

Etude Structurale de Cs_2SnF_6

MM. J. DURAND,* J. L. GALIGNE,† ET A. LARI-LAVASSANT*

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier, Cédex, France, et †Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier, Cédex, France

Received March 12, 1975; revised April 17, 1975

The Cs_2SnF_6 structure is of the K_2GeF_6 type (trigonal $P\bar{3}m1$). The unit cell dimensions are $a = 6.322$ (6) Å, $c = 5.032$ (5) Å; $Z = 1$. Each tin atom is linked to six fluorine atoms at the corners of a nearly regular octahedron with $\text{Sn}-\text{F} = 1.952$ (7) Å. The SnF_6^{2-} anions are isolated. Each cesium atom is surrounded by 12 fluorine atoms. The final R index is $R = 0.045$ from 453 X-ray reflections.

De nombreux hexafluorures de type $M^I_2M^{IV}F_6$ sont connus à ce jour et leurs caractéristiques structurales précisées. On constate cependant que ceux pour lesquels $M^{IV} = \text{Sn}^{4+}$ sont encore mal connus. Dans une précédente note (1) nous avons précisé leur existence et leurs caractéristiques cristallographiques lorsque $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$.

Il s'agit de deux séries, l'une cubique ($Fm\bar{3}m$) de structure antifuorine, l'autre hexagonale ($P\bar{3}m1$) de type anti- CdI_2 . Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la bibliographie. C'est ainsi que cette dernière révèle que les phases $M^I_2M^{IV}F_6$ où $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, et $M^{IV} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, adoptent au moins une des 3 structures suivantes:

—structure rhomboédrique à réseau hexagonal, $P\bar{3}m1$, de type K_2GeF_6 . Dans ce type la répartition des groupements anioniques GeF_6^{2-} et des cations K^+ est d'arrangement anti- CdI_2 .

—structure hexagonale, $P6_3mc$, de type K_2MnF_6 , où par rapport à la structure précédente le paramètre c est double, le paramètre a restant identique.

—structure cubique, $Fm\bar{3}m$, de type K_2SiF_6 avec une répartition des groupements

anioniques SiF_6^{2-} et des cations K^+ identique à celle de la structure antifuorine.

La bibliographie montre que lorsque plusieurs variétés existent celle de structure rhomboédrique de type K_2GeF_6 est toujours plus compacte que celle de structure cubique. Il n'en est pas de même pour les composés $M_2\text{SnF}_6$ excepté pour Cs_2SnF_6 (1).

La seule étude structurale par diffraction X consacrée aux hexafluorostannates a été réalisée par Hope et coll. (2) sur Na_2SnF_6 . Il semble cependant que les résultats manquent de précision: le coefficient R est différent suivant les familles de plans observés (0.107 pour $h0l$ et 0.168 pour $hk0$). Pour préciser la géométrie de l'octaèdre et en particulier les distances $\text{Sn}-\text{F}$ nous avons réalisé l'étude structurale précise de Cs_2SnF_6 .

Alors que ce travail était en cours, Marseglia et Brown (3) ont présenté la structure de $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces auteurs précisent les dimensions et la géométrie de l'octaèdre SnF_6^{2-} , il est en particulier beaucoup plus symétrique que l'octaèdre TiF_6^{2-} .

Partie Experimentale

La préparation de Cs_2SnF_6 est réalisée en solution aqueuse (1) par cristallisation à la

TABLEAU I

POSITIONS ATOMIQUES ET COEFFICIENT D'AGITATION THERMIQUE ($10^4\beta_{ij}$)^a

	x/a	y/β			z/e	
Cs	0.3333	0.6666			0.3090(2)	
Sn	0	0			0	
F	0.1480(11)	-0.1480(11)			-0.2163(12)	
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cs	119(2)	119(2)	125(2)	59(1)	0	0
Sn	81(3)	81(3)	63(3)	40(2)	0	0
F	168(26)	168(26)	169(19)	99(15)	33(16)	-33(16)

