

Received: July 20, 1990; accepted: October 4, 1990

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE L'OCTAFLUOROSTANNATE (IV) DE DIHYDRAZINIUM : $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$

C. GARCIA, D. BARBUSSE, R.FOURCADE et B.DUCOURANT

Université de Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc
Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (U.R.A.79)
Place Eugène Bataillon - 34095 Montpellier Cédex 05 (France)

SUMMARY

The structure of $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$ has been determined at 20°C and -150°C ($R=0.052$ and 0.035). Anions are fluoride ions on the one hand and SnF_6^{2-} octahedra on the other. The structure is held together by a hydrogen bond network $N - H \cdots F$ which is studied in detail. The local symmetry of the SnF_6^{2-} octahedra is examined by infrared, Raman and Mössbauer spectroscopies.

RESUME

La structure de $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$ a été déterminée à 20°C et à -150°C ($R=0,052$ et 0,035). Les anions sont des ions fluorures d'une part et des octaèdres SnF_6^{2-} d'autre part. La cohésion de la structure est assurée par un réseau de liaisons hydrogène $N - H \cdots F$ qui fait l'objet d'une étude particulière. La symétrie locale de l'octaèdre SnF_6^{2-} est précisée à l'aide d'une étude par spectroscopie infrarouge, Raman et de résonance Mössbauer.

INTRODUCTION

A côté des hexafluorométallates de dihydrazinium ou d'hydrazinium, $N_2H_6MF_6$, $(N_2H_5)_2MF_6$ avec $M = Ti, Zr, Hf, Si, Ge$ [1 – 8], il a été obtenu des combinaisons moins conventionnelles $N_2H_6MF_6$, H_2O [9] ou encore des composés où huit atomes de fluor entrent en combinaison avec le métal et l'ion dihydrazinium: $(N_2H_6)_2GeF_8$ [10]. Tous les

hexafluorométallates de dihydrazinium ne présentent pas la géométrie de l'octaèdre isolé MF_6^{2-} , on observe notamment la coordination 8 dans $N_2H_6ZrF_6$ [11]. Les atomes de fluor occupent autour de l'atome de zirconium les sommets d'un hendécaèdre ou prisme trigonal bicaupé. Les quatre atomes de fluor de la face rectangulaire non chapeauté du prisme sont mis en commun entre les hendécaèdres, l'ensemble forme des chaînes. L'existence même de ce type de coordination 8 semblait proposer une réponse ab initio à la structure de l'octafluorogermanate de dihydrazinium. Cependant, la présence de huit atomes de fluor autour d'un élément p et notamment d'un élément semi léger comme le germanium, est très hautement improbable pour des raisons inhérentes à la dimension même d'un atome de germanium IV. Ce n'est que récemment qu'une réponse à ce problème a été proposée. GOLIC et coll. [10] ont pu établir qu'il s'agissait en fait du sel double à cation commun. Dans $(N_2H_6)_2GeF_6F_2$ les octaèdres GeF_6^{2-} coexistent avec des ions fluorures isolés.

Afin d'étudier la mobilité du proton dans ce composé, nous avons synthétisé ce sel ainsi que le sel d'étain correspondant qui est inédit. Un premier test comparatif entre les conductivités de $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$, $N_2H_6GeF_6 \cdot H_2O$ et $N_2H_6SiF_6$ montre des différences sensibles et notamment une plus grande valeur de la conductivité dans l'hexafluorostannate. C'est pour cette raison, que nous avons entrepris la résolution structurale de $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$ à froid ($-150^\circ C$) et à température ambiante.

PARTIE EXPERIMENTALE

La méthode de préparation générale des fluorocomplexes de Si, Ge ou Sn consiste à décomposer un sel de métal IV (oxyde sulfure ou chlorure) par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique puis addition des quantités convenables de $N_2H_6F_2$; après évaporation, les fluorocomplexes cristallisent. Les octafluorométallates sont obtenus en excès d'acide.

Le même monocristal, incolore, a été utilisé pour l'étude structurale à température ambiante et à $-150^\circ C$. Des essais nous ont conduit à constater la dégradation du produit sous rayonnement X à température ambiante; nous avons procédé tout d'abord à l'enregistrement des données à $-150^\circ C$. Les paramètres de maille ont été établis par affinement de 20 plans de diffraction représentatifs de tout l'espace réciproque. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I et ils sont comparés à ceux de $(N_2H_6)_2TiF_6F_2$ [12] et $(N_2H_6)_2GeF_6F_2$ [10].

