

Environnement de l'Étain(II) dans les Fluorohalogénures: Etude de Sn_3BrF_5

PAR S. VILMINOT, W. GRANIER ET L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA n° 314, ENSCM, 8 rue Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 30 juin 1977, accepté le 7 juillet 1977)

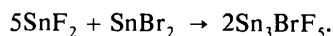
Tin(II) bromide pentafluoride is monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 4.295$ (2), $b = 12.639$ (3), $c = 12.784$ (3) Å, $\beta = 90.36$ (2)°. The structure has been solved with a Patterson synthesis to give a final R index of 0.039. Each tin atom has a pyramidal three-coordinated environment and the structure is built up from $(\text{Sn}_{12}\text{F}_{20})_n^{4n+}$ macrocations which interconnect to form infinite layers.

Dans la série des fluorohalogénures, l'environnement de l'étain(II) a été discuté à partir des résultats structuraux de SnClF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976), Sn_2ClF_3 (Bergerhoff & Goost, 1974) et $\text{Sn}_3\text{Br}_4\text{F}_6$ (Geneys & Vilminot, 1977). Pour les autres composés fluorohalogénés (Sn_3BrF_5 , SnIF et Sn_2IF_3), il était nécessaire de le préciser en reprenant leur structure détaillée.

Nous présentons dans cette publication les résultats concernant Sn_3BrF_5 ; ils complètent ceux déjà connus (Donaldson & Puxley, 1972).

Partie expérimentale

Le composé Sn_3BrF_5 a été préparé à partir d'une solution aqueuse de fluorure SnF_2 et de bromure SnBr_2 dans les quantités correspondant à la réaction



Pour éviter l'oxydation de l'ion Sn^{2+} en solution, nous avons utilisé de l'eau distillée bouillie afin de chasser les gaz dissous. La solution a été acidifiée avec quelques gouttes de HF pour solubiliser le bromure SnBr_2 .

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à Sn_3BrF_5

	Ce travail	Donaldson & Puxley (1972)
Groupe d'espace	Monoclinique	Monoclinique
a	4,295 (2) Å	4,27 (2) Å
b	12,639 (3)	12,70 (5)
c	12,784 (3)	12,70 (5)
β	90,36 (2)°	90,5 (5)°
Z	4	4
Groupe spatial	$P2_1/n$	$P2_1/n$

Positions équivalentes générales (e): $\pm(x, y, z)$ et $\pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$

Forme des cristaux: Bâtonnets à base carrée

Coefficient d'absorption linéaire: $\mu = 169,7 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,7107 \text{ Å}$, Mo $K\alpha$)

Le composé Sn_3BrF_5 cristallise sous forme de petits bâtonnets transparents et l'étude cristallographique en chambre de Weissenberg nous a permis de déterminer le système cristallin, le groupe d'espace et les paramètres de la maille (Tableau 1).

Les paramètres de la maille ont été affinés à l'aide d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés.

Le cristal choisi pour la détermination structurale est un petit bâtonnet de section carrée dont les dimensions sont $0,17 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}$ et dont l'axe d'allongement est a .

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 pour la radiation $K\alpha$ du molybdène. 1202 réflexions indépendantes ont été mesurées pour une valeur de $\sin \theta/\lambda < 0,595 \text{ Å}^{-1}$. Après avoir éliminé les plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 0,30$, il reste 694 réflexions.

Les corrections d'absorption ont été appliquées aux facteurs de structure observés, calculés à partir de ces intensités. Le facteur de transmission varie de 0,31 à 0,47.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de localiser un atome d'étain en position générale $4(e)$ pour le groupe d'espace $P2_1/n$. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de cet atome d'étain, dont les coordonnées ont été préalablement affinées, a permis de localiser les deux autres atomes d'étain et l'atome de brome. Après affinement, une synthèse différence de Fourier nous a permis de trouver les positions des cinq atomes de fluor.

