

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

INSTITUT DE CHIMIE

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour l'obtention

du grade de Docteur d'état ès Sciences

Par

M. Hocine MERAZIG

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE
COMPLEXES MIXTES DE L'ETAIN, DE METAUX
ALCALINS, DE L'AMMONIUM
ET DE METAUX DE TRANSITION**

Soutenue le 24 Avril 1999
devant la commission d'examen

M. S.E. BOUAOUD

Professeur, Université Mentouri de Constantine

Président

M. G. DENES

Professeur, Concordia University - Montréal -Canada

Rapporteur

M. M. PIERROT

*Directeur du Laboratoire de Bioinorganique Structurale
Faculté des Sciences de Saint Jérôme - France*

Examineur

M. A. JOUINI

Professeur, Faculté des Sciences de Monastir - Tunisie

Examineur

M. O. BENAALI BAITICH

Professeur, USTHB ALGER

Examineur

M. D. HAMANA

Professeur, Université Mentouri de Constantine

Examineur

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA PAIRE LIBRE SUR LA GEOMETRIE DE L'ETAIN	307
CONCLUSION GENERALE	319
ANNEXE I : Résumés de manifestations scientifiques	
ANNEXE II : Diffractogrammes de rayons X sur poudre et spectres Mössbauer	

INTRODUCTION GENERALE

Le projet de thèse de mon doctorat d'état fait partie du programme de recherche commun du professeur Georges Denes de l'université Concordia (Montréal) et notre équipe de recherche à l'université de Constantine. Il est axé sur l'étude des matériaux à base de fluorure stanneux SnF_2 . L'intérêt de ces matériaux est dérivé principalement des constatations suivantes :

- 1- Un grand nombre des fluorures mixtes d'étain divalent et d'autres métaux sont d'excellents conducteurs ioniques fluorés. Certains d'entre eux sont les meilleurs conducteurs ioniques connus et pourraient avoir des applications potentielles comme senseurs chimiques, sondes de pression ou électrolyte solide dans les batteries solides. PbSnF_4 , le conducteur ionique le plus performant, a déjà été utilisé pour la fabrication d'un prototype de sonde à oxygène.
- 2- Nous avons constaté l'immense richesse des systèmes à base de SnF_2 en phases encore inconnues. Il y a là encore toute une forêt vierge qui attend d'éventuels explorateurs. Particulièrement, nous avons découvert de nombreux systèmes que personne n'avait encore abordé, et d'autres qui n'avaient fait l'objet que de quelques études marginales.
- 3- Nos études nous ont conduit à la constatation que ces systèmes à base de SnF_2 , non seulement étaient riches en phases nouvelles attendant d'être découvertes, mais aussi étaient très complexes. En effet, nous avons découvert que dans la plupart de ces systèmes, juste des variations très mineures des conditions de préparation entraînaient souvent une modification de la composition ou de la structure cristalline des matériaux obtenus, ou dans d'autres cas, des matériaux amorphes ou microcristallins peuvent être obtenus, ou dans d'autres cas encore, des transitions de phase étaient observées, c'est à dire des modifications structurales ou changement des propriétés physiques sans changement de composition.
- 4- Les matériaux à base de SnF_2 présentent une richesse structurale remarquable. L'étain divalent possède une paire d'électrons de valence non liés, c'est à dire non utilisé pour la formation de liaisons (paire libre). Cette paire libre peut se trouver dans deux situations différentes :

- Si la paire libre se trouve sur une orbite hybride de l'étain et par conséquent se trouve localisée à l'un des sommets du polyèdre de coordination de l'étain, la coordination de l'étain est très déformée à cause des répulsions entre les paires libres et anions. Dans ce cas, la paire libre est dite «stéréoactive». Il en résulte alors la plupart du temps des clusters de paires libres, c'est à dire un regroupement des paires libres d'atomes d'étain voisins, souvent dans des plans, ce qui entraîne la formation de matériaux à très forte texture¹. Cependant, nous avons aussi découvert des cas où l'étain et l'autre métal sont désordonnés et les paires libres ne forment pas de clusters^{2,3,4}. Ceci est le cas quand l'étain forme des liaisons covalentes avec son entourage et est presque exclusivement le cas quand les anions sont petits et fortement électro-négatifs (F, Cl, Br, O et S).

- Si la paire libre se trouve sur l'orbitale 5s non hybridée de l'étain, elle a une symétrie sphérique et l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux Sn^{2+} et forme des liaisons ioniques avec les anions environnants. Dans ce cas, la paire libre est dite « non-stéréoactive ». La haute symétrie de l'ion stanneux permet une coordination très hautement symétrique de l'ion Sn^{2+} , contrairement au cas où la paire libre se trouve sur une orbitale hybridée de l'étain. Ceci est observé presque uniquement quand les anions sont gros et faiblement électro-négatifs (I, Se et Te). Une exception aux observations en fonction de l'anion est le cas de SnCl_2 , dans lequel l'étain (II) a une paire libre non-stéréoactive bien que l'anion soit Cl. Nous avons tout récemment découvert un second cas : dans la structure BaClF, il est possible de substituer jusqu'à 18% de Ba par Sn(II), et bien que le métal soit coordonné par F et Cl, la paire libre de l'étain est non-stéréoactive et l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux^{5 6}.

5- Les propriétés structurales, les propriétés texturales et les propriétés physiques des matériaux contenant de l'étain sont liées aux facteurs suivants, cette liste n'étant pas exhaustive :

- la composition chimique, notamment le rapport Sn/M et le rapport des différents types d'anions ;

¹ - G.Denes, Y. H. Yu, T. Tyliczszak and A. P Hitchcock, J. Solid State Chem. 91, 1-15 (1991).

² - G.Denes, J. Solid State Chem. 74, 342-352 (1988).

³ - G.Denes, Y. H. Yu, T. Tyliczszak and A. P Hitchcock, J. Solid State Chem. 104, 239-252 (1993).

⁴ - G.Denes, Proceedings of the second Nassau Mössbauer Conference, editors : C. I. Wynter and E. Alp, W. C. Brown Publishers, 109-135 (1994).

⁵ - A. Muntasar, D. Le Roux and D. Denes, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 190, 431-437 (1995).

⁶ - G. Denes, A. Muntasar and Z. Zhu, Proceedings of the Tenth Hyperfine Interactions Conference (Louvain, Belgium, Aug. 28-Sep.1, 1995).