L'indexation du diffractogramme de poudre a été faite à $20^\circ C$. Les résultats sont reportés dans le tableau II jusqu'à une valeur de $20^\circ \theta$. Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du Cu. Les mesures de densité ont été effectuées par picnométrie, nous avons choisi le 1,2 dichloroéthane comme solvant. La collection des intensités de diffraction a été effectuée sur un diffractomètre Nonius CAD4 utilisant le rayonnement $MoK\alpha$. Les plans 1.5.0.; 2.6.0. et 2.4.4. ont été utilisés comme contrôle d'orientation et d'intensité. Lors de l'enregistrement des

données à -150°C par lesquelles nous avons commencé, l'intensité de diffraction de ces plans s'est atténuée de moins de 5 % pendant la totalité des mesures. Par contre, à température ambiante les intensités de contrôle ont diminué de moitié, de façon monotone.

TABLEAU I

Paramètres de maille

MOLECULE	SYSTEME CRISTALLIN	PARAMETRES (\AA)			GROUPE D'ESPACE	Z	REF.
		a	b	c			
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{GeF}_6\text{F}_2$	ORTHORHOMBIQUE	5,408(1)	13,721(6)	10,832(4)	Pccn	4	10
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{TiF}_6\text{F}_2$	ORTHORHOMBIQUE	5,481(1)	13,588(3)	10,937(2)	Pccn	4	12
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$	ORTHORHOMBIQUE	5,5729(7)	13,641(5)	11,093(2)	Pccn	4	

TABLEAU II

Indexation du diffractogramme de poudre de $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$

h	k	l	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{exp.}}(\text{\AA})$	$I_{\text{exp.}}(\%)$
0	2	0	6,8205	6,8228	72,1
1	1	0	5,1590	5,1552	51,3
1	0	2	3,9313	3,9331	56,6
1	3	0	3,5231	3,5215	63,0
1	2	2	3,4060	3,4050	55,0
0	0	4	2,7733	2,7766	4,7
2	1	2	2,4494	2,4497	21,0
1	1	4	2,4427	2,4420	100,0
0	6	0	2,2735	2,2720	8,6

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le calcul d'une fonction de Patterson réalisé à l'aide des mesures effectuées à -150°C , a confirmé l'isotypie structurale avec le sel de titane correspondant. Tous les calculs ont alors été conduits à partir de cette isotypie, par affinements successifs. A partir des 1230 plans de diffraction mesurés dans les deux cas, 480 à froid et 552 à température ambiante ont été utilisés et correspondent à $\sigma/I < 0,3$. Le nombre plus faible de plans utilisables à froid par rapport à celui résultant des mesures à température ambiante, provient de la vitesse de mesure. Le temps d'arrêt à froid étant la moitié de celui utilisé à 20°C .

Tous les calculs ont été conduits sur BFM 186 ou 187 de Métrologie à l'aide de la chaîne de programmes mise au point par B. DUCOURANT [13].

RESULTATS ET DISCUSSION

Les divers affinements que nous avons effectués ont conduit à un facteur $R=0,052$ à 20°C et $R=0,035$ à -150°C . Les calculs tiennent compte de l'agitation thermique isotrope des atomes. Le facteur d'agitation des atomes d'hydrogène pour la structure mesurée à froid a été fixé à 3 \AA^2 . A température ambiante, nous n'avons pas tenu compte des atomes d'hydrogène, la différence de Fourier terminale à $0,5 \text{ e/ \AA}^2$ ne faisait apparaître que des halos très diffus aux positions attendues.

TABLEAU IIIa

Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique dans $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$ à 20°C . (Les écarts types relatifs au dernier chiffre significatif sont donnés entre parenthèses.)

