by light elements (O and F) is rather uncommon.

Au cours de l'étude du système SnO–SnF<sub>2</sub>, un oxyfluorure inédit a été isolé: Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>. Sa synthèse, sa caractérisation et la détermination de sa structure font l'objet du présent mémoire.

La phase mise en évidence résulte de l'interaction directe d'un mélange équimolaire d'oxyde d'étain(II), (SnO) et du difluorure (SnF<sub>2</sub>) en tube scellé, à une température de 200 °C. La durée de chauffe a été de 24 h. La poudre qui en résulte, de couleur blanche, est bien cristallisée.

Le spectre X de poudre est reporté au Tableau 1.

#### Etude radiocristallographique

Un petit bloc monocristallin de forme prismatique a été isolé de la poudre et étudié par voie radiocristallographique (dimensions 0,02 × 0,02 × 0,03 mm).

Les diagrammes obtenus à l'aide d'une chambre de précession de Buerger ont permis de déterminer les paramètres cristallins et le groupe spatial; à partir de ces données, le spectre X de poudre est totalement indexé (Tableau 1):  $a = 9,296 \pm 0,002$ ,  $b = 8,076 \pm 0,002$ ,  $c = 5,074 \pm 0,003$  Å;  $\beta = 97,9 \pm 0,1^\circ$ . Extinctions:  $hkl$ ,  $h + k = 2n + 1$ ; groupes spatiaux: *C2*, *Cm* ou *C2/m*.

La masse spécifique déterminée par pycnométrie sur poudre dans l'orthophthalate de diéthyle,  $D_m = 5,11 \pm 0,02$ , est en bon accord avec la valeur calculée,  $D_c = 5,13$  g cm<sup>-3</sup>, pour quatre motifs Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> par maille.

\* Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France.

† Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse Cédex, France.

## Détermination structurale

Les intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius (radiation  $\text{Mo K}\alpha$ , monochromateur à lame de graphite). L'angle de Bragg maximum de balayage était  $\theta = 35^\circ$ . Seules les réflexions  $hkl$  dont l'intensité satisfaisait au test  $I_{hkl} > \sigma I_{hkl}$  ont été retenues. Les 381 réflexions ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Le facteur d'absorption linéaire  $\mu$  est de  $131 \text{ cm}^{-1}$ ; étant donné la faible taille du cristal, la correction d'absorption n'a pas été effectuée. Les facteurs de diffusion de l'étain, de l'oxygène et du fluor proviennent des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). La structure a été déterminée dans le groupe  $C2/m$  à partir de la fonction de Patterson et d'une synthèse de Fourier basée sur la méthode de l'atome lourd. L'affinement par moindres carrés conduit en quelques cycles au facteur  $R = 0,036$ .\*

Les coordonnées des atomes et leurs facteurs

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32291: 5 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.

Tableau 1. Spectre de diffraction  $X$  indexé de  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)_n\text{Sn}_2$

$hkl$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$
110	6,04	6,072	14
020	4,02	4,038	20
111	3,71	3,710	11
20 $\bar{1}$	3,64	3,654	82
201	3,18	3,184	90
021	3,136	3,148	100
220	2,024	3,036	86
310	2,866	2,869	14
130	2,576	2,584	25
002	2,513	2,513	20
400	2,302	2,302	16
112	2,252	2,251	11
22 $\bar{2}$	2,019	2,028	32
31 $\bar{2}$		2,024	
040		2,019	
42 $\bar{1}$	1,932	1,939	34
32 $\bar{1}$		1,939	
222	1,856	1,855	25

Tableau 2. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope des divers atomes de la structure de  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)_n\text{Sn}_2$

Groupe spatial  $C2/m$ . Les valeurs de  $\beta$  sont multipliées par  $10^4$ .

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Sn(1)	0,2167 (1)	0	0,0143 (3)	37 (2)	83 (2)	128 (8)	0	1 (2)	0
Sn(2)	0	0,2964 (2)	$\frac{1}{2}$	53 (2)	51 (2)	161 (8)	0	10 (3)	0
O	0,392 (1)	0	0,303 (3)	46 (15)	85 (25)	140 (57)	0	-35 (23)	0
F	0,675 (1)	0,179 (2)	0,199 (2)	77 (11)	79 (17)	174 (38)	-5 (11)	75 (17)	-28 (22)

d'agitation thermique anisotrope sont donnés au Tableau 2, les distances et angles interatomiques au Tableau 3.

