

Etude Structurale d'un Iodochlorure d'Etain(II): SnClI. Comparaison avec les Halogénures Mixtes de Sn^{II} et Pb^{II}

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

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

(Reçu le 14 juin 1979, accepté le 11 février 1980)

Abstract

SnClI is orthorhombic, space group *Pnma*, with $a = 8.420(2)$, $b = 4.425(4)$, $c = 10.040(2)$ Å. The structure has been solved with a Patterson synthesis to give a final R index of 0.029. A comparison with the isostructural Sn^{II} and Pb^{II} mixed halides shows significant differences in the environments of the metal atoms.

Introduction

La structure type PbCl₂ est adoptée par de très nombreuses substances de formule MX₂ ou MXY, plus d'une centaine d'après Wells (1975). Dans le cas des halogénures de l'étain(II), trois composés adoptent ce type structural: SnCl₂ (van den Berg, 1961), SnBr₂ (Andersson, 1975) et SnClI (Geneys, Vilminot & Cot, 1976). Le seul autre composé mixte de Sn^{II}, isotype de SnCl₂, est SnClI et nous en avons résolu la structure. La comparaison de SnClI et SnCl₂ montre des différences significatives dans l'environnement de l'atome d'étain et nous avons étendu cette comparaison aux halogénures du plomb divalent.

Préparation

L'iodochlorure stanneux, SnClI, est préparé en ajoutant goutte à goutte l'acide iodhydrique à une solution aqueuse de chlorure stanneux. SnClI cristallise sous forme de fines aiguilles transparentes. Le dosage des éléments constituants confirme la formule SnClI.

Etude cristallographique

L'étude cristallographique en chambre de Weissenberg montre que SnClI cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial *Pnma* ou *Pn2₁a*, avec les paramètres indiqués dans le Tableau 1. La résolution structurale nous a amenés à retenir le groupe centrosymétrique *Pnma*.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques de SnClI et SnCl₂

Système	SnClI	SnCl ₂
	Orthorhombique	(van den Berg, 1961) Orthorhombique
Groupe spatial	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i>	8,420 (2) Å	7,793 Å
<i>b</i>	4,425 (4)	4,43
<i>c</i>	10,040 (2)	9,207
<i>V</i>	374,1 (5) Å ³	317,8 Å ³
<i>d</i> calculé	4,991 Mg m ⁻³	3,91 Mg m ⁻³
<i>d</i> mesuré	4,95	—
<i>Z</i>	4	4

La simple comparaison des paramètres de maille et des diagrammes de poudre de SnClI et SnCl₂ laisse supposer une isotypie entre ces deux composés. Il est donc apparu nécessaire de vérifier si le composé obtenu ne faisait pas partie d'une solution solide de type SnCl_xI_{2-x}. Nous avons réalisé diverses préparations en modifiant les quantités d'acide iodhydrique ajoutées. L'étude par diffraction des rayons X sur les phases obtenues met en évidence les résultats suivants:

— on n'observe pas d'évolution des positions des raies caractéristiques de SnClI,

— en fonction d'une quantité croissante de HI ajoutée, les diffractogrammes révèlent la présence des phases: (1) SnCl₂·2H₂O + SnClI; (2) SnClI; (3) SnClI + SnI₂; (4) SnI₂ + SnI₂·HI.

Tous ces résultats confirment que SnClI est bien un composé défini. Par ailleurs, dans le ternaire SnCl₂–SnI₂–H₂O à 293 K, la phase chlorure existante est SnCl₂·2H₂O et non l'anhydre SnCl₂, ce qui permet l'existence dans ce ternaire d'un composé défini isotype de la phase SnCl₂ anhydre. Par ailleurs, Thevet & Dagron (1977) ont montré que, dans le système binaire SnCl₂–SnI₂, deux iodochlorures existaient, respectivement SnClI et Sn₂Cl₃I à décompositions péritectiques à 527 et 507 K.

Tableau 2. Positions atomiques finales de SnClI comparées à celles de SnCl₂ et facteurs de température (Å²)

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

Position	x	y	z	SnClI							SnCl ₂ (van den Berg, 1961)				
				B _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	x	y	z		
Sn	4(c)	0,3479 (3)	0,25	0,1476 (3)	2,76 (12)	0,029 (2)	0,027 (2)	0,046 (2)	0	-0,002 (2)	0	Sn	0,231	0,25	0,074
I	4(c)	0,0122 (3)	0,25	-0,1697 (3)	1,58 (8)	0,028 (2)	0,010 (1)	0,026 (1)	0	0,003 (1)	0	Cl(I)	0,022	0,25	-0,155
Cl	4(c)	0,6426 (11)	0,25	0,0542 (8)	1,45 (25)	0,015 (4)	0,010 (4)	0,018 (4)	0	-0,000 (4)	0	Cl(II)	0,644	0,25	0,075

Résolution de la structure

Le cristal sélectionné pour les enregistrements était un petit bâtonnet de dimensions 0,05 × 0,06 × 1 mm, dont l'axe d'allongement était l'axe *b*. Tous les cristaux sélectionnés étaient systématiquement maclés et lors de l'enregistrement des données il a fallu isoler les plans qui n'étaient dus qu'à un seul et même cristal.