ATOME	X/a	Y/b	Z/c	B (\AA^2)
Sn	1/4	1/4	0,1254 (9)	0,30 (2)
F1	0,1637 (9)	0,1100 (4)	0,126 (2)	0,66 (8)
F2	0,505 (2)	0,2296 (6)	0,001 (1)	0,5 (2)
F3	0,483 (2)	0,2220 (8)	0,252 (1)	0,6 (2)
F4	0,227 (1)	0,0017 (3)	0,374 (4)	0,67 (8)
N1	0,833 (3)	0,092 (1)	0,325 (2)	0,7 (4)
N2	0,654 (3)	0,094 (1)	0,421 (2)	0,2 (3)

TABLEAU IIIb

Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique dans $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$ à -150°C . (Les écarts types relatifs au dernier chiffre significatif sont donnés entre parenthèses.)

ATOME	X/a	Y/b	Z/c	B (Å ²)		
Sn	1/4	1/4	0,1260 (5)			
F1	0,162 (2)	0,1107 (6)	0,131 (2)	0,020 (8)		
F2	0,489 (3)	0,2262 (9)	-0,002 (1)	0,019 (3)		
F3	0,005 (3)	0,227 (1)	0,749 (1)	0,022 (3)		
F4	0,270 (2)	0,0018 (5)	0,877 (2)	0,022 (2)		
N1	0,832 (4)	0,090 (1)	0,323 (2)	0,018 (4)		
N2	0,657 (3)	0,094 (1)	0,420 (1)	0,009 (3)		
ATOME	U11	U22	U33	U12	U23	U13
Sn	0,0049 (4)	0,0063 (4)	0,0123 (5)	-0,0010 (6)	0,0000 (1)	0,0000 (1)

Nous avons rassemblé dans le tableau IIIa et IIIb les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique. La projection de la structure sur le plan 1 0 0 est représentée sur la figure 1. La structure présente des octaèdres bien individualisés de symétrie C_s . Le plan de symétrie inclut les atomes de fluor F1 et d'étain. La symétrie d'ordre 4 n'est pas imposée

par le groupe d'espace. Cependant, les différences des distances Sn-F3 et Sn-F2 (qui sont reportées dans le tableau IV avec les autres distances significatives de la structure) ne sont pas représentatives de l'absence de cette symétrie, à température ambiante et à froid, eut égard la valeur de l'écart type sur les distances de liaison.

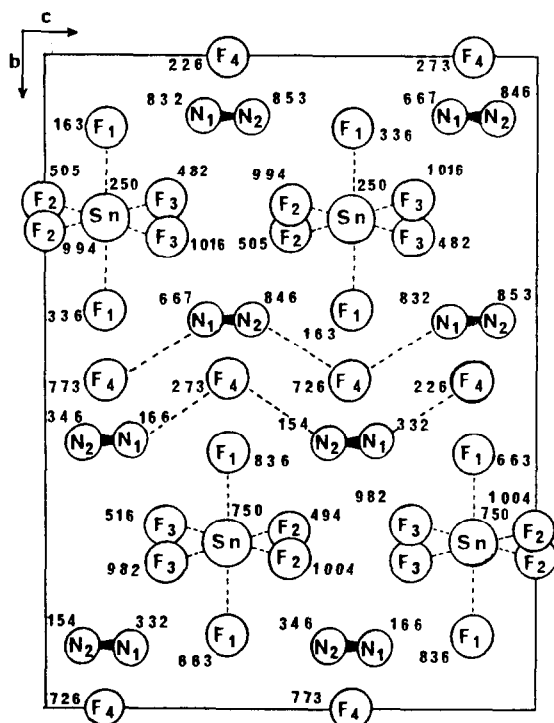


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan 1 0 0.

Des détails plus fins sur la symétrie réelle de l'octaèdre seront apportés par les résultats des études de spectroscopie vibrationnelle ou spectroscopie Mössbauer qui sont présentés ci-après. Outre les octaèdres, il apparaît des ions fluorure formant des plans perpendiculaires à l'axe *b*. Les ions dihydrazinium sont situés de part et d'autre des plans d'ions fluorure avec lesquels ils forment un réseau de liaisons hydrogène N-H...F.

La cohésion globale de la structure s'effectue par des liaisons hydrogène N-H...F où l'atome de fluor appartient à l'octaèdre SnF_6^{2-} .

Les hexafluorométallates de dihydrazinium sont souvent décrits à partir du type NaCl ou CsCl déformé. L'appartenance à l'une ou l'autre famille n'est pas pré-établie aisément. $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$ n'entre pas dans la famille des hexafluorométallates. Cependant, il est intéressant d'aborder la compréhension de cette structure à l'aide de cette analyse en terme de "packing". Nous avons schématisé sur la figure 2 une projection idéalisée de la structure.