## Description et discussion de la structure

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée à la Fig. 1.

Les deux atomes d'étain(II), Sn(1) et Sn(2), comportent un doublet stéréochimiquement actif [paires  $E(1)$  et  $E(2)$ ]; ce problème a été développé dans des mémoires précédents (Andersson & Åström, 1972; Galy, 1972; Andersson, Åström, Galy & Meunier, 1973; Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975).

L'atome d'étain Sn(2) lié à deux atomes d'oxygène et de fluor possède la coordinence quatre; le doublet  $E(2)$  complète ce polyèdre de coordination qui devient alors de type bipyramidal à base triangulaire. Les atomes de fluor sont aux sommets de la bipyramide, les atomes d'oxygène et la paire  $E(2)$  formant le triangle de base.

Deux bipyramides  $\text{Sn}(2)\text{O}_2\text{F}_2$  s'associent par l'intermédiaire de l'arête  $\text{O}(1)\text{O}(1)$  pour former un anion complexe inédit  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)^{4-}$ . Cet anion complexe est particulièrement symétrique puisqu'il admet un miroir, un axe d'ordre deux perpendiculaire, et par conséquent un centre, comme éléments de symétrie (Fig. 2).

Dans la direction  $[001]$ , ces anions complexes  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)^{4-}$  sont reliés les uns aux autres par l'atome Sn(1), qui possède la coordinence trois. Là encore, la paire non liée de l'étain(II) joue un rôle particulier et

Tableau 3. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) principaux dans la structure de  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)_n\text{Sn}_2$

Sn(2)—Sn(21)	3,288 (1)	O(1)—O(11)	2,632 (9)
Sn(2)—F(1)	2,387 (7)	O(1)—F(1)	3,049 (9)
Sn(2)—O(1)	2,106 (8)	O(1)—F(13)	3,110 (9)
Sn(11)—O(1)	2,036 (8)	F(1)—F(11)	2,891 (9)
Sn(11)—F(1)	2,139 (7)	O(11)—F(1)	3,109 (9)
Sn(11)—F(2)	2,802 (7)		
O(11)—Sn(2)—F(1)	87,3 (4)	F(1)—Sn(2)—F(13)	170,5 (6)
O(1)—Sn(2)—O(11)	77,3 (4)	O(1)—Sn(11)—F(11)	88,8 (4)
O(1)—Sn(2)—F(1)	85,2 (4)	F(1)—Sn(11)—F(11)	85,0 (4)
O(1)—Sn(2)—F(13)	87,3 (4)	F(2)—Sn(11)—F(3)	135,4 (6)
Sn(2)—O(1)—Sn(21)	102,7 (6)		

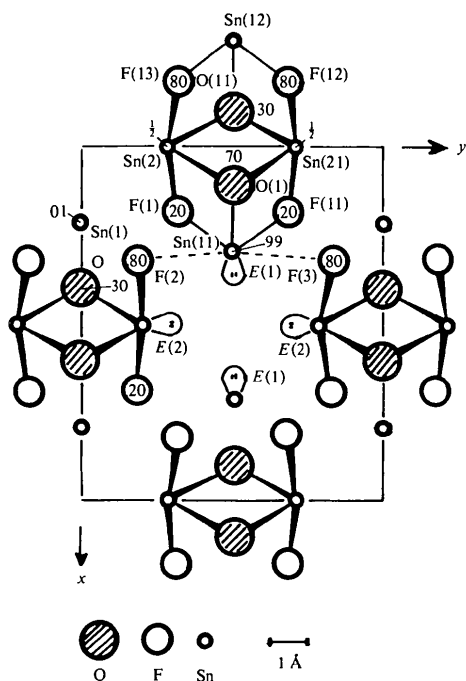


Fig. 1. Projection sur le plan (001) de la structure de  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)\text{Sn}_2$ . Groupe spatial  $C2/m$ . Les coordonnées fractionnées sont  $\times 10^2$ .