- les tailles relatives des différents atomes/ions et leurs électronégativité/électropositivité relatives ;
- le fait que la paire libre de l'étain peut-être soit stéréoactive soit non-stéréoactive ;
- La possibilité de divers degrés d'ordre-désordre entre l'étain et l'autre métal, allant de l'ordre total au désordre total, en passant par des phases partiellement ordonnées ;
- la présence dans les mêmes structures de métal à tendance plutôt covalente (Sn) avec des métaux beaucoup plus électropositifs, donc plus fortement ioniques, ce qui entraîne souvent un grand désordre au niveau des sites de fluor coordonnés à l'étain.
- la non - équivalence des liaisons étain - anions, allant en général d'une liaison très courte (très fortement covalente), à des liaisons plus longues (ioniques) puis à des longues distances dues aux répulsions paires libres - anions, ou seulement des interactions dipolaires de force très variable sont présentes.

Une première étude des systèmes SnF_2/MF_2 avait été réalisée par Donaldson et Senior en 1969⁷. Ces auteurs avaient isolé deux séries de composés, les trifluorostannates (II) $\text{M}(\text{SnF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les pentafluorodistannates (II) $\text{M}(\text{Sn}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et déterminé les mailles cristallines, mais les structures n'avaient pas été résolues. En 1975, Buguenno-Velasquez effectua, sous la direction de G. Denes, des cristallisations dans des conditions similaires, mais ne pu confirmer l'existence des composés signalés par Donaldson et Senior. Par contre, de gros monocristaux de $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn) furent obtenus ; leurs mailles cristallines furent déterminées et leurs propriétés thermiques, magnétiques et optiques furent étudiées⁸. En 1980, Maury et al. déterminèrent la structure de $\text{CoSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à partir d'un monocristal préparé dans les mêmes conditions que celles de Buguenno-Velasquez. La structure ionique suivante fut trouvée, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [(\text{SnF}_3)_2]^{-}$ ⁹. La structure confirma la formulation trouvée par Buguenno-Velasquez.

Seule une étude des systèmes SnF_2/MCl ($\text{M} =$ métaux alcalins et NH_4) avait été publiée avant nos travaux, et elle concernait uniquement le système

⁷ - J. D. Donaldson and R. Oteng, J. Chem. Soc. A, 2696 (1969).

⁸ - R. Buguenno-Velasquez, thèse de 3^{ème} cycle, Université de rennes, France (1976).

⁹ - F. Maury, A. Gleizes et F. Gallais, C. R. Acad. Sc. Paris c290, 105 (1980).

SnF_2/CsCl ; les trois composés suivants furent signalés : CsSnClF_2 , $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ et $\text{CsSnCl}_2\text{F}^{10}$. L'étude des systèmes SnF_2/MCl ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ et NH_4) fut démarrée pour la première fois dans le laboratoire du professeur Georges Denes, et jusqu'à présent, il semble qu'aucun autre groupe n'ait publié quoi que ce soit sur ce sujet. Un des étudiants du professeur G. Denes, K. Tam effectua sa thèse de M.Sc. sur ce projet¹¹. Tam étudia les systèmes SnF_2/MCl ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ et NH_4) par cristallisation à partir de solutions aqueuses et par réactions directes à hautes températures, en tubes scellés de cuivre sous atmosphère inerte. Tous les cristaux obtenus à partir de solutions aqueuses étaient des aiguilles, parfois même de très longues fibres ressemblant à des cheveux. Il fut établi que dans un batch de cristaux en aiguilles apparemment identiques, toutes les aiguilles n'étaient pas identiques, c'est à dire qu'il y avait des aiguilles avec des compositions chimiques différentes et des mailles cristallines différentes. Parmi ceux-ci, des cristaux de $\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4) furent isolés et la structure du composé à l'ammonium fut résolue¹¹. Cependant, l'affinement n'était pas satisfaisant, probablement à cause de problèmes d'absorption. En outre, au cours de la même étude, les composés MSn_2ClF_4 ($\text{m} = \text{K}$ et NH_4) furent isolés et étudiés par Denes et Tam, mais leur structure cristalline n'a pas été résolue¹².

Le premier objectif de mon projet de thèse était la résolution de la structure de composés du système SnF_2/MF_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ et Zn), que nous avons préparés sous la forme de larges monocristaux, et que nous croyons initialement être les mêmes matériaux $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que ceux préparés par Buguenno-Velasquez, mais que nous avons plus tard identifiés par spectroscopie Mössbauer comme contenant des ions $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et donc de l'étain tétravalent, et non de l'étain divalent. Malheureusement, pendant que nous effectuons la résolution de la structure cristalline de ces cinq matériaux, la structure du même composé au fer fut publiée par Benghalem et al.¹³. La structure est du type CsCl, avec des ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{SnF}_6]^{2-}$. Pendant ce temps, G. Denes a mis deux étudiants (G. Corrales et A. Niggebrugge) pour leur projets de stage de B.Sc. à faire des cristallisations dans ces systèmes, sous des conditions très variées, avec pour but essayer d'obtenir des cristaux d'autres espèces dans ces systèmes et de caractériser les phases obtenues, afin

¹⁰ - J. D. Donadson and J. Silver, J. Chem. Soc. (A), 666 (1973).

¹¹ - K. Tam, M.Sc. thesis, Concordia University, Montréal, Québec, Canada (1988).

¹² - G. Denes and K. Tam, J. Can. Ceram. Soc. 57, 39 (1988).

¹³ - A. Benghalem, M. Leblanc and Y. Calage, Acta Cryst. C48, 2453 (1990).

que nous puissions résoudre leur structure cristalline^{14,15 et 16}. Pendant ce temps, nous avons résolu la structure cristalline des cinq composés SnF_2/MF_2 ($M = \text{Mn, Co, Ni, Fe}$ et Zn). nous avons trouvé que les cinq composés sont isotypes et leur structure est identique à celle trouvée pour $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par Benghalem et al. Entre temps, en 1993, nous avons présenté la structure de $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avec les résultats de spectroscopie Mössbauer, à la conférence ICAME'93 (1993's International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect), à Vancouver, British Columbia, Canada¹⁷. La même année, nous avons présenté les résultats structuraux de ces cinq composés aux journées Nationales de Chimie, à l'Institut de Chimie, Université de Constantine, Constantine, Algérie¹⁸.

De plus, nous avons effectué des cristallisations afin d'obtenir des cristaux d'autres espèces des systèmes SnF_2/MF_2 . On a trouvé deux types de cristaux et résolu leur structure, malheureusement, Ces structures avaient déjà été résolues par d'autres. Il s'agit de $\text{CoSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaSn_2F_5 ^{9 et 19}. Les résultats que nous avons obtenus étaient absolument identiques à ceux de la littérature. nous avons aussi synthétisé et résolu la structure cristalline d'autres composés de la série $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni, Fe}$ et Zn) et nous ne présentons dans cette thèse qu'une description sommaire de la structure du composé au Nickel du fait qu'il sont isotypes et isostructuraux.