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4 utilisant la radiation Mo K α . 268 réflexions indépendantes ont été mesurées pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda < 0,71 \text{ \AA}^{-1}$. Après avoir éliminé les plans pour lesquels $I < 3\sigma(I)$, il reste alors 157 réflexions. Les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Etant donnée la faible dimension du cristal les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées.

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de déterminer les positions des atomes d'étain, iode et chlore. L'affinement des paramètres atomiques a été conduit à l'aide d'un programme d'affinement à matrice complète en utilisant d'abord des coefficients d'agitation thermique isotrope puis anisotrope. L'indice résiduel final converge vers la valeur $R = 0,029$.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35147: 2 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.

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans SnClI

Transformations utilisées

(i) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} + z$	(iv) $-x, \frac{1}{2}, -z$
(ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	(v) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(iii) $-x, \frac{3}{2}, -z$	

Environnement de l'étain

Sn-Cl	2,653 (9)	Cl-Sn-I ⁱ	81,6 (2)
Sn-I ⁱ	3,105 (6)	Cl-Sn-I ⁱⁱ	81,6 (2)
Sn-I ⁱⁱ	3,105 (6)	I ⁱ -Sn-I ⁱⁱ	90,9 (1)

Autres distances observées

Sn-Cl ⁱⁱⁱ	3,002 (6)	Sn-I ⁱⁱⁱ	3,760 (3)
Sn-Cl ^{iv}	3,002 (6)	Sn-I ^{iv}	3,760 (3)
Sn-Cl ^v	3,456 (9)		

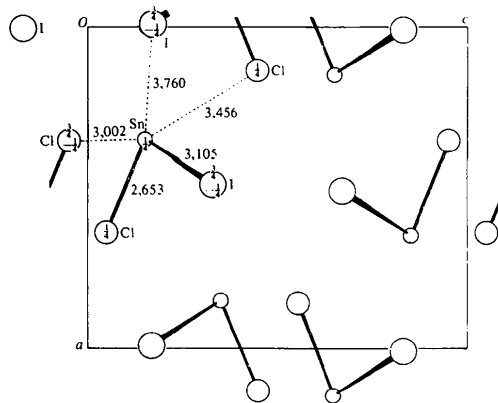
Le Tableau 2 donne les paramètres atomiques finals obtenus et le Tableau 3 les distances et angles interatomiques.

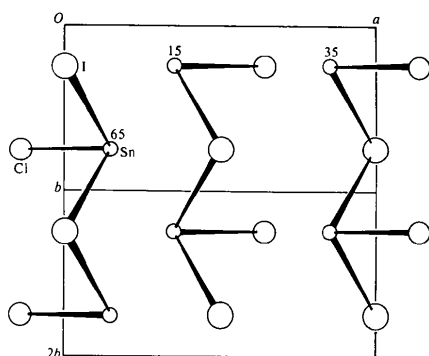
Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux cités par Doyle & Turner (1968).

Description de la structure

La comparaison des positions atomiques dans SnCl₂ et SnClI (Tableau 2) montre que les atomes d'halogène occupent sensiblement les mêmes positions mais par contre les atomes d'étain sont significativement décalés. Un résultat analogue avait été observé dans le cas des composés PbXX' (Goodyear, Ali & Duffin, 1969).

Dans le cas de SnClI, la Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan *ac*. On constate que l'atome d'étain est lié à un atome de chlore situé dans le même plan que lui et à deux atomes d'iode situés de part et d'autre de ce plan. L'environnement de l'étain est alors constitué par une pyramide à base triangulaire si on ne considère que les liaisons à caractère covalent au maximum égales à la somme des rayons ioniques des éléments la constituant (les rayons de Sn²⁺, Cl⁻ et I⁻ valent respectivement 1,12, 1,81, et 2,16 Å). Ces pyramides sont liées entre elles par l'intermédiaire des atomes d'iode et forment des chaînes qui se développent dans la direction de l'axe *b* (Fig. 2). Des interactions Sn...Cl à longues distances assurent la cohésion entre ces chaînes (Fig. 1).

