

## Structure Cristalline de $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M. H. BEN GHOZLEN ET A. DAOUD

*Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie*

ET INGE PABST

*FB Materialwissenschaft/Fachgebiet Strukturforschung, Technische Hochschule Darmstadt, 6100 Darmstadt, Allemagne*

Received November 6, 1990; in revised form February 21, 1991

La structure cristalline de  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , système orthorhombique, groupe d'espace *Pcab* avec  $a = 10.9074(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.1322(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.148(2) \text{ \AA}$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$  et  $Z = 4$  a été résolue par les méthodes de Patterson et Fourier utilisant 1290 réflexions mesurées à la température ambiante. Les facteurs de reliabilité obtenus sont  $R_F = 0.036$  et  $R_{WF} = 0.039$ . La structure est du type antifuorine, les couches d'octaèdres  $\text{SnCl}_6^{2-}$  engendrent des trous tétraédriques dans lesquels se situent  $\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$ . Les deux dernières entités sont quasiment isolées et reliées à  $\text{SnCl}_6^{2-}$  par des liaisons hydrogènes du type  $\text{N-H} \dots \text{Cl}$  et  $\text{O-H} \dots \text{Cl}$  caractérisées respectivement par les distances  $\text{N-Cl} \sim 3.6 \text{ \AA}$  et  $\text{O-Cl} \sim 3.4 \text{ \AA}$ . © 1991 Academic Press, Inc.

The crystal structure of  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with orthorhombic symmetry and lattice parameters  $a = 10.9074(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.1322(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.148(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ , and  $Z = 4$  has been determined by Patterson and Fourier techniques at room temperature, using 1290 reflections. The agreement factors for these calculations are  $R_F = 0.036$  and  $R_{WF} = 0.039$  in space group *Pcab*. The structure is derived from the antifuorite type and consists of layers of  $\text{SnCl}_6^{2-}$  octahedra. In the remaining tetrahedral holes the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$  molecules are situated. The last two entities are nearly isolated and interconnected by hydrogen bonds of the type  $\text{N-H} \dots \text{Cl}$  and  $\text{O-H} \dots \text{Cl}$  to the  $\text{SnCl}_6^{2-}$  layers. Characteristic lengths of these distances are  $\text{N-Cl} \sim 3.6 \text{ \AA}$  and  $\text{O-Cl} \sim 3.4 \text{ \AA}$ . © 1991 Academic Press, Inc.

### Introduction

Les hexahalogénométallates  $R_2MX_6$  ( $R$  est un cation organique,  $M$  un cation métallique tétravalent et  $X$  un halogène) présentent un intérêt particulier dans l'étude de la dynamique cristalline. Plusieurs composés de cette famille ont fait l'objet de plusieurs études structurales et dynamiques afin d'éclaircir certaines transitions de phases (1, 2). De même un travail antérieur a permis

de dégager les relations de groupe à sous-groupe qui existent entre la structure antifuorine *Fm3m* et les groupes d'espace de ces produits (3). Le tertibutylammonium hexachlorostannate dihydraté découle de la famille antifuorine et se distingue par la présence de deux molécules d'eau, ce qui lui confère des propriétés chimiques particulières. Les premières analyses thermogravimétriques montrent que la déshydratation de ce composé se produit vers  $60^\circ\text{C}$  et

abandonné à lui-même reprend cet eau à l'atmosphère.

Dans le présent papier on s'est intéressé à la structure cristalline de  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en vue d'explorer dans l'avenir ses propriétés dynamiques par d'autres techniques. De même on a confirmé la présence de l'eau par spectroscopie infrarouge (IR) et analyse thermogravimétrique différentielle (TGD).

### Partie Experimentale

Les monocristaux du composé  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus par évaporation lente à  $T = 295 \text{ K}$  d'une solution d'acide chlorhydrique contenant des quantités stoechiométriques de  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3\text{Cl}$  et  $\text{SnCl}_4$ . Un cristal de dimension  $0.2 \times 0.2 \times 1 \text{ mm}^3$  a été choisi pour la collecte des intensités à la température ambiante.