En 1993, et dans le but de rechercher d'autres phases dans les systèmes SnF_2/MF_2 et $\text{SnF}_2/\text{MCl}_2$ ($M =$ métaux alcalins et alcalino-terreux), j'ai proposé un sujet de Magister à M^{lle} Benghanem Djamilia intitulé : « *Synthèse et étude de la structure de fluorures et chlorofluorures mixtes de l'étain (II) et de l'ammonium* »

¹⁴ - G. Corrales, Chem419 Senior Undergraduate Project Report, Concordia University, Montréal, Québec, Canada (1992).

¹⁵ - G. Corrales and G. Denes, Hyp. Inter. 90, 441-445 (1994).

¹⁶ - A. Niggebrugge, Chem450 Senior Honor Undergraduate Project Report, Concordia University, Montréal, Québec, Canada (1994).

¹⁷ - G. Denes, A. Mousser and H. Merazig, Hyp. Inter. 90, 423-427 (1994).

¹⁸ - H. Merazig, A. Mousser, N. Benali-Cherif et G. Denes, « Etude de la structure des fluorures mixtes de l'étain et de métaux de transition M ($M = \text{Mn, Co, Ni, Fe}$ et Zn), 1^{ères} Journées Nationales de Chimie, Institut de Chimie, Université de Constantine, Constantine, Algérie (17-20 octobre 1993).

¹⁹ - R. R. McDonald, A.C. Larson and Don T. Cromer, Acta Cryst. 17, 1104 (1964).

Dans la série SnF_2/MCl , nous avons effectué des synthèses et cristallisations par voie aqueuse pour $\text{M} = (\text{K} \text{ et } \text{NH}_4)$ et nous avons trouvé que parmi un batch de cristaux en forme d'aiguilles, provenant toutes de la même préparation, il y avait des aiguilles de composition et mailles cristallines différentes. Parmi ceux-ci, nous avons isolé cinq compositions différentes et résolu leur structure cristalline. Il s'agit de $\text{M}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4)^{20-21-22-23 et 24}, MSnCl_2F ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4)^{25-26 et 27} et $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ ^{28 et 29}.

Dans la série des chlorures stanneux nous avons synthétisé et résolu la structure cristalline des deux complexes $\text{M}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4)³⁰.

En 1994, nous avons mis, en collaboration avec M. Benali-Chérif Nour-Eddine, deux autres étudiantes, M^{elle} Cherouana Aouatef et M^{elle} Bendjedou

²⁰ - « Crystal structure of $\text{M}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}$ and NH_4) and relationship with the structure of MSn_2F_5 »

G. Denes, P. H. Bird, K. Tam, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser ; American Crystallographic Association, Annual Meeting, Montréal, Québec - Canada ; July 23-28, (1995).

²¹ - « Crystal structure of $\text{M}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}$ and NH_4) and relationship with the structure of MSn_2F_5 »

G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem, A. Mousser, P.H.Bird and K.Tam ; 78th Canadian Society for Chemistry

Conference and exhibition : . Guelph, Ontario – Canada, May 29-31, (1995).

²² - « Etude de la structure et des propriétés des composés $\text{M}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ »

H. Merazig, D. Benghanem, G. Denes, K. Tam et A. Mousser ; II^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 10-12 décembre, (1994).

²³ - « Etude et corrélation structurale des composés Chlorofluoro-Stanneux »

D. Benghanem, H. Merazig, N. Benali-Chérif et G. Denes ; IV^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Tlemcen – Algérie, 12-17 mai, (1997).

²⁴ - « Synthèse et structure du complexe $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ »

D. Benghanem, H. Merazig, N. Benali-Chérif et G. Denes ; VI^{ème} Journées Maghrébines sur les sciences des Matériaux, Annaba – Algérie, 09-11 novembre, (1998).

²⁵ - « Crystal structure of KSnCl_2F »

G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser ; 78th Canadian Society for Chemistry Conference and exhibition ; Guelph, Ontario – Canada, May 29-31, (1995).

²⁶ - « Crystal structure of KSnCl_2F : Stereo-activity of Tin(II) lone pair and potassium disorder »

H.Merazig, G.Denes, D.Benghanem and A. Mousser ; American Crystallographic Association, Annual Meeting ; Montréal, Québec – Canada, July 23-28, (1995).

²⁷ - « Etude de la structure du dichlorofluorure stanneux d'ammonium $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ »

D.Benghanem, H.Merazig G.Denes, et A. Mousser ; II^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 10-12 décembre, (1994).

²⁸ - « Synthèse et structure de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ »

D. Benghanem, H. Merazig, N. Benali-Cherif, A. Mousser et G.Denes ; III^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 25-27 novembre, (1995).

²⁹ - « Crystal structure of $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ »

G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser ; 79th Canadian Society for Chemistry Symposium : « Coordination and Organometallic Chemistry Involving New Materials or extended structures ». St.John's, Newfoundland- Canada, June 26, (1996).

³⁰ - « Crystal structure of $\text{M}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4) »

G.Denes, H.Merazig, D.Benghanem and A. Mousser ; 79th Canadian Society for Chemistry Symposium : « Inorganic », St. John's, Newfoundland- Canada, June 26, (1996).

Lamia, sur les systèmes SnF_2/MCl ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$ et K)^{31, 32 et 33} et SnF_2/MF_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$ et Zn)^{34 et 35}.

En 1998, Les deux étudiantes en Magister, M^{elle} Setifi Fatima et M^{elle} Djedouani Amel, ont effectués sous ma supervision des cristallisations par voie aqueuse et surtout des cristallisations par voie sèche (sous boîte à gants et sous atmosphère d'azote) afin de déterminer d'autres phases inconnues (spécialement des complexes stanneux du Plomb et du Barium). En effet, nous avons pu avoir des cristaux par voie sèche que nous avons identifié comme étant du BaClF , PbClF et d'autres composés en voie de résolution structurale. Néanmoins, nous avons pu isoler de nouveaux composés tels que K_3SnClF_6 et Sn_4OF_6 . Ce dernier a déjà été étudié par Donaldson^{36 et 37} et caractérisé comme étant du SnF_2 orthorhombique.

Vingt et une phases font l'objet de ce mémoire. Nous avons regroupé les composés isostructuraux dans une seule étude ; il s'agit de :

$\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4) et $\text{M}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4), pour les composés à l'étain (II) ; et $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ et Zn), pour les complexes à l'étain (IV).

