

## Polyèdre de Coordination de l'Étain(II) dans $\text{SnC}_2\text{O}_4$ : Relations Structurales Entre $\text{SnC}_2\text{O}_4$ , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

A. GLEIZES ET J. GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 rte de Narbonne, 31400 Toulouse, France

Received August 22, 1978

The crystal structure of  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  has been determined by X-ray single-crystal techniques and refined to  $R = 0,018$  for 1139 reflections. The cell is monoclinic, space group  $C2/c$  with  $Z = 4$  formula units, the parameters being  $a = 10,375(3)$  Å,  $b = 5,504(2)$  Å,  $c = 8,234(3)$  Å,  $\beta = 125,11(2)^\circ$ . The oxalato groups, located on symmetry centers, are chelated to two Sn atoms through one oxygen on each carbon atom, giving rise to an infinite string  $(\text{SnC}_2\text{O}_4)_n$ . The Sn(II) atom is one-side bonded to four oxygen atoms with two Sn-O bonds of  $2,232(2)$  Å and two of  $2,393(2)$  Å. The tin atom is in a distorted trigonal bipyramid  $\text{SnO}_4E$ , the lone pair  $E$  occupying one of the apices of the equatorial trigonal base of the polyhedron. Crystal structure comparison with disodium bisoxalatostannate(II),  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , permits one to deduce  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  by crystallographic shear operation  $\frac{1}{8}[34\bar{2}](001)$  of  $c/2$  periodicity.  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  can be described as an intergrowth of  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  and  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  structures and considered as the first member of a new series  $\text{Na}_2\text{Sn}_{1+n}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2+n}$  with  $n$  integer  $\geq 0$ .

L'étain(II) présente une cristalochimie marquée par le rôle stéréochimique prépondérant du doublet non lié  $E$  qui résulte de la structure électronique  $[\text{Kr}] 3d^{10} 5s^2$  et qui conduit essentiellement à deux types de polyèdre de coordination: l'un tétraédrique,  $\text{SnX}_3E$ , avec  $E$  à l'apex du tétraèdre; l'autre bipyramide trigonale,  $\text{SnX}_4E$ , avec  $E$  occupant un sommet du triangle équatorial. La coordination pyramide tétragonale,  $\text{SnX}_4E$ , avec  $E$  à l'apex de la pyramide n'a été signalée, jusqu'à ce jour, que dans l'oxyde  $\text{SnO}$  dont la structure a été déterminée par Moore et Pauling (1).

Plus récemment, un anion inédit,  $\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4^{4-}$  était décrit par Darriet et Galy (2); il consiste en l'assemblage de deux bipyramides trigonales  $\text{SnO}_2\text{F}_2E$  liées par mise en commun de l'arête oxygène-oxygène de leur plan de base.

Donaldson *et al.* (3) dans leur étude du disodium bisoxalatostannate(II),  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , notent le nombre relativement restreint des études structurales portant sur des composés de l'étain(II). L'influence stéréochimique considérable de la paire électronique  $E$  au sein du réseau cristallin a été appréciée tant par le volume occupé (4), que par la position (5, 6) et comparée à celle du doublet porté par les éléments des colonnes IV-B à VI-B.

L'oxalate d'étain(II),  $\text{SnC}_2\text{O}_4$ , a été préparé pour la première fois par Hausmann et Löwenthal (7). Nous reportons dans le présent mémoire la détermination et la description de la structure cristalline de ce composé. Nous décrivons également les relations structurales qui existent entre  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  décrit par Donald-

son *et al.* (3) et  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ , étudié par Jeffrey et Parry (8).

### Synthèse et étude Radiocristallographique

Des monocristaux d'oxalate d'étain(II) de taille convenable pour une étude structurale au moyen des rayons X ont été obtenus en chauffant à reflux, pendant plusieurs heures, une solution normale d'acide oxalique saturée en oxalate d'étain(II) commercial (PROLABO). Après refroidissement, les monocristaux formés, longs d'environ 0,25 mm, peuvent être aisément séparés du reste de la masse microcristalline par triage sous microscope.