La maille cristalline a été déterminée à partir de la mesure de 25 réflexions observées par le diffractomètre automatique:  $a = 10.9074(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.1322(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.148(2) \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les extinctions observées au cours de la collecte montrent que la symétrie de ce composé pourrait être décrite par le groupe d'espace  $Pcab$ .

Les intensités de diffraction ont été mesurées sur un diffractomètre Enraf Nonius CAD4 en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Les mesures ont été effectuées sur un cadran du réseau réciproque jusqu'à  $\sin \theta / \lambda = 0.526 \text{ \AA}^{-1}$ . Des raies équivalentes mesurés en deux parties ( $h, 0 \rightarrow 11$ ;  $k, 0 \rightarrow 10$ ;  $l, -20 \rightarrow 20$ ; et  $h, -5 \rightarrow 0$ ;  $k, -6 \rightarrow 0$ ,  $l, -10 \rightarrow 10$ ) ont été moyennées et il en résultait 1290 réflexions ayant des intensités  $I > 0$  retenues pour l'affinement. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption. Les intensités des réflexions de contrôle n'ont fait apparaître aucune fluctuation durant la collecte. La consistance interne obtenue est  $R(I) = 0.019$ . La structure a été résolue par

la technique de Patterson et Fourier. Les coordonnées des atomes d'étain, de chlore, d'oxygène, de carbone et d'azote ont été affinées en utilisant les facteurs d'agitation thermiques anisotropes. Les séries de Fourier différence ont permis d'observer les atomes d'hydrogène, leur affinement a été réalisé en isotrope, seul l'atome H(2) a été fixé au cours de cette opération. Les facteurs de reliabilité obtenus sont  $R_F = 0.036$  et  $R_{WF} = 0.039$ . Tous les calculs ont été effectués par les systèmes des programmes SHELXS (4) et X-RAY System(5) avec l'ordinateur de l'Université UNIVAC 1108.

L'analyse thermogravimétrique différentielle a été effectuée par un appareillage Mettler en chauffant à une vitesse de 3 degrés/min.

Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 377. Les observations ont été réalisées sur de la poudre fine dispersée de façon homogène et pressée dans des pastilles en KBr.

### Resultats et Discussion

Les positions des atomes et les termes anisotropes du tenseur d'agitation thermique sont reportés dans les tableaux I et II. Les angles et les distances interatomiques sont reportés dans le tableau III. La structure du tertibutylammonium hexachlorostannate est formée de 3 entités chimiques individualisées; l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , le cation organique  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$  et la molécule d'eau. Une projection de la structure sur le plan ( $a, c$ ) est présentée sur la figure 1. Les anions sont constitués d'atome d'étain entouré de six atomes de chlore lui conférant un environnement octaédrique. Les distances Sn-Cl varient de 2.40 à 2.44 Å, ces valeurs sont compatibles avec celles observées dans des sels analogues (6, 7). Les valeurs des angles Cl-Sn-Cl ne présentent pas d'écart important par rapport à celles d'un octaèdre très peu déformé. Le cation organique ne présente pas de désordre appar-