Les vingt et une phases sont donc réparties dans trois chapitres et quinze études structurales séparées.

Dans le premier chapitre sont exposés les techniques expérimentales ainsi que les résultats des synthèses.

³¹ - « Synthèse et structure d'un nouveau composé hydrofluoré à base de Sn et de Na : $\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$ »

A. Cherouana, L. Bendjeddou, N. Benali-Cherif et H. Merazig ; Colloque national sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux : ELACAM'96, Mostaghanem – Algérie, 1-3 juin, (1996).

³² - « Synthèse et structure d'un nouveau composé fluoro-stanneux de valence mixte : $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$ »

A. Cherouana, L. Bendjeddou, N. Benali-Cherif et H. Merazig ; III^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 25-27 novembre, (1995).

³³ - « Synthèse et structure par diffraction des RX de nouveaux composés désordonnés à base de Fer, d'étain et de Nickel »

A. Cherouana, L. Bendjeddou, N. Benali-Cherif et H. Merazig ; III^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 25-27 novembre, (1995).

³⁴ - « Banque de données structurales de composés inorganiques halogéno-stanneux »

L. Bendjeddou, A. Cherouana, N. Benali-Cherif et H. Merazig ; III^{ème} Journées Nationales de Chimie, Constantine – Algérie, 25-27 novembre, (1995).

³⁵ - « Synthèse et structure par diffraction des rayons X de nouveaux composés ordonnés et désordonnés à base de Sn et de métaux de transitions : Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn. »

L. Bendjeddou, A. Cherouana, N. Benali-Cherif et H. Merazig ; Colloque national sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux : ELACAM'96, Mostaghanem – Algérie, 1-3 juin, (1996).

³⁶ - J.D Donaldson and R. Oteng. Inorg. Nucl. Chem letts 1967 3, 163-164

³⁷ - J.D Donaldson and R. Oteng and B.J Senior Chem comm. 1965 p 618.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude structurale de composés contenant de l'étain divalent Sn(II) :

- 1- $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ (M = K et NH_4)
- 2- NH_4SnCl_2F
- 3- $M_2SnCl_4 \cdot H_2O$ (M = K et NH_4)
- 4- $NH_4Sn_2ClF_4$
- 5- Sn_4ClF_7
- 6- $Cs_2Sn_6Cl_3F_{11}$
- 7- $Na_3Sn_4Cl_5F_6 \cdot 2H_2O$

Le chapitre III est relatif à l'étude structurale de complexes contenant de l'étain tetravalent Sn(IV) :

- 1- $CuSnF_6 \cdot 4H_2O$
- 2- $KnaSnF_6$
- 3- $KSnCl_3F_2 \cdot 4H_2O$
- 4- $Li_3SnF_7 \cdot HF$
- 5- $Na_3SnF_7 \cdot HF$
- 6- $K_2SnF_6 \cdot H_2O$
- 7- $MSnF_6 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Co, Ni, Fe et Zn)

Dans le chapitre IV nous présentons l'unique structure mixte que nous avons isolé.

- 1- $Sn^{II}_6Sn^{IV}F_{16}$

CHAPITRE I

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

Méthodes expérimentales

I- Synthèse

Toutes les phases obtenues dans les systèmes SnF_2/MF_2 et $\text{SnF}_2/\text{MCl}_2$ (M = métaux alcalins et alcalino-terreux), ont été synthétisées par réaction en phase liquide (aqueuse) à partir de SnF_2 et MCl (lorsqu'il s'agit de métaux alcalins ou d'ammonium) ou SnF_2 et MF_2 dans le cas des métaux de transition. Les quantités adéquates de SnF_2 et de sel de métal sont dissous dans un minimum d'eau bidistillée puis mélangées et chauffées légèrement pour saturer la solution.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour la première fois par G.Denes^[12]. Elle consiste à dissoudre du SnF_2 ou du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un minimum d'eau bidistillée chaude et d'y ajouter la quantité d'halogénure de métal (alcalin, alcalino-terreux ou de transition) nécessaire. La solution saturée obtenue est placée dans un bêcher en Téflon ou en Pyrex tapissé d'une feuille en plastique pour éviter l'attaque du verre. La solution est ensuite acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique afin d'éviter l'hydrolyse de l'étain.

Dans le cas de la synthèse de composés à l'étain divalents Sn(II) et pour diminuer l'oxydation de l'étain II en étain IV, quelques grumeaux d'étain métalliques sont immergés dans la solution.

Des synthèses à base de SnF_2 et d'halogénures de métaux alcalins ou d'ammonium ont été réalisées dans différents rapports selon la méthode de G.Denes. Nous avons utilisé les composés suivants :

- Pour les composés à base de lithium : LiF , LiCl
- Pour les composés à base de sodium : NaCl , NaBr , NaF , NaI
- Pour les composés à base de potassium : KCl , KBr , KF , KI
- Pour les composés à base de césium: CsCl , CsBr
- Pour les composés à base d'ammonium : NH_4Cl , NH_4F .

Nous ne citerons ici que les rapports qui ont donné les phases nouvelles.

Nous avons également effectué des synthèses à base de fluorures alcalins dans de l'acide fluorhydrique à 45% et seules deux phases ont été obtenues : il s'agit de Na_3SnF_7 , HF et Li_3SnF_7 , HF .

Tableau récapitulatif :

Voir ANNEXE II

II- Etude cristallographique :

1- Etude préliminaire :

Les monocristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement x 40). Les paramètres de maille sont d'abord déterminées à partir de 25 réflexions indépendantes puis optimisés en considérant une centaine de réflexions collectées à θ compris entre 17° et 25° .

2- Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 ENRAF NONIUS muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite. Dans tous les enregistrements effectués, trois réflexions sont mesurées toutes les deux heures pour contrôler la stabilité de l'enregistrement. Seules les réflexions versifiant la relation $I/\sigma(I) \geq 3$ ont été généralement retenues pour le calcul de structure.

3- Détermination des structures :

Le calcul de structure a été réalisé à l'aide de la chaîne de programmes Molen, installé sur un micro VAX 3100/40. Les intensités des réflexions ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Compte tenu de l'absorption des atomes d'étain et des valeurs assez importantes des coefficients d'absorption, des corrections d'absorption ont été effectuées sur la plupart des composés, en utilisant le programme DIFABS. La résolution des structures a été menée soit en utilisant les méthodes directes soit la méthode de l'atome lourd. Dans ce dernier cas, la déconvolution de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes d'étain ; les positions des autres atomes (fluor, chlore, potassium, etc...) sont ensuite déduites des séries successives de Fourier différence tridimensionnelles. Le schéma de pondération utilisé est celui d'IBERS:

$$\omega_F = \frac{1}{\sigma_F^2}$$

où

$$\sigma_F^2 = \left(\frac{\sigma^2(I)}{I} + p^2 I \right)$$

$$p = 0.04$$

III- TECHNIQUES UTILISEES :

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire de chimie et spectroscopie Mössbauer du professeur Georges Denes de l'université Concordia – Montréal.