Fig. 1. Projection de la structure de SnClI sur le plan *ac*, avec quelques distances interatomiques (Å).

Fig. 2. Formation des chaînes dans la direction de l'axe *b*.

Les longueurs de liaisons observées dans SnCII (Tableau 3) sont comparables à celles observées pour le même type de liaison: Sn—Cl = 2,66 et 2,78 Å dans SnCl₂ (van den Berg, 1961), et Sn—I = 3,147 à 3,251 Å dans SnI₂ (Howie, Moser & Trevena, 1972).

Discussion de la structure

Il apparaît intéressant de comparer les structures de SnCl₂ et SnCII ainsi que des autres composés isotypes pour étudier le type d'environnement observé. Nous nous limiterons aux halogénures de Sn^{II} et Pb^{II}, c'est-à-dire SnCIF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976), SnCl₂ (van den Berg, 1961), SnBr₂ (Andersson, 1975), SnCII, PbF₂ (Boldrini & Loopstra, 1967), PbCl₂ (Sahl & Zemann, 1961), PbBr₂ (Niewenkamp & Bijvoet, 1932), PbClBr, PbCII et PbBrI (Goodyear *et al.*, 1969).

Tout d'abord nous allons étudier l'environnement à courte distance constitué par des atomes pour lesquels la longueur *M—X* est inférieure à la somme des rayons ioniques de *M*²⁺ et *X*⁻ [*Sn*²⁺ = 1,12, *Pb*²⁺ = 1,20, *F*⁻ = 1,35, *Cl*⁻ = 1,81, *Br*⁻ = 1,95, *I*⁻ = 2,16 Å (Ahrens, 1952)]. Dans tous les composés cités, on constate tout d'abord que les halogènes occupent toujours les mêmes positions, mais pour les cations on observe des déplacements significatifs. Les halogénures de Sn^{II} et Pb^{II} peuvent être classés en quatre catégories différentes suivant la disposition des liaisons courtes et leur nombre (Fig. 3: *X* et *Y* représentent respectivement l'halogène le plus petit et le plus gros),

— type SnCl₂ (PbCl₂—PbClBr—PbBr₂): le motif obtenu est une pyramide à base triangulaire *MX*₂*Y*,

— type SnCII (PbBrI—SnBr₂): le motif est de nouveau une pyramide à base triangulaire, *MX**Y*₂, mais cette fois c'est l'halogène le plus gros qui assure l'enchaînement des pyramides entre elles,

— type SnCIF (PbF₂): le motif est une bipyramide triangulaire très déformée *MX*₃*Y*,

— type PbCII: le plomb est alors environné par cinq atomes *MX*₃*Y*₂. Ce même type d'environnement est

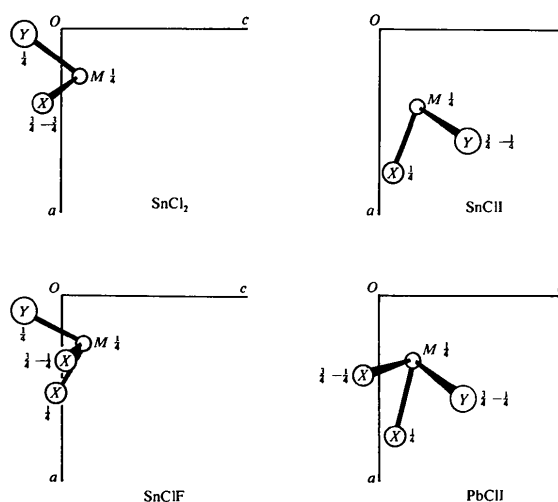
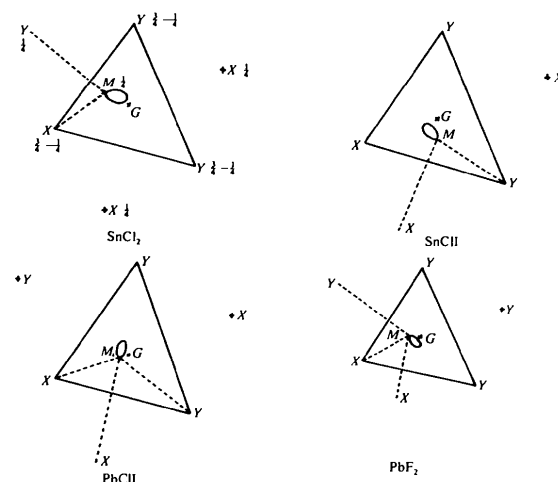


Fig. 3. Différents types d'environnement à courtes distances observés.

d'ailleurs observé dans le cas d'un des atomes d'étain de SnI₂ (Howie, Moser & Trevena, 1972).