Un monocristal se présentant sous la forme d'un petit prisme droit allongé a été étudié par diffraction des rayons X (radiation  $K\alpha$  du molybdène). Un travail préliminaire sur film conduit sur chambre de précession de Buerger permet de rattacher le cristal de l'oxalate d'étain(II) au système monoclinique; le groupe d'espace déduit des extinctions systématiques— $hkl$   $h+k=2n+1$  et  $h0l$   $l=2n+1$ —est  $C2/c$ . Ce monocristal a été ensuite monté sur le diffractomètre automatique CAD4-NONIUS du Laboratoire. Les paramètres réticulaires (Tableau I) ont été affinés par moindres carrés à partir des positions angulaires de 25 taches de diffraction.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont détaillées dans le Tableau I, suivant le schéma exposé dans un article précédent (9). Chaque intensité  $I$ , corrigée du fond continu suivant le schéma  $I = CT - 0,5(t_c/t_b)(B_1 + B_2)$  est affectée d'une déviation standard  $\sigma(I) = [CT + 0,25(t_c/t_b)^2(B_1 + B_2)]^{1/2}$ , où  $CT$  est le comptage intégré dans un temps  $t_c$ ,  $B_1$  et  $B_2$  sont les comptages mesurés pendant un temps  $t_b$  au cours du balayage du fond continu. La valeur de  $p$  a été choisie égale à 0,02. Les valeurs de  $I$  et  $\sigma(I)$  sont ensuite corrigées du facteur de polarisation et de Lorentz.

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur CII-IRIS 80. Outre quelques programmes mis au point au laboratoire, les programmes utilisés sont des versions du programme NUCLS de Ibers et Doedens, du programme FOURIER de Zalkin, du programme AGNOST de Ibers, du programme ORFFE de Busing *et al.* (10) et du programme ORTEP de Johnson (11).

### Détermination et affinement de la Structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales. La quantité minimisée est  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés mis à une même échelle et où les poids  $w$  sont pris égaux à  $4F_o/\sigma^2(F_o)$ . Les facteurs de reliabilité  $R$  et  $R_w$  sont exprimés dans le Tableau I. Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer et Waber (12); ils sont corrigés des parties réelles et imaginaires de la diffusion anormale.

La déconvolution de la fonction de Patterson permet d'envisager deux positions possibles  $(0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4})$  et  $(0, \frac{3}{8}, \frac{1}{4})$  pour l'atome d'étain. L'affinement de ces deux positions montre sans ambiguïté que l'atome d'étain occupe la première ( $R = 0,27$ ;  $R_w = 0,28$ ). Les atomes légers sont ensuite repérés à partir d'une série différence de Fourier. Deux cycles d'affinement avec des coefficients d'agitation thermique isotropes et en tenant compte de la diffusion anormale conduisent à  $R = 0,073$  et  $R_w = 0,069$ . L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotropes abaissent les facteurs de reliabilité à  $R = 0,030$  et  $R_w = 0,034$ . Après avoir corrigé de l'absorption et introduit le facteur d'atténuation secondaire de Zachariasen, les facteurs de reliabilité se stabilisent à  $R = 0,018$  et  $R_w = 0,021$ . Le pic résiduel le plus intense sur la dernière série de Fourier différence est environ 20 fois plus faible que le pic de l'atome de carbone dans

TABLEAU I

(1) Données physiques et cristallographiques		
Formule: SnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		$F(000) = 376$
Système cristallin: monoclinique		Masse moléculaire: 206,71
Groupe d'espace: C2/c		$V = 384,6(3) \text{ \AA}^3$
$a = 10,375(3) \text{ \AA}$		$\rho_x = 3,58 \text{ g/cm}^3$
$b = 5,504(2) \text{ \AA}$		$Z = 4$
$c = 8,234(3) \text{ \AA}$		$\mu(\text{MoK}\alpha) = 65,55 \text{ cm}^{-1}$
$\beta = 125,11(2)^\circ$		
Morphologie: prisme droit allongé		
0,006 × 0,006 × 0,025 cm		
(2) Conditions d'enregistrement		
Temperature: 20°C		
Radiation: MoK $\alpha$		
Monochromatisation: cristal de graphite orienté		
Distance cristal-détecteur: 208 mm		
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm; largeur = 2,25 + 3,50 tan $\theta$ (mm)		
Angle de "take-off": 3,25°		
Mode de balayage: $\theta$ - $\theta$		
Amplitude de balayage: $\theta = \theta_0 + B \tan \theta$ ; $\theta_0 = 1^\circ$ ; $B = 0,35$		
Angle de Bragg maximum: 50°		
Valeurs déterminant la vitesse de balayage:		
SIGPRE = 0,33; SIGMA = 0,018; VPRE = 10° min <sup>-1</sup> ; TMAX = 80 sec		
Contrôles:	d'intensité;	d'orientation
Réflexions choisies:	400-110-20 $\bar{2}$ ;	400-004-040
Périodicité:	3600 sec;	100 réflexions
(3) Conditions d'affinement		
Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25		
Nombre de réflexions enregistrées: 3534 dans les octants $hkl$ et $hk\bar{l}$		
Nombre de réflexions indépendantes: 2016		
Nombre de réflexions utilisées: 1139 ( $I > 3\sigma(I)$ )		
Nombre de variables affinées: 34		
Facteurs de reliabilité:		
$R = \sum  k F_0  -  F_c  / \sum k F_0 $		
$R_w = [\sum w(k F_0  -  F_c )^2 / \sum wk^2F_0^2]^{1/2}$		

la série de Fourier correspondante; il est situé sur l'axe binaire, à proximité de la cote  $y = \frac{1}{4}$ . Les coordonnées atomiques avec leurs écarts standard sont rassemblés dans le Tableau II. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont présentés dans le Tableau III.