La synthèse de tous les composés que nous présentons ici ont été effectué au laboratoire de synthèse minérale de l'institut de chimie de l'université de Constantine et au laboratoire de chimie et spectroscopie Mössbauer de l'université Concordia.

La résolution structurale du complexe $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été effectué au laboratoire du professeur Daniel Grandjean de l'université de Rennes I. L'enregistrement et l'interprétation du spectre de poudre relatif à ce composé a été réalisé au laboratoire du professeur Louer de l'université de Rennes I.

L'enregistrement et la résolution des structures des composés $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ et Zn) ont été effectué au laboratoire du professeur Marcel Pierrot de l'université de Marseille.

Toutes les autres structures ont été résolus au laboratoire de diffraction des rayons X de l'institut de chimie de l'université de Constantine.

Afin de compléter les résultats structuraux et caractériser les matériaux étudiés pour une meilleur compréhension de leurs propriétés physico-chimiques, nous avons utilisé d'autres techniques d'analyse : Diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie Mössbauer, analyse thermique, analyse chimique élémentaire et spectroscopie infrarouge.

Résolution des structures cristallines : Les résolutions structurales ont été mené sur Diffractomètre automatique à 4 cercles CAD-4 (Rennes, Marseille et Constantine) Mach3 (Constantine).

Diffraction des rayons X sur poudre : Diffractomètre D500 SIEMENS (Rennes et Constantine) et Philips (Montréal).

Spectroscopie Mössbauer : (Concordia University Montréal)

La spectroscopie Mössbauer de l'étain ^{119}Sn permet de caractériser l'état de l'étain sans considération de cristallinité, c'est à dire c'est une sonde locale qui est sensible à l'environnement électrique et magnétique de l'étain, qu'il soit dans une matrice cristalline ou amorphe. Notamment, cette technique permet d'étudier les paramètres suivants concernant l'étain :

- degré d'oxydation ;
- nature des anions qui coordinent l'étain ;
- nature de la paire libre de l'étain divalent, c'est à dire stéréoactive ou non-stéréoactive, et donc nature des liaisons étain-anions (ionique ou covalent), et nature des orbitales de valence de l'étain (hybridées ou pas) ;
- l'état de vibration magnétique, donc :
 - (i) la rigidité du réseau du solide au niveau de l'étain,
 - (ii) l'anisotropie des vibrations thermiques (effet Goldanskii-Karyagin) et
 - (iii) certains phénomènes de relaxation et de diffusion ;
- phénomènes d'ordre magnétique : ceci ne peut pas se produire dans nos matériaux puisque, d'une part, l'étain est diamagnétique dans tous ses degrés d'oxydation stables, et d'autres part, les centres paramagnétiques dans les composés contenant les métaux de transition sont trop éloignés les uns des autres pour permettre un ordre magnétique à des températures plus élevées que quelques centaines de mK au plus.

La technique de spectroscopie Mössbauer a permis de montrer que l'un des cristaux supposés trinuéaire préparés à l'université Concordia par moi-même contient au moins quatre types d'étain cristallographiquement différents, deux étant divalents avec une paire libre stéréoactive dans les deux cas, les deux autres étant tétravalents, l'un coordiné par du fluor (type $[\text{SnF}_6]^{2-}$) et l'autre coordiné par du chlore.

Spectroscopie Infrarouge : Afin de caractériser les liaisons présentes dans les cristaux, certains échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge, notamment afin d'essayer de déterminer si des liaisons O-H caractéristiques de la présence d'eau étaient présentes dans les composés $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Analyse thermique : Nous avons utilisé un analyseur thermique très récent, qui est un appareil combiné pour DTA et TGA, qui permet d'étudier

simultanément sur le même échantillon les changements de masse (TGA : thermogravimétrie) (décomposition, déshydratation, réactions avec les gaz ambiants), et les changements thermiques (ATD : Analyse thermique différentielle), ce qui permet aussi d'identifier les changements physiques (changements structuraux et autres transitions de phase du 1^{er} ordre).

Analyse chimique : Nous avons utilisé les méthodes suivantes :

- métaux : spectrométrie d'absorption atomique ; pour l'étain stanneux, nous avons aussi utilisé les titrages redox, et pour les métaux de transition, nous avons utilisé les titrages calorimétriques ;
- anions F⁻ et Cl⁻ : nous avons utilisé des électrodes spécifiques pour chaque ion ;
- H₂O : elle est déterminée par thermogravimétrie.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES A L'ETAIN SN (II)

**ETUDE DE LA STRUCTURE
DE
M₃Sn₅Cl₃F₁₀, (M = K et NH₄)**

Etude de la structure de $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ ($M = NH_4, K$)

I-INTRODUCTION:

Parmi les composés à base d'étain connus jusqu'à présent, nous avons rarement observé un composé inorganique pentahalogénostannate. Dans ce chapitre, nous décrivons la structure de deux nouveaux composés contenant trois atomes d'étain ayant deux environnements différents.

II- SYNTHÈSE:

Les composés $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ ont été obtenus par réaction de SnF_2 sur MCl , dans le rapport $NH_4Cl/SnF_2 =$ Leur préparation par voie humide est similaire à celle décrite précédemment.

Les cristaux des composés $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ se présentent sous forme d'aiguilles fines incolores.

III- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE:

Les paramètres cristallins ont été déterminés sur diffractomètre automatique CAD4 (ENRAF-NONIUS), à partir de 25 réflexions indépendantes, puis affinés par la méthode des moindres carrés.

Les résultats de l'affinement ainsi que les données cristallographiques et physiques sont consignés dans le tableau 1.

À l'issue de la détermination de la maille cristalline et de son affinement, l'enregistrement des intensités diffractées a été mené avec les caractéristiques notées dans le tableau 1

Des contrôles répétés de la stabilité des mesures d'intensité et d'orientation ont été exécutés lors des enregistrements et durant les 11.8 heures d'exposition aux rayons X, aucune variation significative n'a été observée (0.2%).

Suite à une correction du facteur Lorenz-Polarisation, un rejet des réflexions répondant au critère $I < 3\sigma(I)$ a été effectué. La structure a été résolue par les méthodes directes au moyen de la chaîne de programmes MULTAN du logiciel MolEN.