Des différences significatives apparaissent donc dans l'environnement de l'atome Sn^{II} ou Pb^{II} bien que ces structures paraissent isotypes par la valeur des paramètres et le groupe d'espace.

L'environnement à plus longue distance pour tous ces composés à base de Sn^{II} ou Pb^{II} est huit ou neuf, les atomes d'halogène se disposant aux sommets d'un prisme bicapé ou tricapé. Il est remarquable de constater qu'à l'exception de SnCIF et PbF₂, le prisme obtenu a toujours les mêmes dimensions. En effet, la hauteur de ce prisme est égale au paramètre *b* (environ 4,5 Å) et la base triangulaire ne varie pratiquement pas (Fig. 4).

Fig. 4. Environnement global des atomes Sn ou Pb dans les structures type SnCl₂.

– Type SnCl₂ (PbCl₂–PbClBr–PbBr₂): on observe un prisme tricapé (environnement neuf). L'atome métallique est déplacé par rapport au centre du prisme, vers les atomes *X* formant les liaisons les plus courtes. Le déplacement peut être imputé au rôle de la paire non engagée qui est alors dirigée vers les atomes les plus éloignés de façon à minimiser les répulsions.

– Type SnClI: on observe un prisme bicapé (environnement huit) MX₄Y₄. L'atome métallique est alors déplacé vers les quatre atomes les plus lourds et la paire non engagée est vraisemblablement dirigée dans la 9^e direction du prisme tricapé, direction dans laquelle se trouve un atome *Y* très éloigné (*M*–*Y* = 4,5 Å).

– Type PbClI: on retrouve un environnement neuf (prisme tricapé), mais cette fois l'atome de plomb est très peu déplacé par rapport au centre du prisme, ce qui rendrait compte d'une faible activité de la paire non engagée.

– Type SnClF (PbF₂): pour ces deux composés, si l'environnement à courte distance est le même, celui à plus longue distance est différent. Dans SnClF, on observe un environnement huit, MX₃Y₅, mais le polyèdre obtenu est très déformé. Pour PbF₂, on observe sept distances comprises entre 2,41 et 2,69 Å et deux distances de 3,03 Å, ce qui définit un environnement (7 + 2), le prisme tricapé étant très déformé.

En conclusion, les composés mixtes SnXX' et PbXX' cristallisent tous dans le système orthorhombique, groupe spatial *Pnma*, avec des paramètres proches les uns des autres, la dilatation de la maille rendant compte de l'augmentation de la taille des

halogènes. L'observation plus détaillée des structures montre cependant des différences dans l'environnement à courtes et longues distances des cations Sn²⁺ et Pb²⁺. En effet, si les halogènes se disposent toujours aux mêmes positions, formant une cage de huit ou neuf entités, suivant la nature de ceux-ci, les cations Sn²⁺ ou Pb²⁺ sont déplacés vers l'un ou l'autre des sommets de cette cage, en restant dans le miroir situé à $y = \frac{1}{4}$ ou $y = \frac{3}{4}$.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
 ANDERSSON, J. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 956.
 BERG, J. M. VAN DEN (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1002–1003.
 BOLDRINI, P. & LOOPSTRA, B. O. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 744–746.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3199–3202.
 GOODYEAR, J., ALI, S. A. D. & DUFFIN, W. J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 796–800.
 HOWIE, R. A., MOSER, W. & TREVENA, I. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2965–2971.
 NIEUWENKAMP, W. & BIJVOET, J. M. (1932). *Z. Kristallogr.* **84**, 49–61.
 SAHL, K. & ZEMANN, J. (1961). *Naturwissenschaften*, **48**, 641–642.
 THEVET, F. & DAGRON, C. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (11–12), pp. 1078–1080.
 WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4^{ème} éd. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1540–1544

The Ordering of Boron and Carbon Atoms in the LaB₂C₂ Structure

BY JOSEF BAUER

*Laboratoire de Métallurgie et Physico-Chimie des Matériaux, Institut National des Sciences Appliquées,
F-35043 Rennes CEDEX, France*

AND ODILE BARS

*Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc,
F-35031 Rennes CEDEX, France*

(Received 3 September 1979; accepted 11 February 1980)

Abstract

The crystal structure of LaB₂C₂ has been determined by X-ray diffraction with an automatic diffractometer and Mo K α radiation. The structure consists of two

planar, infinite layers which alternate along the *c* axis. Within the (ordered) B–C network, each atom is bonded to three other atoms so as to form aromatic-like, fused four- and eight-membered rings. Each four-membered ring contains two B and two C atoms