### Description de la Structure

Une projection de la structure selon l'axe Oy est représentée à la Fig. 1. Cette structure est composée de chaînes discrètes faites

d'une succession alternative d'atomes d'étain et de groupes oxalate. Ces chaînes se développent dans la direction [101]; elles ondulent alternativement autour des plans moyens  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$  (Fig. 2). La cohésion du réseau est assurée par des interactions de van der Waals; en effet, deux chaînes voisines  $[\text{SnC}_2\text{O}_4]_n$  situées respectivement aux cotes moyennes  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$  sont en contact au niveau des atomes d'oxygène O(1) avec une distance O(1)-O(1) égale à 2,799(3) Å soit deux fois le rayon de van der Waals de l'oxygène,  $r_O = 1,40 \text{ \AA}$ , d'après Pauling (13). Ces

TABLEAU II  
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE<sup>a</sup>

Atome	x	y	z	$U_{ij}$	
				$\begin{matrix} 11 \\ 22 \\ 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 12 \\ 13 \\ 23 \end{matrix}$
Sn	0	1,12014(3)	1/4	141,3(8)	0
				162,9(8)	54,8(7)
				171,2(9)	0
O(1)	0,0678(2)	0,8106(3)	0,4597(2)	151(6)	45(5)
				253(7)	98(5)
				200(6)	55(5)
O(2)	0,2539(2)	0,9739(3)	0,3540(2)	181(6)	40(6)
				278(8)	117(6)
				269(8)	118(7)
C	0,3027(2)	0,7970(4)	0,4687(3)	133(6)	-3(6)
				188(8)	61(5)
				141(7)	-1(6)

<sup>a</sup> Les écarts type sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont de la forme:

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

Les valeurs des coefficients  $U$  sont multipliées par  $10^4$ .

contacts sont représentés par des tirets sur la Fig. 1.

#### Environnement de l'atome d'étain

L'atome d'étain(II) est entouré de quatre atomes d'oxygène avec deux distances Sn-O(1) de 2,232(2) Å et deux autres, un peu plus longues, Sn-O(2) = 2,393(2) Å. Ces quatre atomes d'oxygène ne sont pas coplanaires; ils sont situés d'un même côté du plan contenant l'atome d'étain et perpendiculaire à l'axe binaire (Fig. 3a). Cette disposition suggère que le doublet électronique  $E$  non engagé de l'atome d'étain est stériquement actif.  $E$  est nécessairement orienté le long de l'axe binaire et situé de l'autre côté de l'atome d'étain par rapport aux atomes d'oxygène (Fig. 3a). La systématique développée par Galy *et al.* (6) conduit à localiser le doublet  $E$  en  $y = 0,26$  sur l'axe binaire, soit à une distance de 0,79 Å de l'atome d'étain. L'environnement immédiat de l'atome d'étain est tout à fait

comparable à celui décrit à propos du disodium bisoxalatostannate(II) (3).

Le polyèdre de coordination de l'atome d'étain tel qu'il vient d'être décrit, soit  $\text{SnO}_4E$ , est représenté sur la Fig. 3a. Sa forme s'apparente à celle d'une bipyramide trigonale (BPT) dont le plan équatorial est formé des atomes O(1) et de la paire  $E$ . Les écarts à la géométrie BPT idéale sont cependant flagrants et d'origines diverses. Tout d'abord, l'angle O(2<sup>i</sup>)-Sn-O(2<sup>v</sup>) n'est pas plat mais égal à 140,7(1)°; de même l'angle équatorial O(1<sup>i</sup>)-Sn-O(1<sup>v</sup>) est loin de valoir 120°, ne mesurant que 80,5(1)°. En second lieu, le plan équatorial n'est pas perpendiculaire au plan axial formé des atomes Sn, O(1<sup>i</sup>) et O(1<sup>v</sup>): ces deux plans font entre eux un angle de 83,5°. Enfin les distances Sn-O(1) et Sn-O(2) diffèrent légèrement entre elles de 0,16 Å et sont naturellement plus importantes que la distance Sn-E. L'inégalité des liaisons Sn-O(1) et Sn-O(2) ainsi que le resserrement des