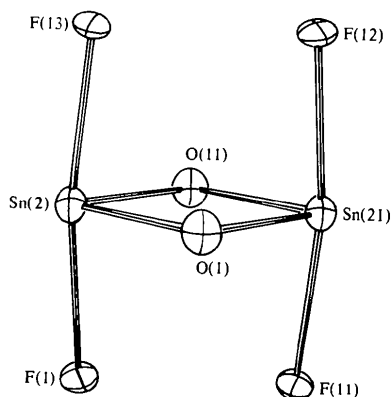


Fig. 2. L'anion complexe  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)^{4-}$ .

complète le polyèdre de coordination de Sn(1) qui devient de type tétraédrique, avec deux fluorures [F(1) et F(11)], un oxygène O(1) et la paire E(1). Il est important de noter que, lorsque l'on considère un atome Sn(1), celui-ci est lié aux deux fluorures F(1) et F(11) d'un motif  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)$  et à l'oxygène du motif traduit d'une période selon l'axe  $Oz$  (Fig. 3). Selon cet axe, apparaissent des files infinies de formule  $[(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)\text{Sn}_2]_n$ .

Sn(1) assure finalement la cohésion du réseau en pontant la file à laquelle il appartient à deux autres files similaires par l'intermédiaire d'une liaison Sn-F, assez faible d'ailleurs, puisque  $\text{Sn}(11)-\text{F}(2) = \text{Sn}(11)-\text{F}(3) = 2,802 \text{ \AA}$ .

Cette structure présente un autre point particulière-

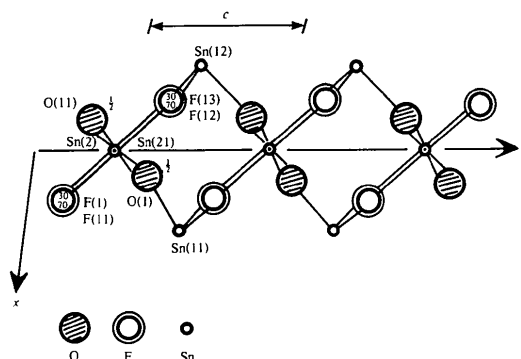


Fig. 3. Disposition en chaîne, parallèle à l'axe  $Oz$ , des groupements  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)^{4-}$  pontés par les étains  $\text{Sn}^{\text{II}}$ .

ment remarquable avec ses paires E(1) et E(2) concentrées dans les tunnels parallèles à l'axe  $Oz$ , que ménagent au sein du réseau les files  $\{[\text{Sn}(2)_2\text{O}_2\text{F}_4]\text{Sn}(1)_2\}_n$ .

Les distances Sn-O sont voisines pour les deux atomes d'étain, mais les distances Sn-F sont sensiblement différentes. La valeur  $\text{Sn}(11)-\text{F} = 2,139 \text{ \AA}$  est très proche de celle rencontrée dans  $\text{SnF}_2$ , dont la structure a été déterminée par Bergerhoff (1962) et affinée par McDonald, Hau & Eriks (1976) ou  $\text{Sn}_3\text{F}_8$  (Dove, King & King, 1973), où l'étain possède la coordination trois. Pour l'étain Sn(2), les positions apicales du fluor et la stéréochimie particulière de l'anion complexe  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)^{4-}$  entraînent un allongement de la liaison Sn-F, égale à  $2,387 \text{ \AA}$ .

Ces résultats montrent que la coordination de type pyramidal à base triangulaire de l'étain(II) avec les éléments légers, qui semblait être une règle, est ici prise en défaut au moins pour l'un des deux étains cristallographiquement indépendants du bis(difluorostannate(II)) d'étain(II):  $(\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4)\text{Sn}_2$ .

Les auteurs remercient le Dr Sten Andersson et ses collaborateurs pour l'accueil amical qu'ils leur ont réservé et les discussions scientifiques animées et fructueuses qu'ils ont eues. Le Conseil Suédois de la Recherche et le Centre National de la Recherche Scientifique français ont apporté leur soutien matériel à ces échanges scientifiques; nous les en remercions.