L'affinement des coordonnées de ces atomes ainsi que de leurs facteurs de température isotropes converge vers une valeur du coefficient de reliabilité R de 0,13.

Les corrections d'absorption ont alors été appliquées ainsi qu'une correction d'extinction secondaire isotrope

[avec $g = 0,667 (6) \times 10^{-4}$] et le facteur R converge vers 0,050.

Nous avons poursuivi l'affinement de cette structure en tenant compte des vibrations thermiques anisotropes des atomes. Dans ces conditions, le coefficient R converge vers la valeur 0,039.*

Le Tableau 2 rassemble les positions finales des atomes ainsi que leurs facteurs de température isotropes. Pour le calcul des facteurs de structure nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique proposés par Doyle & Turner (1968).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32898: 8 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 2. Positions atomiques et facteurs de température pour Sn_3BrF_5

Notation de Wyckoff		x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Sn(1)	4(e)	0,3720 (4)	0,1126 (3)	0,3453 (2)	1,88 (6)
Sn(2)	4(e)	0,5738 (6)	0,3401 (2)	0,1273 (2)	1,69 (6)
Sn(3)	4(e)	0,9298 (6)	0,3957 (2)	0,3975 (2)	1,72 (7)
Br	4(e)	-0,0117 (6)	0,1182 (4)	0,1205 (3)	2,23 (8)
F(1)	4(e)	0,002 (4)	0,0086 (14)	0,3791 (17)	1,5 (4)
F(2)	4(e)	-0,018 (4)	0,2201 (13)	0,3946 (18)	1,8 (4)
F(3)	4(e)	0,413 (3)	0,1203 (16)	0,5121 (10)	1,4 (3)
F(4)	4(e)	0,480 (3)	0,3408 (13)	0,3422 (12)	2,0 (4)
F(5)	4(e)	-0,023 (3)	0,3934 (17)	0,2286 (11)	1,8 (3)

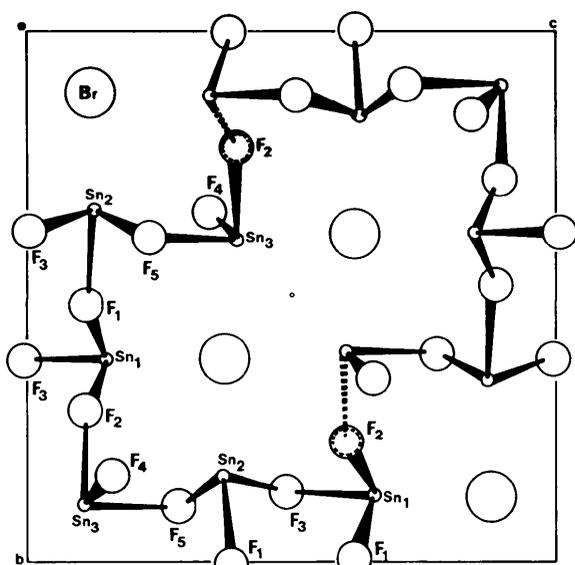


Fig. 1. Projection de la structure de Sn_3BrF_5 sur le plan bc .

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de Sn_3BrF_5 sur le plan bc .

Alors que l'élément brome est sous forme ionique Br^- , les atomes d'étain sont environnés par trois atomes de fluor formant une pyramide à base triangulaire dont Sn occupe l'un des sommets, avec une distance Sn-F bien inférieure à la somme des rayons ioniques de Sn et F, caractéristique d'une liaison covalente.

Ces ensembles pyramidaux sont reliés entre eux par des ponts fluor [F(1), F(2), F(3) ou F(5)] et leur arrangement forme des cycles fermés $\text{Sn}_{12}\text{F}_{20}$ (Fig. 2) reliés entre eux par les fluors F(1) et F(3). Ils se disposent selon des couches dans lesquelles les Sn sont situés dans des plans parallèles au plan (101) (Fig. 3).