TABLEAU I  
POSITIONS DES ATOMES DE  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Sn	0.0000	0.0000	0.0000
Cl(1)	0.8826(2)	0.3010(2)	0.4865(1)
Cl(2)	0.1354(2)	0.4250(2)	0.4066(1)
Cl(3)	0.3697(2)	0.8903(2)	0.4144(1)
O	0.6090(5)	-0.0698(6)	-0.0507(3)
N	0.9002(6)	-0.0728(7)	-0.3991(3)
C(1)	0.0889(6)	-0.4373(6)	0.1797(3)
C(2)	0.9719(7)	0.133(1)	0.3006(5)
C(3)	0.415(1)	0.4162(9)	-0.3016(6)
C(4)	0.2988(8)	-0.3740(9)	-0.2895(5)
H(1)	0.121(7)	0.158(8)	-0.451(4)
H(2)	0.2015	0.0166	-0.4500
H(3)	0.403(7)	-0.315(8)	-0.418(4)
H(4)	0.333(7)	-0.458(7)	-0.417(4)
H(5)	-0.02(1)	-0.5(2)	-0.424(7)
H(21)	0.0386(6)	-0.133(7)	-0.253(4)
H(22)	0.114(8)	-0.114(8)	-0.322(4)
H(23)	0.021(7)	-0.228(8)	-0.315(4)
H(31)	0.323(9)	0.37(1)	-0.304(5)
H(32)	-0.02(1)	0.12(1)	-0.293(7)
H(33)	0.45(1)	0.36(1)	-0.339(7)
H(41)	0.223(8)	-0.401(8)	-0.303(4)
H(42)	0.293(6)	0.271(8)	-0.300(4)
H(43)	0.297(7)	0.374(7)	-0.248(4)

centres des faces et ménagent ainsi des trous tétraédriques tirillés suivant la direction de l'axe  $c$ , dans lesquels se situent  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces deux entités interagissent avec l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  moyennant des liaisons du type  $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$  et  $\text{O}-\text{H} \dots \text{Cl}$ . Les distances  $\text{N}-\text{Cl}$  relevées sont comparables et se situent autour de 3.6 Å, cette valeur est un peu plus élevée que la distance 3.3 Å observée dans  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (8). Les angles  $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$  se situent en moyenne au voisinage de 140°. Ces deux dernières valeurs  $\text{N}-\text{Cl}$  et  $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$  sont caractéristiques de cette famille de composés  $R_2\text{SnCl}_6$  et traduisent en fait l'existence d'un proton quasiment libre et une liaison hydrogène faible (7).

Du point de vue symétrie le présent composé représente parfaitement la symétrie antifuorine, en effet le groupe d'espace  $Pcab$  est un sous-groupe de  $Pa3$  lequel est un sous-groupe de  $Fm3m$  (3). Les entités octaédriques occupent, comme dans le cas de  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$  (9), les centres des faces et les changements apparus concernent l'orientation de l'anion et la configuration adoptée par le radical organique et l'eau à l'intérieur du trou tétraédrique.

ant et les facteurs d'agitation thermique  $U_{ij}$  sont relativement peu élevés.

La présente structure est du type antifuorine, les octaèdres  $\text{SnCl}_6^{2-}$  occupent les

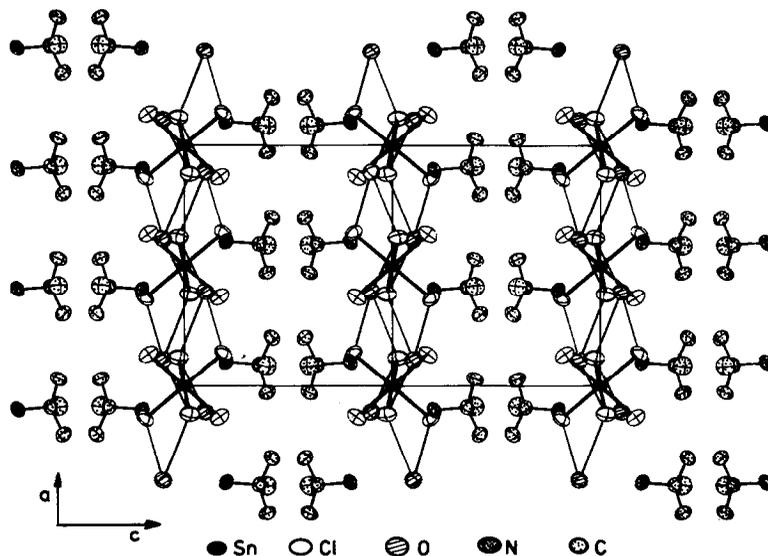


FIG. 1. Projection de la structure de  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sur le plan  $(a, c)$ .