La solution présentant la meilleure figure de mérite nous a permis de placer dans un premier temps les atomes d'étain en positions particulières (8f et 4c). À partir de ce modèle, la déconvolution de séries de Fourier différences tridimensionnelles permet de positionner les autres atomes.

L'affinement de la structure a été effectué selon la méthode des moindres carrés et matrice totale. En retenant cette hypothèse, l'affinement des coordonnées et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, avec pour schéma de pondération $w = 1$ (Non Poisson contribution) et facteur d'instabilité $p = 0.04$, conduit aux valeurs suivantes des facteurs de reliabilité:

$$\mathbf{R} = 0.126, \quad \mathbf{Rw} = 0.14$$

L'introduction à ce stade de la correction d'absorption par le programme DIFABS^[38] a donnée les valeurs:

$$\mathbf{R} = 0.081, \quad \mathbf{Rw} = 0.096$$

Après le dernier cycle d'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, les facteurs précédents prennent les valeurs:

$$\mathbf{R} = 0.052, \quad \mathbf{Rw} = 0.060, \quad \mathbf{G.O.F} = 1.58$$

Pour un affinement final de la structure, nous avons rejetés les 50 plus mauvaises réflexions en utilisant le programme PERFACT et les valeurs des facteurs de reliabilité et de l'estimé de la variance se stabilisent à:

$$\mathbf{R} = 0.041, \quad \mathbf{Rw} = 0.042,$$

$$\mathbf{G.O.F} = 1.44$$

Des essais pour introduire les atomes d'hydrogène des groupements ammonium sont demeurés vains.

Les conditions d'affinement sont consignées dans le tableau 3.

Un dernier calcul de densité électronique ne fait apparaître aucun pic significatif ($\rho = 1.441 \text{ e}/\text{Å}^3$)

³⁸. T. N. Bhat & D. M. Blow. *Acta Cryst.* 1983 A 39, 158-166.

Tableau 1: Données cristallographiques des composés $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$

Formule	$(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$	$K_3Sn_5Cl_3F_{10}$
Masse Molaire	943.91	1007.10
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
a (Å)	4.4080(3)	4.3262(4)
b (Å)	19.9769(9)	19.1561(5)
c (Å)	21.0394(12)	20.8774(3)
V(Å³)	1835.9(2)	1730.2(3)
Z	4	4
Dcalc (g/cm³)	3.410	3.866
Dimensions du cristal (mm)	0.3*0.09*0.2	0.1*0.4*0.2
Groupe d'espace, N°	Cmcm, 63	Cmcm, 63
F000	1696	1792
Facteur d'absorption, μ (cm⁻¹)	72.541	84.238
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Monochromateur	Graphite	Graphite
Angle de balayage	0.42+0.47tg θ	0.63+0.46tg θ
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Limite en θ (°)	2-30.44	2-30.44
Nombre de réflexions mesurées	1644	1066
Nombre de réflexions utilisées	1118	786
pour l'affinement		
Nombre de paramètres	55	44
R(a)	0.041	0.028
Rw(b)	0.042	0.038
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.144	1.387
Schéma de pondération	1	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04	0.04

III- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE:

Les coordonnées atomiques et leurs écarts-type ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont consignés dans les tableaux 2a et 2b.

Les tableaux 3a et 3b résument les principales distances interatomiques et angles de liaisons correspondants.

Tableau 2a: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents de (NH₄)₃Sn₅Cl₃F₁₀

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn(1)	0.000	0.20462(7)	0.250	3.08(3)
Sn(2)	0.000	0.13646(5)	-0.14735(5)	3.77(3)
Sn(3)	0.500	0.17426(5)	-0.00210(7)	3.94(2)
Cl(1)	0.500	-0.0890(3)	0.250	4.3(1)
Cl(2)	0.000	0.1849(2)	0.1154(2)	4.9(1)
F(1)	0.000	-0.0363(3)	0.1332(4)	2.6(2)
F(2)	0.000	0.1463(4)	-0.0388(4)	3.0(2)
F(3)	0.500	0.0779(3)	0.0313(4)	2.7(2)
F(4)	0.500	0.1283(4)	-0.1007(4)	3.1(2)
F(5)	0.000	0.1011(7)	0.250	5.1(4)
F(6)	0.500	0.174(1)	0.250	9.2(6)
N(1)	0.000	0.000	0.000	2.3(3)
N(2)	0.500	0.0516(6)	0.1615(6)	3.6(3)

Tableau 2b: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents de K₃Sn₅Cl₃F₁₀

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn(1)	0.000	0.20408(5)	0.250	2.11(2)
Sn(2)	0.000	0.12886(3)	-0.14782(3)	2.73(1)
Sn(3)	0.500	0.17146(3)	-0.00098(3)	2.48(1)
K(1)	0.000	0.000	0.000	1.93(5)
K(2)	0.500	0.0573(1)	0.1608(1)	2.69(4)
Cl(1)	0.500	0.0769(2)	0.250	3.29(7)
Cl(2)	0.000	0.1827(2)	0.1148(1)	3.80(6)
F(1)	0.000	0.0267(3)	0.1278(2)	2.27(9)
F(2)	0.000	0.1420(3)	-0.0383(2)	2.12(9)
F(3)	0.500	0.0731(3)	0.0325(2)	2.00(9)
F(4)	0.000	0.1228(3)	-0.1005(2)	2.4(1)
F(5)	0.000	0.0980(5)	0.250	3.9(2)
F(6)	0.500	0.1723(1)	0.250	6.6(3)

Tableau 3a: Distances interatomiques (Å) et Angles de liaisons (°) dans (NH₄)₃Sn₅Cl₃F₁₀

Environnement de Sn(1):

2Sn(1)- Cl(2) = 2.861(4)	Cl(2)- Sn(1)- Cl(2) = 164.9(1)
Sn(1)- F(5) = 2.05(1)	2Cl(2)- Sn(1)- F(5) = 82.2(2)
2Sn(1)- F(6) = 2.286(5)	4Cl(2)- Sn(1)- F(6) = 87.93(7)
	2 F(5)- Sn(1)- F(6) = 74.6(5)
	F(6)- Sn(1)- F(6) = 149.2(7)

Environnement de Sn(2):

