

Etude Structurale d'un Fluoroiodure d'Étain(II)

PAR S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL ORAIRI ET L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 13 février 1978, accepté le 15 mai 1978)

Abstract. Sn_2IF_3 , orthorhombic, $C22_2$, $a = 13.502$ (3), $b = 4.371$ (1), $c = 9.340$ (2) Å, $V = 551.2$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 5.04$, $D_c = 5.07$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 146$ cm⁻¹. The crystal structure has been solved with a three-dimensional Patterson function to give a final weighted R index of 0.022. The structure is built up from $(\text{Sn}_2\text{F}_3)_n$ layers and nonbonded iodine atoms.

Introduction. Sur la base de la connaissance précise des structures de SnClF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976), Sn_2ClF_3 (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977), $\text{Sn}_3\text{Br}_4\text{F}_6$ (Geneys & Vilminot, 1977) et Sn_3BrF_5 (Vilminot, Granier & Cot, 1978) il est net que la stéréo-activité de la paire libre diminue lorsque l'on passe des composés fluorochlorés aux composés fluorobromés. Il était nécessaire de le préciser dans le cas des fluoriodures d'étain(II).

L'étude du binaire SnF_2 – SnI_2 fait apparaître l'existence de deux composés: Sn_2IF_3 et SnIF ; nous présentons ici la résolution structurale de Sn_2IF_3 .

La méthode de préparation de Sn_2IF_3 consiste à ajouter à une solution aqueuse chaude et concentrée de SnF_2 , quelques gouttes d'acide iodhydrique et à laisser refroidir. De petits cristaux transparents apparaissent et sont immédiatement retirés de la solution et séchés sur papier filtre.

L'étude cristallographique en chambre de Weissenberg nous a permis de montrer que Sn_2IF_3 cristallise dans le système orthorhombique groupe spatial $C22_2$.

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 pour la radiation $K\alpha$ du molybdène. 523 réflexions indépendantes ont été mesurées pour la valeur de $\sin \theta/\lambda < 0.71$ Å⁻¹. Pour la résolution structurale, seules les données avec $\sigma(I)/I < 0,30$ ont été retenues, c'est-à-dire 130 réflexions.

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse tridimensionnelle de Patterson qui nous a permis de déterminer les positions des atomes d'étain et d'iode. Après affinement de ces positions, une synthèse différence de Fourier utilisant la contribution des atomes Sn et I nous a permis de localiser les atomes de fluor. L'affinement des positions atomiques, en tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes,

Tableau 1. Positions atomiques finales

Position	x	y	z	B (Å ²)	
Sn	8(c)	0,3617 (3)	-0,018 (8)	0,2046 (3)	2,0 (1)
I	4(a)	0,0167 (4)	0	0	1,9 (2)
F(1)	8(c)	0,207 (1)	-0,02 (1)	0,287 (2)	2,6 (6)
F(2)	4(a)	0,276 (3)	0	0	2,5 (9)

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons

Environnement de l'étain(II)			
Sn–F(2)	2,195 (3)	F(2)–Sn–F(1)	80,9 (9)
Sn–F(1)	2,233 (3)	F(2)–Sn–F(1 ^h)	82,3 (8)
Sn–F(1 ^h)	2,379 (6)	F(2)–Sn–F(1 ^h)	78,5 (8)
Sn–F(1 ^b)	2,377 (6)	F(1)–Sn–F(1 ^h)	67,7 (9)
		F(1)–Sn–F(1 ^b)	67,7 (9)
		F(1 ^h)–Sn–F(1 ^b)	133,5 (6)

Environnement de l'iode

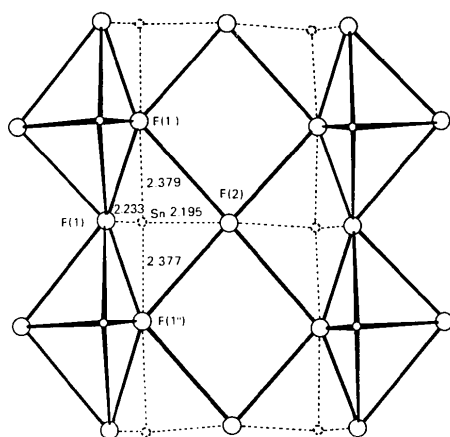
I–2Sn	3,531 (2)
I–2Sn	3,625 (2)
I–2Sn	3,837 (2)
I–2Sn	3,924 (2)

conduit à un coefficient de reliabilité $R = 0,046$. Etant donnée la très petite taille du cristal ($0,02 \times 0,05 \times 0,1$ mm), les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées. Un nouvel affinement (Coppens & Hamilton, 1970) avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour Sn et I, et isotrope pour F conduit à une valeur finale du R pondéré de 0,022 et non pondéré de 0,041.