TABLEAU III  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (deg) DANS L'OXALATE  
D'ÉTAIN(II)<sup>a</sup>

Code des opérations de symétrie <sup>b</sup>	
(i) $x, y, z$	(v) $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$
(ii) $\bar{x}, 1 - y, \bar{z}$	(vi) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$
(iii) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$	(vii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(iv) $\frac{1}{2} - x, 1 + \frac{1}{2} - y, \bar{z}$	(viii) $x - \frac{1}{2}, 1 + \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
Polyèdre de coordination de l'étain	
Sn-O(1): 2,232 (2)	O(1 <sup>v</sup> )-Sn <sup>i</sup> -O(1 <sup>i</sup> ): 80,50 (9)
Sn-O(2): 2,393 (2)	O(1 <sup>v</sup> )-Sn <sup>i</sup> -O(2 <sup>i</sup> ): 79,18 (7)
Sn <sup>i</sup> -O(1 <sup>vi+</sup> ): 2,878 (2)	O(1 <sup>v</sup> )-Sn <sup>i</sup> -O(2 <sup>v</sup> ): 70,99 (5)
O(1 <sup>v</sup> )-O(1 <sup>i</sup> ): 2,884 (3)	O(2 <sup>i</sup> )-Sn <sup>i</sup> -O(2 <sup>v</sup> ): 140,68 (9)
O(1 <sup>v</sup> )-O(2 <sup>v</sup> ): 2,688 (2)	O(1 <sup>vi+</sup> )-Sn <sup>i</sup> -O(1 <sup>ii+</sup> ): 164,79 (9)
O(2 <sup>i</sup> )-O(2 <sup>v</sup> ): 4,506 (2)	
O(2 <sup>i</sup> )-O(1 <sup>v</sup> ): 2,950 (2)	
Groupe oxalate	
C-C: 1,542 (4)	Sn <sup>i</sup> -O(1 <sup>v</sup> )-C <sup>viii</sup> : 119,7 (1)
C-O(1): 1,262 (2)	Sn <sup>i</sup> -O(2 <sup>v</sup> )-C <sup>v</sup> : 114,8 (1)
C-O(2): 1,244 (2)	O(1 <sup>viii</sup> )-C <sup>v</sup> -C <sup>viii</sup> : 117,1 (2)
O(1 <sup>v</sup> )-O(2 <sup>viii</sup> ): 2,223 (2)	O(1 <sup>viii</sup> )-C <sup>v</sup> -O(2 <sup>v</sup> ): 125,5 (2)
O(1 <sup>v</sup> )-O(2 <sup>v</sup> ): 2,688 (2)	O(2 <sup>v</sup> )-C <sup>v</sup> -C <sup>viii</sup> : 117,3 (2)
Contacts oxygène-oxygène interchaînes	
O(1 <sup>v</sup> )-O(1 <sup>vi+</sup> ): 2,799 (3)	
O(2 <sup>i</sup> )-O(1 <sup>vi+</sup> ): 2,909 (2)	
Angles dièdres (angles des normales)	
plan Sn <sup>i</sup> O(1 <sup>i</sup> )O(1 <sup>v</sup> )-plan Sn <sup>i</sup> O(2 <sup>i</sup> )O(2 <sup>v</sup> ): 83,5	
plan Sn <sup>i</sup> O(1 <sup>i</sup> )O(2 <sup>i</sup> )-plan Sn <sup>i</sup> O(1 <sup>v</sup> )O(2 <sup>v</sup> ): 100,5	
plan Sn <sup>i</sup> O(2 <sup>v</sup> )O(1 <sup>i</sup> )-plan Sn <sup>i</sup> O(2 <sup>i</sup> )O(1 <sup>v</sup> ): 76,0	

<sup>a</sup> Les écarts standard sont inscrits entre parenthèses. Le système de numérotation des atomes est celui de la Fig. 1.

<sup>b</sup> La présence d'un signe + dans le code de symétrie d'un atome signifie que l'on considère l'atome translaté de +1 en y

angles O-Sn-O par rapport aux valeurs idéales correspondent aux déformations prévues par Gillespie (14) pour le polyèdre de coordination d'un atome possédant une paire électronique stériquement active et quatre paires de liaison dans sa couche de valence.