2Sn(2)--Cl(1) = 3.227(2)	Cl(1)--Sn(2)--Cl(1) = 86.15(5)
Sn(2)- F(1) = 2.006(7)	2Cl(1)--Sn(2) - F(1) = 79.1(2)
Sn(2)- F(2) = 2.293(8)	2Cl(1)--Sn(2) - F(2) = 133.79(6)
2Sn(2)- F(4) = 2.418(3)	2Cl(1)--Sn(2) - F(4) = 68.3(2)
	2Cl(1)--Sn(2) - F(4) = 151.0(2)
	F(1)- Sn(2) - F(2) = 86.3(3)
	2 F(1)- Sn(2) - F(4) = 82.7(2)
	2 F(2)- Sn(2) - F(4) = 66.5(2)
	F(4)- Sn(2) - F(4) = 131.4(2)

Environnement de Sn(3):

2Sn(3)--Cl(2) = 3.319(3)	Cl(2)--Sn(3)--Cl(2) = 83.20(8)
Sn(3)- F(3) = 2.034(7)	2Cl(2)--Sn(3) - F(3) = 78.6(2)
Sn(3)- F(4) = 2.267(8)	2Cl(2)--Sn(3) - F(4) = 135.06(9)
2Sn(3)- F(2) = 2.401(3)	2Cl(2)--Sn(3) - F(2) = 69.2(2)
	2Cl(2)--Sn(3) - F(2) = 149.8(2)
	F(3)- Sn(3) - F(4) = 86.6(3)
	2 F(2)- Sn(3) - F(3) = 84.0(2)
	2 F(2)- Sn(3) - F(4) = 67.2(2)
	F(2)- Sn(3) - F(2) = 133.3(?)

Environnement de N(1):

2N(1)-F(1) = 2.895(8)	F(1)-N(1)-F(1) = 180.0(0)
2N(1)-F(2) = 3.011(7)	2F(1)-N(1)-F(2) = 120.2(2)
4N(1)-F(3) = 2.770(4)	2F(1)-N(1)-F(2) = 59.8(2)
	4F(1)-N(1)-F(3) = 95.3(2)
	4F(1)-N(1)-F(3) = 84.7(2)
	F(2)-N(1)-F(2) = 180.0(0)
	4F(2)-N(1)-F(3) = 61.9(1)
	4F(2)-N(1)-F(3) = 118.0(1)
	2F(3)-N(1)-F(3) = 105.4(2)
	2F(3)-N(1)-F(3) = 74.6(2)
	2F(3)-N(1)-F(3) = 180.0(0)

Environnement de N(2):

N(2)–Cl(1) = 3.35(1)	2Cl(1)–N(2)–Cl(2) = 139.9(2)
2N(2) - F(1) = 2.872(9)	2Cl(1)–N(2) - F(1) = 67.1(3)
N(2) - F(3) = 2.79(2)	Cl(1)–N(2) - F(3) = 134.6(5)
2N(2) - F(5) = 3.05(1)	2Cl(1)–N(2) - F(5) = 85.9(4)
N(2) - F(6) = 3.06(2)	Cl(1)–N(2) - F(6) = 108.7(5)
N(2)–Cl(2) = 3.58(1)	2Cl(2)–N(2)–Cl(2) = 76.1(2)
	2Cl(2)–N(2) - F(1) = 149.9(5)
	2Cl(2)–N(2) - F(1) = 85.3(2)
	2Cl(2)–N(2) - F(5) = 58.8(2)
	2Cl(1)–N(2) - F(5) = 112.0(4)
	Cl(2)–N(2) - F(3) = 66.1(3)
	2Cl(2)–N(2) - F(6) = 65.1(3)
	F(1)- N(2) - F(1) = 100.2(4)
	2F(1)- N(2) - F(3) = 84.8(3)
	2F(1)- N(2) - F(5) = 151.3(5)
	2F(1)- N(2) - F(5) = 76.6(2)
	2F(1)- N(2) - F(6) = 127.4(3)
	2F(3)- N(2) - F(5) = 122.7(3)
	F(3)- N(2) - F(6) = 116.8(5)
	F(5)- N(2) - F(5) = 92.6(4)
	F(5)- N(2) - F(6) = 51.1(3)

Tableau 3b: Distances interatomiques (Å) et Angles de liaisons (°) dans K₃Sn₅Cl₃F₁₀

Environnement de Sn(1):

2Sn(1)- Cl(2) = 2.852(2)	Cl(2)- Sn(1)- Cl(2) = 164.9(1)
Sn(1)- F(5) = 2.032(9)	2Cl(2)- Sn(1)- F(5) = 81.73(6)
2Sn(1)- F(6) = 2.247(4)	4Cl(2)- Sn(1)- F(6) = 87.76(5)
	2 F(5)- Sn(1)- F(6) = 74.3(3)
	F(6)- Sn(1)- F(6) = 149.2(7)

Environnement de Sn(2):

2Sn(2)–Cl(1) = 3.197(1)	Cl(1)–Sn(2)–Cl(1) = 86.15(5)
Sn(2)- F(1) = 2.001(5)	2Cl(1)–Sn(2) - F(1) = 80.5(1)
Sn(2)- F(2) = 2.301(5)	2Cl(1)–Sn(2) - F(2) = 134.20(4)
2Sn(2)- F(4) = 2.381(2)	2Cl(1)–Sn(2) - F(4) = 69.3(1)
	2Cl(1)–Sn(2) - F(4) = 151.0(2)
	F(1)- Sn(2) - F(2) = 84.2(2)
	2 F(1)- Sn(2) - F(4) = 82.3(1)
	2 F(2)- Sn(2) - F(4) = 66.0(1)
	F(4)- Sn(2) - F(4) = 131.4(2)

Environnement de Sn(3):

$$2\text{Sn}(3)\text{--Cl}(2) = 3.319(3)$$

$$\text{Sn}(3)\text{--F}(3) = 2.010(5)$$

$$\text{Sn}(3)\text{--F}(4) = 2.277(5)$$

$$2\text{Sn}(3)\text{--F}(2) = 2.376(2)$$

$$\text{Cl}(2)\text{--Sn}(3)\text{--Cl}(2) = 83.20(8)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(3) = 78.6(2)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(4) = 135.06(9)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(2) = 69.2(2)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(2) = 149.8(2)$$

$$\text{F}(3)\text{--Sn}(3) - \text{F}(4) = 86.6(3)$$

$$2\text{F}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(3) = 83.7(1)$$

$$2\text{F}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(4) = 67.2(2)$$

$$\text{F}(2)\text{--Sn}(3) - \text{F}(2) = 133.3(?)$$

Environnement de K(1):

$$2\text{K}(1)\text{--F}(1) = 2.716(5)$$

$$2\text{K}(1)\text{--F}(2) = 2.834(5)$$

$$4\text{K}(1)\text{--F}(3) = 2.665(3)$$

$$\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(1) = 180.0(0)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 120.2(2)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 59.8(2)$$