^a Expression du facteur de température, $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

température ambiante. Une étude par les techniques du monocristal nous a permis de préciser le système cristallographique, le groupe d'espace et les paramètres de maille. Ces derniers ont été affinés à partir du diagramme de poudre (4). Les résultats sont les suivants:

$$a = 6.322 (6) \text{ \AA} \quad \rho_x = 4.75 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$$

$$c = 5.032 (5) \text{ \AA} \quad \rho_{ob} = 4.73 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$$

$$V = 174.2 (5) \text{ \AA}^3 \quad Z = 1.$$

Il s'agit d'un réseau rhomboédrique à maille hexagonale. Aucune condition d'extinction n'est observée; les groupes d'espace possibles sont: $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}m1$, $P31m$, $P3m1$, $P321$, $P312$, $P\bar{3}$ ou $P3$. Seul le premier a été retenu car Cs_2SnF_6 est isotype avec K_2GeF_6 .

Un monocristal a été sélectionné puis transformé en sphère ($R = 0.102$ mm). Les mesures d'intensité ont été effectuées à la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf Nonius type CAD 3. Un balayage $\theta/2\theta$ a été utilisé avec le rayonnement $MoK\alpha$ monochromatisé. 453 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle $\theta = 40^\circ$. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption ($\mu R = 0.79$) au moyen de programmes permettant de traiter des cristaux sphériques.

Determination et Affinement de la structure

La structure a été résolue par isotypie avec K_2GeF_6 , groupe d'espace $P\bar{3}m1$. Avec un motif par maille, les atomes sont dans les sites suivants:

$$1 \text{ Sn } (a) \ 0, 0, 0$$

$$2 \text{ Cs } (d) \ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z \text{ et } \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$$

TABLEAU II

MOUVEMENTS D'AGITATION THERMIQUE ET ORIENTATION DES ELLIPSOIDES D'AGITATION THERMIQUE^a

	$(\bar{u}^2)^{1/2}$	Cosinus directeurs suivants		
		ox	oy	oz
Sn	0.135	0.898	1.078	0.000
	0.135	0.865	-0.230	0.000
	0.127	0.000	0.000	-1.000
Cs	0.111	0.868	1.094	0.000
	0.111	0.868	-0.226	0.000
F	0.091	0.000	0.000	-1.000
	0.189	0.842	0.128	0.618
	0.152	0.665	1.083	-0.324
	0.108	0.425	-0.380	-0.716

^a L'espace est rapporté au trièdre origine ox, oy, oz , dont les axes sont dirigés suivant a, b, c , respectivement.

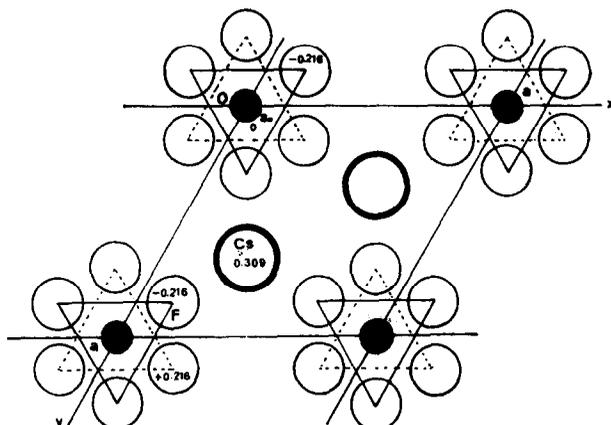


FIG. 1. Projection de la structure de Cs₂SnF₆ sur le plan (001).

6 F (i) x, \bar{x}, z' et $x, 2x, z'$: $2\bar{x}, \bar{x}, z'$
 \bar{x}, x, \bar{z} ; $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}'$; $2x, x, \bar{z}'$,

En attribuant aux atomes de césium, étain et fluor les coordonnées respectives des atomes de potassium, germanium et fluor dans la structure de K₂GeF₆, un affinement avec agitation thermique isotrope conduit à un facteur

$$R = \sum \frac{|F_o - |Fc||}{|F_o|} = 0.09.$$

L'affinement a été poursuivi en affectant les atomes des coefficients d'agitation thermique anisotrope et en tenant compte des contraintes imposées par la symétrie des divers sites occupés (5). La valeur finale de R est de