Muetterties et Guggenberger (15) ont proposé une méthode d'estimation de la distorsion d'un polyèdre de coordination qui repose sur la comparaison des angles dièdres des faces avec ceux calculés pour les polyèdres idéaux possibles bipyramide trigonale, BPT, et pyramide à base carrée, PBC, pour la

coordination 5). Kouba et Wreford (16) ont étendu cette méthode aux systèmes à ligands inéquivalents, ce qui est le cas ici si E est envisagé comme un ligand, en considérant le polyèdre construit sur les projections des ligands sur une sphère de rayon arbitraire centrée sur l'atome métallique (Fig. 4). Cette méthode a été appliquée à l'oxalate d'étain(II). Les résultats du calcul des angles dièdres, exposés dans le Tableau IV montrent très nettement que la géométrie de coordination de l'étain ne se rattache pas aux formes idéales BPT ou PBC, mais surtout qu'elle n'est pas intermédiaire entre les deux.

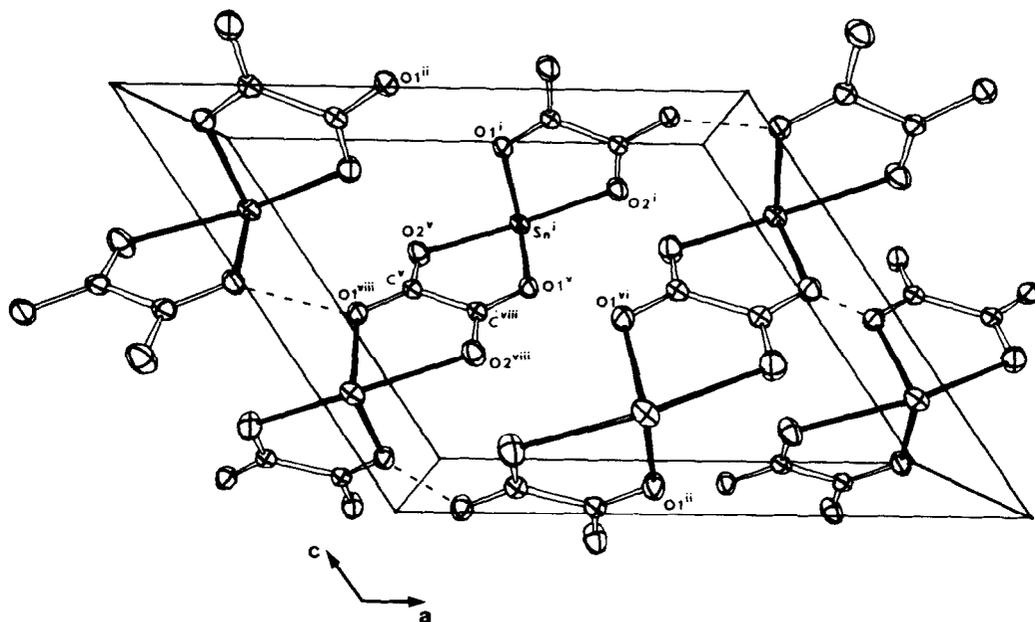


FIG. 1. Vue de la structure de  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  dans la direction de l'axe  $0y$ . L'origine de la maille est au centre de la figure.

Le volume occupé par un doublet  $E$  actif stéréochimiquement est sensiblement équivalent à celui d'un anion  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{F}^-$ . Cependant, à cause de la différence entre les distances métal-anion et métal-paire, l'atome métallique dont l'environnement immédiat se compose d'anions et d'un doublet  $E$  se trouve très fortement déplacé du centre du polyèdre vers  $E$ . Reprenant dès

lors le calcul précédent en centrant la sphère de Kouba et Wreford (16) non plus sur l'atome d'étain mais sur le centre de gravité des atomes d'oxygène et du doublet  $E$ , il apparaît que le polyèdre  $\text{SnO}_4E$  s'apparente à une bipyramide trigonale (Tableau IV). Les écarts aux valeurs idéales, inférieurs à  $4^\circ$ , ne peuvent pas s'interpréter dans le sens d'une légère déformation vers la forme PBC; ils

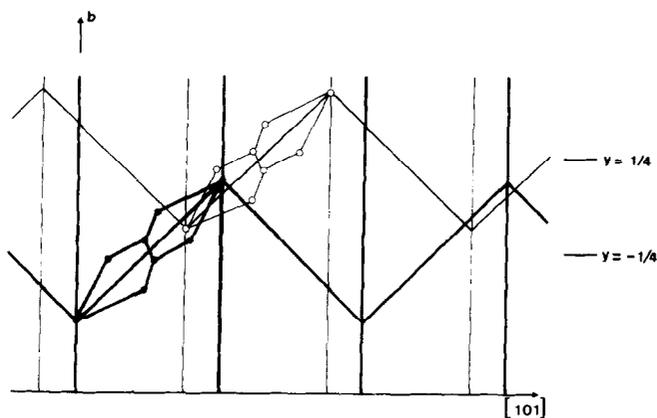


FIG. 2. Projection de deux chaînes successives  $(\text{SnC}_2\text{O}_4)_n$  sur le plan  $(10\bar{1})$ .