Dans une même couche ne se développent que des liaisons Sn-F. La liaison intercouche est assurée par les ions Br^- .

Tous les fluors sont en position pontée sauf F(4) qui n'est lié qu'à Sn(3).

Environnement de l'étain

Les atomes d'étain sont entourés par trois atomes de fluor à des distances compatibles avec la formation d'une liaison à caractère covalent (Tableau 3). La distance $\text{Sn}(3)\text{-F}(4) = 2,16 (1) \text{ Å}$ est supérieure à celles déjà rencontrées pour une liaison Sn-F non pontée (environ 2,03 Å). Ceci peut facilement s'expliquer si l'on considère les proches voisins de F(4) soit Sn(2) [2,77 (1) Å], Sn(3') [2,56 (1) Å] et Sn(1) [2,79 (1) Å].

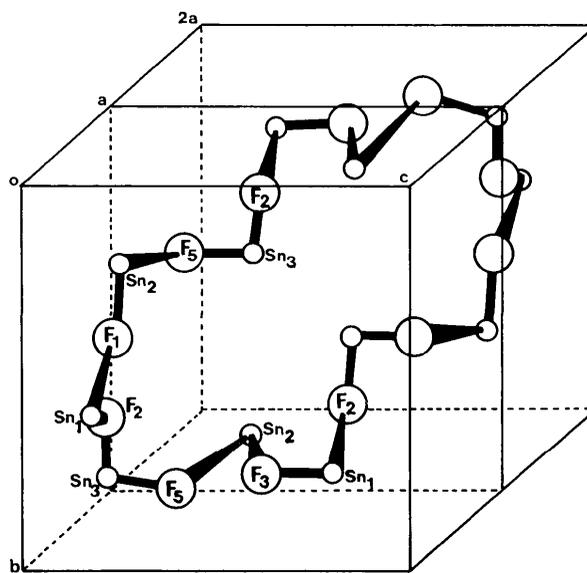


Fig. 2. Formation des cycles $\text{Sn}_{12}\text{F}_{20}$ dans la structure de Sn_3BrF_5 .

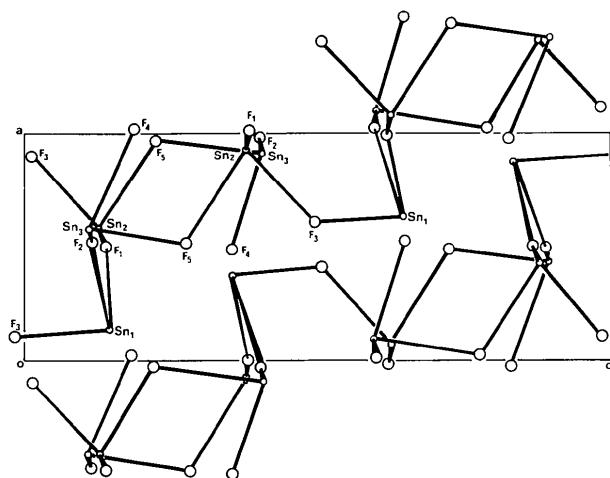


Fig. 3. Couches bidimensionnelles parallèles au plan (101).