TABLEAU IV

Distances interatomiques (en Å) et angles (en °) dans $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$ à 20°C et à -150°C.
(Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses)

DISTANCES	T=-150°C	T=20°C	
	Sn---F1 : 1,960 (5)	Sn---F1 : 1,963 (4)	
	Sn---F2 : 1,99 (1)	Sn---F2 : 1,97 (2)	
	Sn---F3 : 1,95 (1)	Sn---F3 : 1,96 (2)	
	N1---N2 : 1,46 (3)	N1---N2 : 1,45 (3)	
Liaisons hydrogène :			
N1-H1---F3 : 2,75 (2)	N2-H4---F2 : 2,68 (2)	N1-F3 : 2,77 (2)	N2-F2 : 2,76 (2)
N1-H2---F4 : 2,57 (2)	N2-H5---F4 : 2,70 (4)	N1-F4 : 2,59 (2)	N2-F4 : 2,68 (2)
N1-H3---F4 : 2,61 (4)	N2-H6---F4 : 2,74 (2)	N1-F4 : 2,61(3)	N2-F4 : 2,73 (2)

ANGLES	T = -150°C	T = 20°C	
F1---Sn---F2 : 92,4 (6)	N2-N1-H1 : 107 (1)	F1---Sn---F2 : 91,7 (6)	
F1---Sn---F3 : 91,4 (6)	N2-N1-H3 : 112 (2)	F1---Sn---F3 : 90,0 (7)	
F2---Sn---F3 : 89,8 (5)	N2-N1-H2 : 113 (2)	F2---Sn---F3 : 90,2 (6)	
F1---Sn---F2 : 87,9 (6)	N1-N2-H4 : 110 (1)	F1---Sn---F2 : 90,6 (6)	
F1---Sn---F3 : 88,4 (6)	N1-N2-H5 : 108 (1)	F1---Sn---F3 : 87,8 (7)	
F2---Sn---F2 : 92,8 (7)	N1-N2-H6 : 110 (2)	F2---Sn---F2 : 88,0 (9)	
F3---Sn---F3 : 87,9 (8)		F3---Sn---F3 : 91,5 (9)	
F1---Sn---F1 : 180 (1)		F1---Sn---F1 : 177 (1)	
F2---Sn---F3 : 175,5 (5)		F2---Sn---F3 : 178,2 (6)	

L'octaèdre SnF_6^{2-} est assimilé à une sphère dont le centre correspond aux coordonnées de l'atome d'étain. Les ions dihydrazinium sont considérés comme des cylindres dont la côte est prise approximativement au centre de la liaison N-N (les côtes ont été idéalisées).

Plusieurs types structuraux compacts c.f.c. ou c.c. peuvent être mis en évidence dans cette structure, ce qui établit la filiation avec les hexafluorométallates ioniques. L'ensemble des octaèdres SnF_6^{2-} constitue un réseau quadratique centré, les ions fluorure ou $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ occupant les espaces vides, soit dans les sites plan carrés, soit dans les sites octaédriques de la structure.

Une description plus complète de la structure peut être effectuée en considérant l'ensemble des anions. Dans cette approche, l'ensemble des ions fluorure et des SnF_6^{2-} constitue un empilement c.f.c. dans lequel deux faces opposées ne contiennent pas d'atome en leur centre. Toutes les faces lacunaires sont ainsi perpendiculaires à l'axe x. Il se constitue ainsi de véritables tunnels.

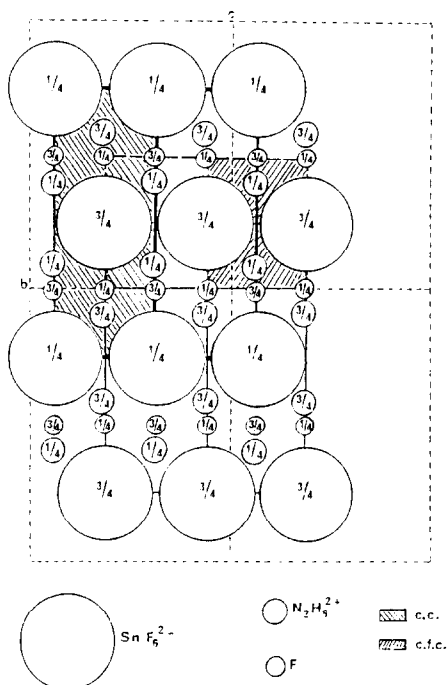


Fig. 2. Projection idéalisée de la structure à $T = -150^{\circ}\text{C}$ sur le plan 1 0 0.