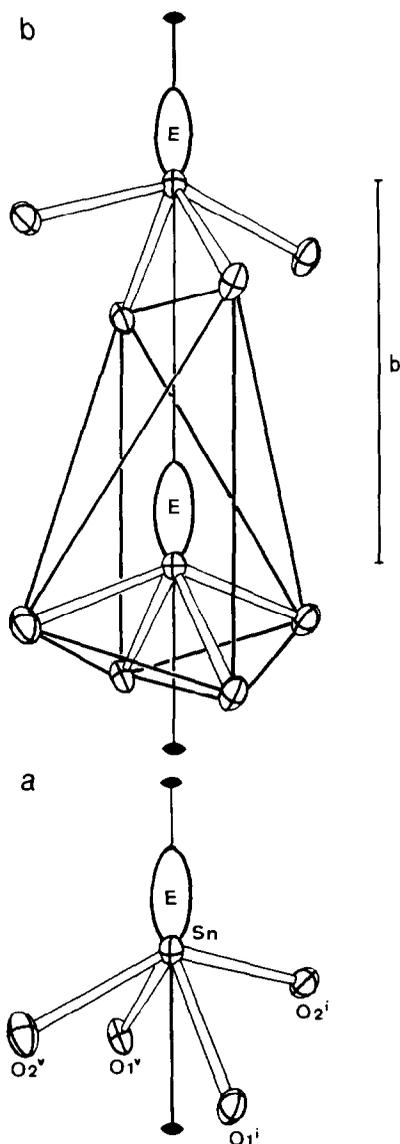


FIG. 3. Polyèdre de coordination de l'atome d'étain (a) et environnement de l'étain(II) et de son doublet électronique (b).

peuvent par contre s'expliquer en partie par l'incertitude sur la localisation du doublet.

Ce résultat paraît revêtir une importance significative dans la mesure où lorsque l'atome d'étain(II) est lié à quatre atomes d'oxygène, son environnement est décrit en terme de pyramide à base carrée déformée,

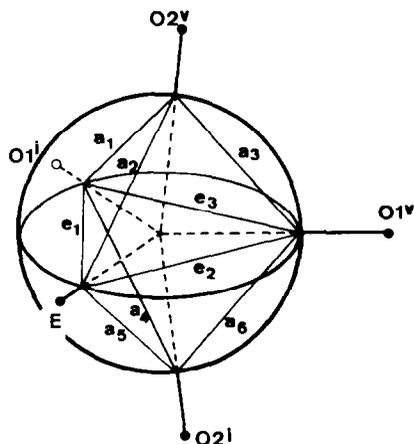


FIG. 4. Illustration graphique de la méthode de calcul des angles dièdres autour de l'atome d'étain.

comme par exemple dans  $\text{SnSO}_4$ ,  $2\text{SCH}(\text{NH}_2)_2$  (17), dans  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (18) et dans  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (3).

Remarquons enfin que si l'on tient compte des deux atomes d'oxygène  $\text{O}(1^i)$  et  $\text{O}(1^v)$  déduits de  $\text{O}(1^i)$  et  $\text{O}(1^v)$  par une translation élémentaire +1 le long de l'axe binaire, la

TABLEAU IV

COMPARAISON DES ANGLES DIÈDRES MESURÉS DANS LE POLYÈDRE DE COORDINATION DE L'ATOME D'ÉTAÏN(II) (cf. TEXTE) AVEC CEUX D'UNE BIPYRAMIDE TRIGONALE (BPT) ET D'UNE PYRAMIDE À BASE CARRÉE (PBC)

	BPT	Polyèdre centré sur l'étain	Polyèdre centré sur le centre de gravité des atomes O et de la paire E	PBC
$a_1$	101,5	98,2	103,6	119,8
$a_2$	101,5	115,3	103,1	75,7
$a_3$	101,5	93,2	97,9	119,8
$a_4$	101,5	93,2	97,9	119,8
$a_5$	101,5	115,3	103,1	75,7
$a_6$	101,5	98,2	103,6	119,8
$e_1$	53,1	51,9	51,7	75,7
$e_2$	53,1	49,0	51,7	75,7
$e_3$	53,1	51,9	56,1	0



figure, les flèches représentent une opération de cisaillement cristallographique qui élimine les ions sodium et amène en coïncidence deux à deux les motifs  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  liés par un centre de symétrie de cote  $y = \frac{1}{4}$ . Cette opération de cisaillement cristallographique, qui a pour symbole  $\frac{1}{8}[34\bar{2}](001)$ , conduit, en se répétant avec une période  $c/2$ , à une structure qui est très exactement celle de  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  telle qu'elle vient d'être étudiée et décrite plus haut (Fig. 6).