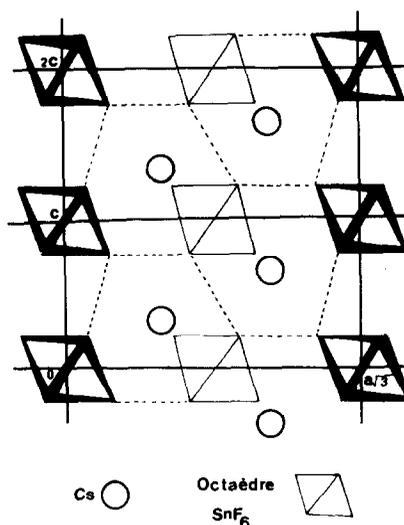


FIG. 3. Projection de la structure de Cs₂SnF₆ sur le plan (110).

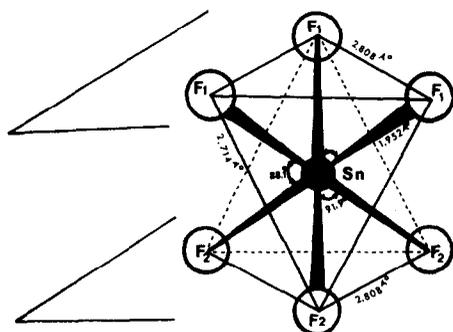


FIG. 2. Environnement de Sn⁴⁺. z/c : Sn, 0; F₁, 0.216; F₂, -0.216. Distances: Sn-F₁ = Sn-F₂ = 1.952(7) Å. Angles: F₂SnF₂ = F₁SnF₁ = 91.9° (4), F₁SnF₂ = 88.1° (4).

TABLEAU III

ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE CÉSIMUM (POUR Cs, $z/c = 0.309$)

Nature de l'atome environnant	Cote de l'atome environnant	Distances observées	Nombre de distances égales
F	0.784	3.333(7)	3
F	-0.216	3.135(7)	3
F	0.216	3.202(7)	6

0.045 avec les positions atomiques indiquées dans le Tableau I.

Pour chaque atome, nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens $(\bar{u}^2)^{1/2}$ suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les résultats figurent dans le Tableau II.

Description de la Structure et Discussion

La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan (001) parallèlement à l'axe c . Chaque atome d'étain est relié à 6 atomes de fluor constituant les sommets d'un octaèdre légèrement déformé (Fig. 2). Ces octaèdres sont individualisés et présentent deux triangles équilatéraux parallèles au plan (001) (Fig. 1). L'environnement de Sn peut aussi être défini comme un antiprisme régulier (symétrie $\bar{3}m$).

La distance Sn-F = 1.952 (7) Å, est proche de celle trouvée par Marseglia et Brown (3) dans $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.962 et 1.983 Å) mais assez différente de celle trouvée par Hoppe et coll. pour Na_2SnF_6 (2) (1.83, 1.92, et 1.96 Å).

L'atome de césium est entouré par 12 atomes de fluor à des distances compatibles avec un tel environnement (Tableau II). Ces

groupements se développent en mettant en commun des triangles parallèles au plan (001); ils assurent l'ossature de la structure car les octaèdres (SnF_6) sont individualisés (Fig. 3).

Un octaèdre SnF_6 est entouré par 6 polyèdres ayant comme centre le Cs: ils mettent en commun les faces non perpendiculaires à l'axe \bar{c} . Ce type d'enchaînement rend compte de la déformation de SnF_6 . Alors que la distance théorique F-F dans un tel environnement régulier autour de Sn^{IV} serait de 2.761 Å, celles observées ici sont de 2.808 et 2.714 Å (respectivement pour les faces non engagées puis communes avec les polyèdres CsF_{12}).

References

1. A. LARI-LAVASSANI, G. JOURDAN, C. AVINENS, ET L. COT, *C.R. Acad. Sci.* **279c**, 193 (1974).
2. CH. HEBECKER, H. G. VON SCHNEIRING, ET R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **53**, 154 (1966).
3. E. A. MARSEGLIA ET I. D. BROWN, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1352 (1973).
4. A. NORBERT ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Min.* **6**, 687 (1966).
5. W. J. PETERS ET J. H. PALM, *Acta Crystallogr.* **20**, 147 (1966).