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Sn(1)—F(1)	2,19 (2)	F(1)—Sn(1)—F(2)	75,8 (7)
Sn(1)—F(2)	2,17 (2)	F(1)—Sn(1)—F(3)	81,4 (7)
Sn(1)—F(3)	2,14 (1)	F(2)—Sn(1)—F(3)	77,1 (7)
Sn(2)—F(1)	2,16 (2)	F(1)—Sn(2)—F(3)	81,2 (8)
Sn(2)—F(3)	2,14 (1)	F(1)—Sn(2)—F(5)	80,9 (7)
Sn(2)—F(5)	2,26 (1)	F(3)—Sn(2)—F(5)	78,6 (5)
Sn(3)—F(2)	2,23 (2)	Sn(2)···Br···Sn(3)1	115,1 (1)
Sn(3)—F(4)	2,17 (2)	Sn(2)···Br···Sn(3)2	111,3 (1)
Sn(3)—F(5)	2,17 (2)	Sn(3)1···Br···Sn(3)2	101,4 (1)
Sn(1)···Br	3,304 (4)	F(2)—Sn(3)—F(4)	76,5 (6)
Sn(2)···Br	3,223 (5)	F(2)—Sn(3)—F(5)	87,7 (8)
Sn(3)1···Br	3,345 (5)	F(4)—Sn(3)—F(5)	76,1 (6)
Sn(3)2···Br	3,438 (5)		
		Sn(1)···Br···Sn(3)1	109,8 (1)
		Sn(1)···Br···Sn(3)2	116,6 (1)
		Sn(1)···Br···Sn(2)	103,1 (1)

Les angles F—Sn—F de la pyramide SnF₃ ont une valeur proche de 80°, traduisant l'influence stéréochimique du doublet électronique de Sn^{II} (Tableau 3).

Environnement des ions Br⁻

Les ions Br⁻ se disposent dans la place laissée libre par la disposition des cycles (Fig. 1). L'environnement est tétraédrique si l'on ne considère que les distances Br···Sn inférieures ou égales à la somme du rayon ionique du brome et du rayon covalent de l'étain (Tableau 3).

Considérant le doublet de Sn^{II} dans la direction de l'axe de symétrie des pyramides SnF₃, la position de Br⁻ est telle que les régions de l'espace occupées par les

Tableau 4. Polymérisation cationique dans les fluoro-halogénures de Sn^{II}

Type de cation	Exemple	Remarque
Sn ₃ F ₅ ⁺	Sn ₃ BrF ₅	Tétramères (Sn ₃ F ₄) ₄ liés entre eux pour former des couches bidimensionnelles
Sn ₄ F ₆ ²⁺	Sn ₅ Br ₄ F ₆	Ensemble (Sn ₄ F ₆) _n ²ⁿ⁺ se développant pour former une chaîne infinie
Sn ₂ F ₃ ⁺	Sn ₂ F ₃ Cl	Ensemble (Sn ₂ F ₃) _n ⁿ⁺ tridimensionnel
	Sn ₃ F ₈	Ensemble (Sn ₂ F ₃) _n ⁿ⁺ formant une chaîne infinie

doublés se trouvent alternativement vers le haut et vers le bas de la position des ions Br⁻, traduisant ainsi la répulsion des charges négatives (doublet et Br⁻).

Conclusion

Tout comme la structure de SnF₂ (McDonald, Ho-Kuen-Hau & Eriks, 1976), la structure de Sn₃BrF₅ est formée de cycles fermés; mais contrairement au premier cas où les tétramères Sn₄F₈ étaient isolés, les ensembles Sn₁₂F₂₀ sont reliés entre eux pour former une couche bidimensionnelle parallèle au plan (101).

La tendance à la polymérisation des fluoro-halogénures d'étain est très marquée comme le montre le Tableau 4.

Cette polymérisation n'existe pas pour les anions fluorés sauf pour SnF₃⁻ dans KSnF₃·½H₂O (Bergerhoff, Goost & Schultze-Rhonhof, 1968) où se développent des chaînes infinies (SnF₃)_n.

Références

- BERGERHOFF, G. & GOOST, L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1362–1363.
- BERGERHOFF, G., GOOST, L. & SCHULTZE-RHONHOF, E. (1968). *Acta Cryst.* B24, 803–807.
- DONALDSON, J. D. & PUXLEY, D. C. (1972). *Chem. Commun.* p. 289.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
- GENEYS, C. & VILMINOT, S. (1977). *Rev. Chim. Minér.* 14, 395–403.
- GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3199–3202.
- MCDONALD, R. C., HO-KUEN-HAU & ERIKS, K. (1976). *Inorg. Chem.* 15 (4), 762.