Cette description en terme d'empilements ne tient pas compte de la position des ions $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. De par la situation dans la maille, les ions dihydrazinium assurent la cohésion entre les deux sous-réseaux et donc de la structure. Ils se situent autour des octaèdres SnF_6^{2-} .

LA LIAISON HYDROGENE DANS $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$

Chaque cation $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ forme six liaisons hydrogène de type $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$. Les valeurs des distances de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,59 (2) et 2,77 (2) (Tableau IV). La liaison $\text{N1} \cdots \text{H2} \cdots \text{F4}$ est la plus courte des liaisons hydrogène $\text{N} \cdots \text{F}$. Deux des six atomes d'hydrogène de l'ion $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ sont liés à deux atomes de fluor des deux octaèdres SnF_6^{2-} différents, les quatre autres sont liés à quatre ions fluorure différents. Il existe quelques distances $\text{N} \cdots \text{F}$ supplémentaires aux environs de 2,8 Å qui peuvent suggérer des liaisons hydrogène bifurquées ou trifurquées. Les atomes d'hydrogène dans l'ion $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ (figure 3) sont dans la conformation cis, non attendue à priori.

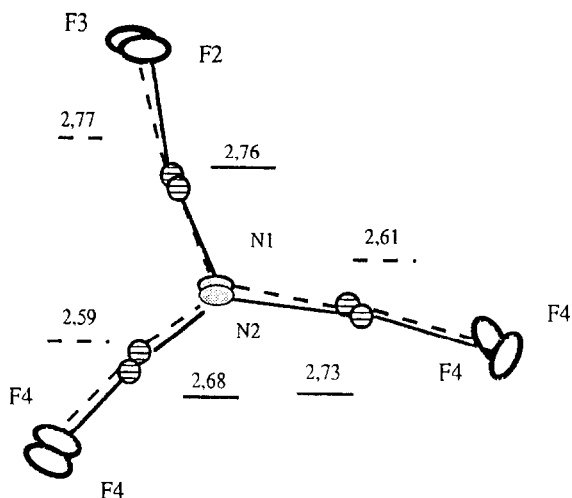


Fig. 3. Projection de l'ion $(N_2H_6)^{2+}$ et liaisons hydrogène.

Les distances N-H sont comprises entre 0,88 et 1,07 Å et avec des angles tétraédriques N-N-H et H-N-H compris entre 103° et 114°.

Dans l'ion SnF_6^{2-} , les atomes de fluor sont disposés octaédriquement autour de l'atome d'étain. Les distances de liaison Sn-F (Tableau IV) sont proches des valeurs données par la littérature pour les composés contenant du Ge, Ti [1, 9, 10, 12].

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, RAMAN ET MÖSSBAUER DE $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$

La spectroscopie d'absorption infrarouge ou de diffusion Raman est de loin la meilleure méthode d'approche de la symétrie locale. Les pertes de symétrie par rapport au modèle idéal se manifestent par la levée de dégénérescence des vibrations, voire les levées d'interdiction à l'observation infrarouge et Raman. L'importance des écarts par rapport à l'idéalité permet d'appréhender la symétrie moléculaire réelle.

La spectroscopie Mössbauer permet une approche fine de la densité d'électrons s autour de ce noyau. Elle donne donc directement les informations sur l'état d'oxydation de l'atome. Cette densité plus ou moins importante "d'électrons s" est le reflet de l'environnement de l'atome. A une structure de type ionique de haute symétrie correspondront des glissements chimiques bien définis, peu sensibles à la nature de l'environnement, c'est-à-dire, pour des complexes de type $MSnF_6$, on observera une influence du cation sur les atomes de fluor, et donc par voie de conséquence sur l'atome d'étain.