TABLEAU II  
LES DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTERATOMIQUES  
DE  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$2 \times \text{Sn}-\text{Cl}(1)$	2.403(2)	$\text{O} \dots \text{Cl}(1)$	3.48(6)
$2 \times \text{Sn}-\text{Cl}(2)$	2.440(2)		3.62(6)
$2 \times \text{Sn}-\text{Cl}(3)$	2.438(2)	$\text{O} \dots \text{Cl}(2)$	3.25(6)
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1.51(1)	$\text{O} \dots \text{Cl}(3)$	3.32(6)
$\text{C}(1)-\text{C}(3)$	1.53(1)	$\text{O} \dots \text{H}(1)$	0.91(9)
$\text{C}(1)-\text{C}(4)$	1.50(1)	$\text{O} \dots \text{H}(2)$	1.14(6)
$\text{C}(1) \dots \text{N}$	1.516(9)	$\text{N} \dots \text{H}(3)$	1.19(8)
$\text{N} \dots \text{Cl}(1)$	3.71(7)	$\text{N} \dots \text{H}(4)$	0.86(8)
	3.74(7)	$\text{N} \dots \text{H}(5)$	1.1(2)
$\text{N} \dots \text{Cl}(2)$	3.59(7)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(3)$	112.0(7)
$\text{N} \dots \text{Cl}(3)$	3.49(7)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(4)$	113.1(6)
$\text{Cl}(1)-\text{Sn}-\text{Cl}(6)$	89.00(6)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{N}$	106.5(6)
	91.00(6)	$\text{C}(3)-\text{C}(1)-\text{C}(4)$	110.1(7)
$\text{Cl}(1)-\text{Sn}-\text{Cl}(3)$	90.01(6)	$\text{C}(3)-\text{C}(1)-\text{N}$	107.5(6)
	89.99(6)	$\text{N}-\text{C}(1)-\text{C}(4)$	107.3(6)
$\text{Cl}(2)-\text{Sn}-\text{Cl}(3)$	89.88(7)		
	90.12(7)		

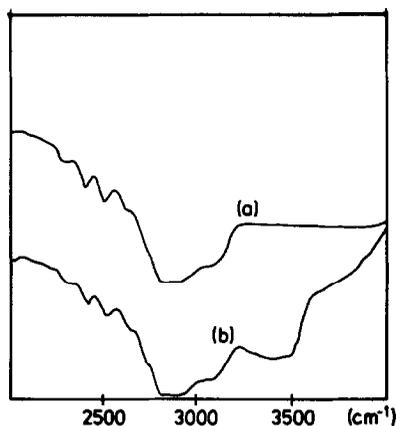


FIG. 2. Spectres infrarouge du tertbutylammonium hexachlorostannate dihydraté (a) et anhydre (b).

La caractéristique nouvelle de ce sel, comparé aux produits de cette famille, est la présence de molécules d'eau non observées dans les autres composés qui ont déjà fait l'objet de plusieurs études structurales et dynamiques (7). L'analyse thermogravimé-

trique différentielle indique une perte de l'eau d'hydratation vers 60°C. La forme déshydratée de ce composé semble instable, chauffé à plus de 60°C ce produit se déshydrate et abandonné à lui même il reprend les deux molécules d'eau à l'atmosphère. La