Les facteurs de diffusion des atomes sont ceux cités par Doyle & Turner (1968). Le Tableau 1 indique les paramètres atomiques finals et le Tableau 2 les distances et angles de liaison observés entre atomes.*

Discussion. Dans Sn_2IF_3 , l'étain est environné par quatre atomes de fluor. L'ensemble constitue une pyramide à base carrée fortement déformée. Chacune de ces pyramides met en commun avec ses trois pyramides voisines respectivement deux arêtes et un

* 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 33631: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

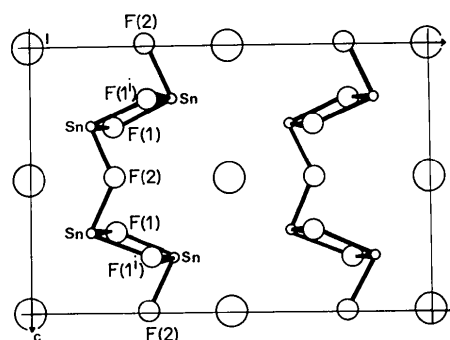
Fig. 1. Couche $(\text{Sn}_2\text{F}_3)_n^{n+}$ parallèle au plan yOz .

sommet, ce qui donne naissance à des couches parallèles au plan yOz aux cotes $x \approx 0,25$ et $x \approx 0,75$ (Fig. 1). Ainsi, deux types de fluor existent dans ces couches: F(1) triplement lié et F(2) ponté. Les liaisons Sn-F sont anormalement longues (Tableau 2) sauf la liaison du fluor ponté qui a la valeur normale observée pour ce type de liaison [Sn-F(2) = 2,195 Å].

Les ions I^- se disposent entre ces feuillettes (Fig. 2) à des cotes voisines de $x = 0$ et $x = 0,5$. Ils ne forment que des liaisons faibles de type interactions de van der Waals: Sn-I varie de 3,53 à 3,92 Å. Chaque atome d'iode est environné par huit atomes d'étain placés aux sommets d'un cube très déformé (Tableau 2).

Si on tient compte de tous les atomes placés à des distances inférieures à la somme des rayons de van der Waals, le polyèdre de coordination autour de Sn^{II} est un antiprisme à base carrée monocapé déformé SnF_4I_4E . On suppose alors que la paire libre E est orientée vers la base carrée formée par les quatre atomes d'iode.

Dans Sn_2IF_3 , on observe donc une structure en

Fig. 2. Projection de la structure sur le plan xOz .

couches. Les anions I^- viennent se disposer entre les couches cationiques $(\text{Sn}_2\text{F}_3)_n^{n+}$. L'arrangement des atomes de fluor autour de l'étain est analogue à celui observé dans SnClF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976), mais les doubles chaînes formées sont reliées entre elles pour former des couches alors qu'elles sont isolées dans SnClF . On constate aussi que l'atome d'iode n'est pas lié à l'étain, résultat analogue à celui observé pour le chlore dans Sn_2ClF_3 (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977), et pour le brome dans Sn_3BrF_5 (Vilminot, Granier & Cot, 1978).

Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-75.
 DONALDSON, J. D., LAUGHLIN, D. R. & PUXLEY, D. C. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 865-868.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 GENEYS, C. & VILMINOT, S. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 395-401.
 GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3199-3202.
 VILMINOT, S., GRANIER, W. & COT, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 35-37.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3309-3312

Triclinic Barium Dihydrogenphosphate

BY JAMES D. GILBERT

Department of Electrical and Biomedical Engineering, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, USA

AND P. GALEN LENHERT

Department of Physics, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, USA

(Received 15 February 1978; accepted 27 June 1978)

Abstract. $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $P\bar{1}$, $a = 7.0334$ (11), $b = 109.46$ (1), $\gamma = 96.02$ (2) $^\circ$ at 295 K ($\lambda = 0.70926$ Å), 8.0437 (15), $c = 7.2158$ (7) Å, $\alpha = 104.45$ (1), $\beta = Z = 2$, $D_x = 3.03$, $D_m = 2.99$ g cm $^{-3}$. An open two-