Spectroscopie de vibration infrarouge et Raman

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge 180 de Perkin Elmer et d'un spectrophotomètre Raman Dilor avec un laser à argon ionisé. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur une fenêtre de CsI. Le produit étant en émulsion dans le nujol. Les spectres Raman ont été enregistrés sur un monocristal pour diverses orientations qui ont été moyennées.

Nous avons rassemblé (Tableau V) les fréquences observées. Elles sont comparées aux données de la littérature [1, 14, 15, 16]. La perte de symétrie du motif est illustrée par la levée de dégénérescence, notamment sur la vibration ν_3 et la levée d'interdiction pour ν_1 qui apparaît en infrarouge. Ceci confirme les résultats de la détermination structurale effectuée ci-dessus.

TABLEAU V

Fréquences observées (cm^{-1}) pour l'ion MF_6^{2-}

	$\nu_1(\text{A}_{1g})$	$\nu_2(\text{E}_g)$	$\nu_3(\text{F}_{1u})$	$\nu_4(\text{F}_{1u})$	$\nu_5(\text{F}_{2g})$	REF.
Na_2SnF_6	594	480	590-560	—	255	14
K_2SnF_6	598	478	582-557	257-254	257-254	14
$(\text{NO}_2)_2\text{SnF}_6$	590	478	590-565	—	—	14
$(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$	585	470	-		241	14
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$	588	485	520-540 565	—	256	
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{GeF}_6\text{F}_2$	625	458	570	302-327 371	342	15
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{TiF}_6\text{F}_2$	580		545	300-400		1 & 16

Il a été montré [1, 15] que tous les modes de vibration attendus pour $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ étaient en fait des modes complexes. L'effet des couplages ayant pour principales conséquences de faire éclater les vibrations de part et d'autre de la fréquence attendue. Les fréquences que nous observons pour $\text{N}_2\text{H}_6\text{SnF}_6\text{F}_2$ se rapprochent plus de celles obtenues pour $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6\text{F}_2$ [1] que de celles de $\text{N}_2\text{H}_6\text{GeF}_6\text{F}_2$ [15]. Ce phénomène de couplage est particulièrement illustré au niveau des bandes de vibration de valence (ν_5 , ν_1 , ν_7 , ν_{10}) qui donnent lieu à un écart

important par rapport aux valeurs attendues (entre 2800 et 2600 cm^{-1}). Les valeurs que nous observons sont identiques à celles données pour $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{GeF}_6\text{F}_2$ et $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6\text{F}_2$.

Un phénomène inédit consiste en l'apparition des raies Raman à 3080, 3180 et 3300 cm^{-1} . Elles ne correspondent en effet à aucune fréquence attendue. Ces valeurs apparaissent dans le spectre Raman de $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{TiF}_6\text{F}_2$, elles n'apparaissent pas dans celui de $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{GeF}_6\text{F}_2$.

Les valeurs des fréquences observées sont compatibles avec celles de la première harmonique des trois vibrations de déformation observées vers 1600 cm^{-1} . L'anharmonicité de cette vibration apparaît alors faible exceptée pour la raie à 3082 cm^{-1} . En fait, une valeur convenable pour 2×1586 correspond au point d'inflexion entre 3082 cm^{-1} et 3180 cm^{-1} . La valeur observée peut donc être attribuée avec les précautions qui s'imposent à une résonance de Fermi de cette harmonique.

Spectroscopie Mössbauer

Le spectre obtenu a été ajusté à l'aide d'un programme mis au point par SHENOY, FRIEDT, MALETTA et RUBY [17] qui utilise un sous programme de transmission intégrale écrit par CRANSHAW [18]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI où ils sont comparés à ceux des hexafluorostannates ou des hexachlorostannates.

TABLEAU VI

Paramètres Mössbauer de l'étain (IV)

Composé	T(°K)	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Gamma(\text{mm.s}^{-1})$	Source	Réf.
Na_2SnF_6	80	-0,480	--	1,77	$\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$	14
	298	-0,528	--	1,35	--	14
K_2SnF_6	80	-0,432	--	1,59	--	14
	298	-0,468	--	1,11	--	14
$(\text{NO}_2)_2\text{SnF}_6$	80	-0,431	0,769	1,46 1,57	--	14
	298	-0,507	0,680	1,11 1,75	--	14
$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SnF}_6\text{F}_2$	80	-0,308	0,36	1,02	--	
K_2SnCl_6	80	0,476	--	1,35	--	14
	298	0,463	--	0,99	--	14
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	80	0,474	--	1,31	--	14
	298	0,431	--	1,00	--	14