La structure de l'oxalate de sodium,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , a été décrite par Jeffrey et Parry (8). Sa projection sur le plan (010) est représentée sur la Fig. 7a. Le groupe d'espace est  $\text{P}2_1/a$ ; les paramètres réticulaires sont  $a = 10,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,26 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,46 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,9^\circ$ . Sur la Fig. 7b est représentée la maille déduite de celle de  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  en éliminant les atomes d'étain et en faisant coïncider les groupes oxalate d'un même anion  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  par l'opération de cisaillement cristallographique  $\frac{1}{7}[10\bar{2}](001)$ . Les paramètres de cette maille sont approximativement les suivants:  $a = 10,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,4 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 78,7^\circ$ . Son volume est environ le double de celui de la maille réelle de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , principalement à cause du rapport voisin de  $\frac{1}{2}$

des deux paramètres  $c$ . La comparaison des deux mailles montre que l'élimination des atomes d'étain et la mise en coïncidence des groupes oxalate s'accompagnent de la transformation des pseudocentres de symétrie des groupes  $\text{C}_2\text{O}_4$  en vrais centres de symétrie et du remplacement des centres de cote  $y = \frac{1}{4}$  par des axes  $2_1$ . Pour cette raison, la maille réelle de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ne se rattache pas au même groupe d'espace que celle de  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , et son volume, donc son contenu, sont la moitié de ceux de la maille déduite directement de celle de  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Le processus d'élimination des atomes d'étain se traduit également par une légère réorientation des groupes oxalate les uns par rapport aux autres qui donne à l'angle  $\beta$  de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  une valeur nettement différente de celle que l'on peut attendre.

Bien que la relation structurale entre  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ne soit pas aussi directe que celle qui lie  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  à  $\text{SnC}_2\text{O}_4$ , le disodium bisoxalatostannate(II) apparaît comme une structure hybride (intergrowth) de celles des oxalates de sodium et d'étain(II). Un tel développement permet éventuellement d'envisager de nouvelles investigations sur le plan chimique car il est possible de prévoir des phases hybrides

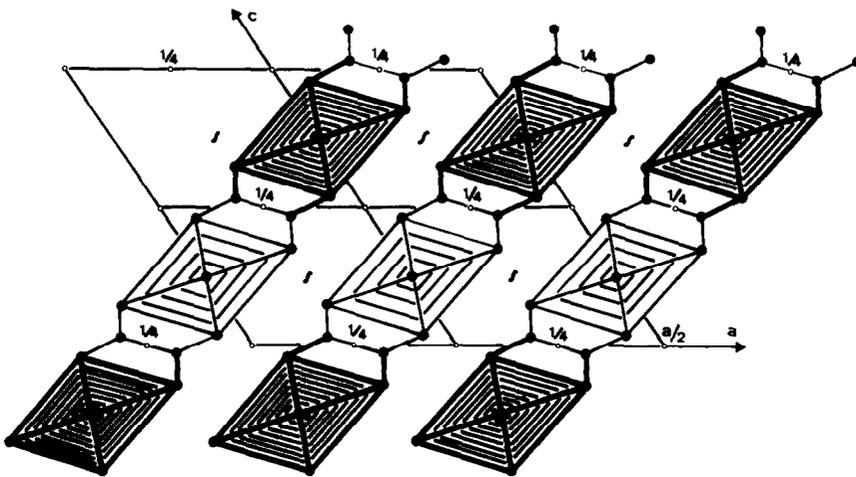


FIG. 6. Projection sur le plan (010) de la structure de  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  déduite de celle de  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