TABLEAU III  
LES TERMES ANISOTROPES (ISOTROPES POUR LES ATOMES D'HYDROGÈNE) DU TENSEUR  
D'AGITATION THERMIQUE

$\times 10^{-2}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn	2.93(4)	3.49(4)	4.12(4)	-0.10(3)	0.01(3)	1.28(3)
Cl(1)	4.4(1)	4.1(1)	8.51(14)	-1.28(8)	0.22(9)	1.65(9)
Cl(2)	4.9(1)	6.6(1)	6.3(1)	-0.62(9)	1.70(9)	-2.8(1)
Cl(3)	5.7(1)	5.5(1)	7.3(1)	-0.17(9)	-2.2(1)	0.3(1)
O	5.3(3)	6.3(4)	6.1(3)	0.7(3)	-0.4(3)	0.7(3)
N	4.7(4)	5.9(4)	3.9(3)	0.1(3)	-1.0(3)	-0.6(3)
C(1)	4.3(4)	3.9(4)	4.0(4)	0.2(3)	0.2(3)	0.4(3)
C(2)	3.8(5)	7.5(6)	6.1(6)	-0.4(4)	-0.3(4)	0.8(5)
C(3)	7.1(7)	4.8(5)	8.0(6)	0.6(5)	-0.2(5)	2.0(5)
C(4)	4.8(5)	6.7(6)	5.2(6)	0.1(4)	1.1(4)	-0.7(5)
	$\times 1$	$U$	$\times 1$	$U$		
	H(1)	0.08(3)	H(23)	0.07(2)		
	H(2)	0.27	H(31)	0.12(4)		
	H(3)	0.09(3)	H(32)	0.13(6)		
	H(4)	0.06(3)	H(33)	0.19(6)		
	H(5)	0.24(7)	H(41)	0.08(3)		
	H(21)	0.06(2)	H(42)	0.06(2)		
	H(22)	0.08(3)	H(43)	0.06(3)		

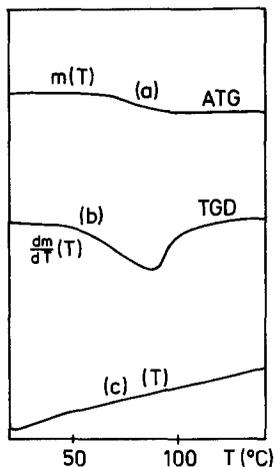


FIG. 3. Etude thermogravimétrique. (a) décroissance de la masse en fonction de la température, (b) représentation des variations de la pente à la courbe  $m(T)$ , (c) croissance linéaire de la température.

présence d'eau a été vérifiée par deux techniques, la spectroscopie infrarouge dans la région  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  et l'analyse thermogravimétrique différentielle. La figure 2b montre une bande large située vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  et ayant une largeur voisine de  $200\text{ cm}^{-1}$  attribuée au mode d'élongation de la liaison O-H, disparaît du spectre du produit anhydre (voit figure 2a). Les bandes situées vers  $3100\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux élongations N-H.

Les deux courbes a et b sur la figure 3 donnent respectivement les variations de la masse (ATG) ainsi que celles de la pente

(TGD) en fonction de la température. L'évaluation de la surface du creux engendré par la courbe (b) montre que deux molécules d'eau ont disparu au cours de cette opération de déshydratation.

### Remerciement

Nous remercions Prof. H. Fuess pour son assistance permanente et ses discussions fructueuses. L'un des auteurs M.H.B.G. exprime sa reconnaissance à Alexander von Humboldt-Stiftung pour le support financier.

### References

1. S. SETSUKA, R. IKEDA, ET D. NAKAMURA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 936 (1982).
2. M. H. BEN GHOZLEN, A. DAUD, Y. MLIK, H. POULET, M. LE POSTOLLEC, ET N. TOUPRY, *J. Raman Spectrosc.* **16**(4), 219 (1985).
3. M. H. BEN GHOZLEN ET Y. MLIK, *J. Phys. C* **16**, 4365 (1983).
4. G. M. SHELDRIK, "SHELXS-86, SOLUTION OF CRYSTAL STRUCTURES," UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.
5. J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. W. DICKINSON, ET S. R. HALL, "The X-Ray System," June 1972, Techn. Rep. TR-192, Comp. Science Center, University of Maryland, College Park, MD.
6. M. H. BEN GHOZLEN AND J. W. BATS, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 1303 (1982).
7. O. KNOP, T. S. CAMERON, M. A. JAMES, ET M. FALK, *Can. J. Chem.* **61**, 1620 (1983).
8. N. A. LEVY ET S. W. PETERSON, *Phys. Rev.* **86**, 766 (1952).
9. J. A. LERBSCHER ET L. TROTTER, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 2671 (1976).