La valeur du glissement chimique observé est la plus élevée de celles observées avec les hexafluorostannates. L'éclatement quadrupolaire confirme les conclusions sur la distorsion de l'octaèdre que nous ont apportées les spectroscopies de vibration. Le phénomène de liaison hydrogène $N - H \cdots F$ a pour effet de décharger les ions fluorure autour de l'étain et d'augmenter le caractère s sur le noyau. Dans $(N_2H_6)_2SnF_6F_2$ le caractère ionique de la liaison Sn-F est donc plus marqué que dans les hexafluorostannates alcalins.

CONCLUSION

L'octafluorostannate de dihydrazinium constitue un sel double à cation commun. L'anion SnF_6^{2-} est un octaèdre comparable à ceux observés dans SiF_6^{2-} et GeF_6^{2-} .

L'analyse de la structure en terme de packing permet d'établir une filiation avec les hexafluorométallates ioniques de type cubique à faces centrées.

Les mesures de conductivité ionique par ions H^+ ($\log \sigma = 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$) montrent de faibles mobilités, inférieures à celles mesurées dans $(N_2H_6)SbF_5$ [19]. Ce phénomène est à relier avec le réseau de liaisons hydrogène $N - H \cdots F$ plus fortes avec des ions fluorures libres qu'avec des fluors appartenant à des fluorocomplexes.

REFERENCES

- 1 J. SLIVNIK, J. MACEK, B. OREL et B. SEDEJ, *Monatsh. Chem.* **104** (1973) 624-632.
- 2 J. SLIVNIK, A. SMALC, B. SEDEJ et M. VILAR, *Vestn. Slov. Kem. Drustva*, **11**, (1964) 53.
- 3 M. VILAR, J. SIFTAR., *NIJ S Report R-550* (1968).
- 4 J. SLIVNIK, B. JERKOVIC et B. SEDEJ, *Monatsh. Chem.*, **97** (1966) 820.
- 5 T.S. CAMERON, O. KNOP et L.A. MAC DONALD, *Can. J. Chem.*, **61** (1983) 184-188.
- 6 B. FRLEC, D. GANTAR, L. GOLIC et I. LEBAN, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 1917-1918.
- 7 D. GANTAR et A. RAHTEN, *Thermochim. Acta*, **108**, (1986) 149-155.
- 8 P. A. W. DEAN et D. F. EVANS, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 698.
- 9 B. FRLEC, D. GANTAR, L. GOLIK et I. LEBAN, *Acta Cryst.*, **B37** (1981) 666-668.
- 10 D. GANTAR, L. GOLIC, I. LEBAN et A. RAHTEN, *Rev. Chim. Min.*, **23** (1986) 668-675.

- 11 B. KOJIC-PRODIC, S. SCAVNICAR et B. MATKOVIC, Acta Cryst., B27 (1971) 638-643.
- 12 L. GOLIC et V. KAUCIC, Acta Cryst., B36 (1980) 659-661.
- 13 Les programmes DATAP2 (P. COPPENS, L. LEISEROWITZ, D. RABINOVICH, Acta Cryst., A18 (1965) 1035) ; LINUS (P. COPPENS, W.C. HAMILTON, Acta Cryst., A26 (1970) 71 ; DISTAN (A. ZALKIN, Berkeley, Californie) ont été adaptés par B. DUCOURANT (U.S.T.L.).
- 14 H. A. CARTER, A. M. QURESHI, J. R. SAMS et F. AUBKE, Can. J. Chem., 48 (1970) 2853-2859.
- 15 D. GANTAR, L. GOLIC, I. LEBAN et A. RAHTEN, J. Fluorine Chem., 30 (1985) 19-28.
- 16 S. MILICEV et J. MACEK, J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1984) 297-299.
- 17 G. K. SHENOY, J. M. FRIEDT, H. MALETTA et S. L. RUBY, Mössbauer Effect Methodology, 9 (1974) 277.
- 18 T.E. CRANSHAW, J. Phys. E 7 (1974) 1.
- 19 H. BARBES, G. MASCHERPA, R. FOURCADE et B. DUCOURANT, J. Solid State Chem., 60, (1985) p. 100.