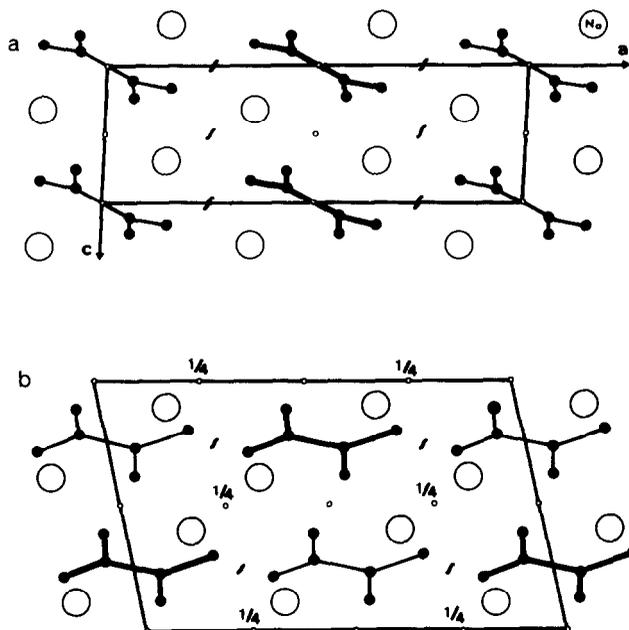


FIG. 7. Projection sur le plan (010) de la structure réelle de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (a). Projection sur le plan (010) de la structure de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  telle qu'elle se déduit de celle de  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  par le cisaillement cristalllographique  $\frac{1}{4}[10\bar{2}](001)$  (b).

plus complexes telles par exemple  $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (Fig. 8) qui résulterait de la condensation de  $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  par plan de cisaillement cristalllographique de période  $c$

au lieu de  $c/2$ .  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  serait alors le premier membre ( $n = 0$ ) d'une série originale de composés de formule générale  $\text{Na}_2\text{Sn}_{1+n}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2+n}$  avec  $n$  entier  $\geq 0$ .

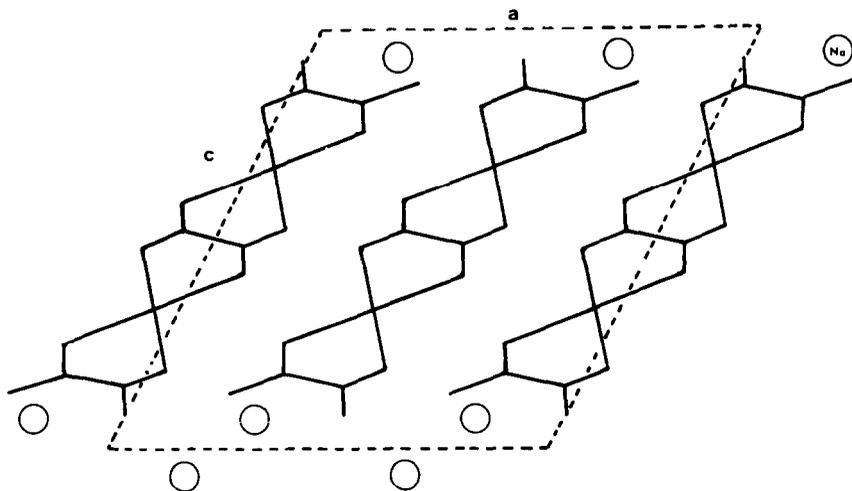


FIG. 8. Représentation schématique de la phase hybride  $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , terme  $n = 1$  de la série hypothétique  $\text{Na}_2\text{Sn}_{1+n}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2+n}$ .

## Références

1. W. MOORE AND L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1392 (1941).
2. B. DARRIET, AND J. GALY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1489 (1977).
3. J. D. DONALDSON, M. T. DONOGHUE, AND C. H. SMITH, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2098 (1976).
4. S. ANDERSSON AND A. ÅSTRÖM in "Solid State Chemistry: Proceedings of the Fifth Materials Research Symposium", pp. 3-14, NBS Spec. Publ. No. 364 (1972).
5. S. ANDERSSON, A. ÅSTRÖM, J. GALY ET G. MEUNIER *J. Solid State Chem.* **6**, 187 (1973).
6. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTRÖM *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
7. S. HAUSMANN ET J. LÖWENTHAL, *Liebigs Ann.* **89**, 104 (1854).
8. G. A. JEFFREY AND G. S. PARRY *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5283 (1954).
9. A. MOSSET, J. J. BONNET, AND J. GALY *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2639 (1977).
10. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY "ORFFE", Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (1964).
11. C. K. JOHNSON, "ORTEP," Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (1965).
12. D. T. CROMER ET J. T. WABER, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Table 2.2.A, Kynoch Press, Birmingham (1974).
13. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1974).
14. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," VNR Company, London (1972).
15. E. L. MUETTERTIES ET L. J. GUGGENBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1748 (1974).
16. J. K. KOUBA ET S. S. WREFORD, *Inorg. Chem.* **15**(6), 1643 (1976).
17. J. D. DONALDSON, D. G. NICHOLSON, D. C. PUXLEY, ET R. A. HOWIE *J. Chem. Soc. Dalton*, 1810 (1973).
18. C. G. DAVIES, J. D. DONALDSON, D. R. LAUGHLIN, R. A. HOWIE, ET R. BEDDOES, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2241 (1975).