## Références

- ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1972). *Solid State Chemistry, Proceedings of the Fifth Materials Research Symposium*, pp. 3-14. NBS Spec. Publ. 364.
- ANDERSSON, S., ÅSTRÖM, A., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187-190.
- BERGERHOFF, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 509-516.
- DOVE, M. F. A., KING, R. & KING, T. J. (1973). *Chem. Commun.* pp. 944-945.

GALY, J. (1972). *Solid State Chemistry, Proceedings of the Fifth Materials Research Symposium*, pp. 29–39. NBS Spec. Publ. 364.

GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.

MCDONALD, R. C., HAU, H. H.-K. & ERIKS, K. (1976). *Inorg. Chem.* **15** (4), 762–765.

MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *NBS Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174 Sec. II, Rev. 1.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1492–1494

## Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 6 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  crystallizes in the monoclinic system, space group  $B2/b$ ,  $a = 10.778$  (5),  $b = 16.211$  (8),  $c = 6.534$  (3) Å,  $\gamma = 106.8$  (1)°,  $Z = 4$ . The structure was refined by a least-squares method to a final  $R$  value of 0.043 from single-crystal diffractometer data with 1485 independent structure factors. The Ag atoms are tetrahedrally coordinated. The  $\text{P}_2\text{S}_7$  group was found to be analogous to the pyrophosphate ion  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

### Introduction

Le pyrothiophosphate d'argent,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ , a été préparé par union directe des éléments dans une ampoule de silice transparente vidée d'air et scellée. La température de préparation, fixée d'abord à 350°C, a été élevée en trois jours, par paliers distants de 50°C jusqu'à 600°C. Dans le but d'obtenir des cristaux, plusieurs préparations ont ensuite été maintenues pendant quatre semaines, vers 350°C. De très rares monocristaux, de forme parallélépipédique, de couleur jaune, se sont développés dans une seule d'entre elles. Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale mesure approximativement  $130 \times 100 \times 75 \mu\text{m}$ .

### Données cristallographiques et groupe spatial

Les diagrammes de diffraction, obtenus avec une chambre de Weissenberg fonctionnant avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, révèlent un réseau de symétrie monoclinique. Les dimensions de la maille, précisées et confirmées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, sont:  $a = 10,778$  (5),  $b = 16,211$  (8),  $c = 6,534$  (3) Å et  $\gamma = 106,8$  (1)°.

Les extinctions systématiques s'expriment par les relations:  $hkl: h + l = 2n + 1$  et  $hk0: k = 2n + 1$ , lesquelles permettent les deux groupes spatiaux  $Bb$  et  $B2/b$ . Nous avons admis comme hypothèse de travail que le pyrothiophosphate d'argent appartient au groupe centrosymétrique  $B2/b$ , ce qui a été confirmé par la résolution de la structure.

### Mesure de l'intensité des réflexions

Le rayonnement X utilisé est le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé par un monochromateur. Les intensités des réflexions ont été mesurées avec le diffractomètre cité précédemment en effectuant un balayage  $\omega/2\theta$ , d'amplitude  $s$  (degré) =  $0,80 + 0,04 \text{ tg } \theta$  ( $3 \leq \theta \leq 32^\circ$ ). Le domaine concerné par les mesures est tel que:  $-15 \leq h \leq 15$ ;  $0 \leq k \leq 24$ ; et  $0 \leq l \leq 9$ . Les réflexions d'indices 602, 323 et 313, choisies pour vérifier la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été testées 20 fois chacune au cours de l'enregistrement. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces réflexions est égal à 0,006.

Sur 1908 réflexions mesurées, 1485 ont été conservées pour la détermination de la structure et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le critère de sélection retenu s'écrit:  $I \geq 2\sigma(I)$ .

Les produits du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  de la combinaison étudiée pour le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène par les dimensions du cristal sont voisins respectivement de 0,6, 0,8, et 1,1. Aussi, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

### Détermination de la structure

La méthode utilisée est celle de l'atome lourd. Les atomes d'argent ont été localisés grâce à la fonction de Patterson tridimensionnelle et les atomes de phosphore