$$4\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 95.3(2)$$

$$4\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 84.7(2)$$

$$\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 180.0(0)$$

$$4\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 61.9(1)$$

$$4\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 118.0(1)$$

$$2\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 105.4(2)$$

$$2\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 74.6(2)$$

$$2\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 180.0(0)$$

Environnement de K(2):

$$\text{K}(2)\text{--Cl}(1) = 3.174(4)$$

$$2\text{K}(2) - \text{F}(1) = 2.782(3)$$

$$\text{K}(2) - \text{F}(3) = 2.694(5)$$

$$2\text{K}(2) - \text{F}(5) = 2.960(3)$$

$$\text{K}(2) - \text{F}(6) = 2.88(1)$$

$$\text{K}(2)\text{--Cl}(2) = 3.58(1)$$

$$2\text{Cl}(1)\text{--N}(2)\text{--Cl}(2) = 139.9(2)$$

$$2\text{Cl}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(1) = 67.1(3)$$

$$\text{Cl}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(3) = 134.6(5)$$

$$2\text{Cl}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 85.9(4)$$

$$\text{Cl}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(6) = 108.7(5)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--N}(2)\text{--Cl}(2) = 76.1(2)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--N}(2) - \text{F}(1) = 149.9(5)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--N}(2) - \text{F}(1) = 85.3(2)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 58.8(2)$$

$$2\text{Cl}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 112.0(4)$$

$$\text{Cl}(2)\text{--N}(2) - \text{F}(3) = 66.1(3)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--N}(2) - \text{F}(6) = 65.1(3)$$

$$\text{F}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(1) = 100.2(4)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(3) = 84.8(3)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 151.3(5)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 76.6(2)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(2) - \text{F}(6) = 127.4(3)$$

$$2\text{F}(3)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 122.7(3)$$

$$\text{F}(3)\text{--N}(2) - \text{F}(6) = 116.8(5)$$

$$\text{F}(5)\text{--N}(2) - \text{F}(5) = 92.6(4)$$

$$\text{F}(5)\text{--N}(2) - \text{F}(6) = 51.1(3)$$

Comme les deux composés $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$ avec $M = NH_4$ et K sont isostructuraux, nous décrivons seulement le composé à l'ammonium. La structure est constituée d'une succession de plans cationiques et anioniques, l'entité de base est: $(NH_4)_2Sn_3Cl_2F_6$ (figure 1).

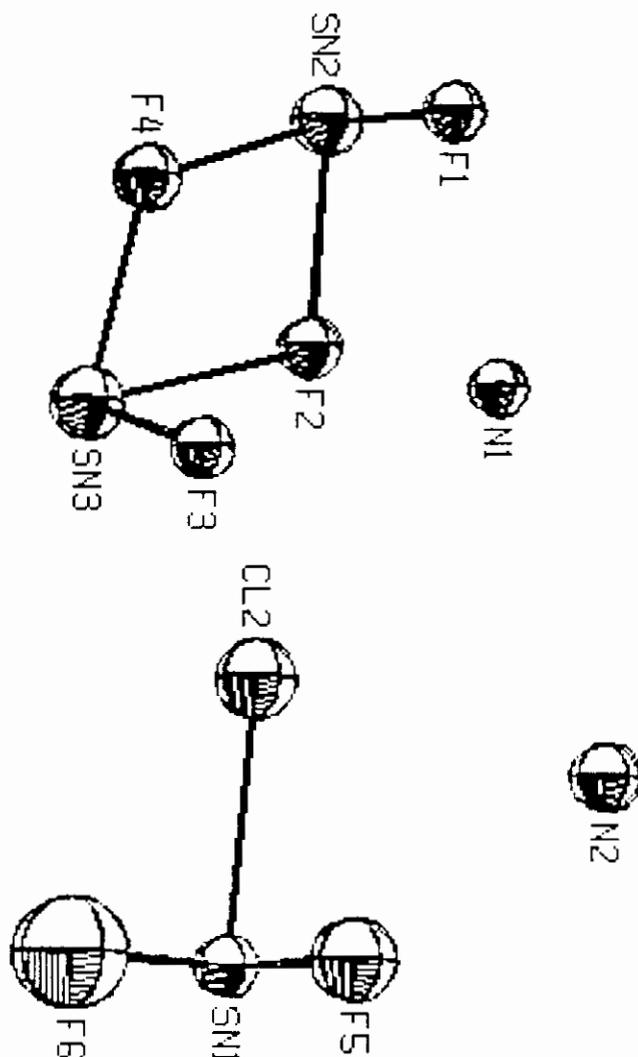


Figure 1: Ortep de l'unité asymétrique du composé $(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$

- **Environnement de l'atome d'étain:**

L'étude de la structure met en évidence trois sites d'atome d'étain avec deux environnements différents:

- Sn(1): présente un environnement de type SnF_3Cl_2E (E étant la paire libre de l'étain), à géométrie bipyramidale trigonale (hybridation sp^3d); le doublet E complète le polyèdre de coordination qui devient alors octaédrique (octaèdre très déformé) (figures 2a et 2b).

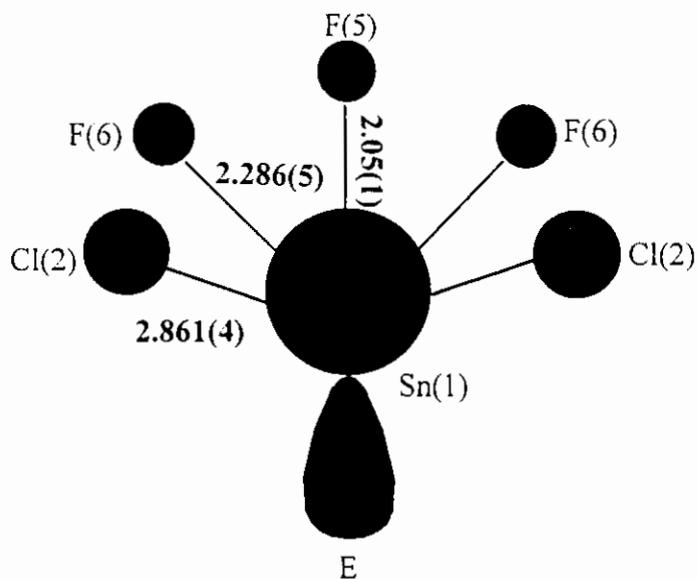


Figure 2a: Environnement de Sn(1) à géométrie octaédrique très déformée
- Distances interatomiques(Å).

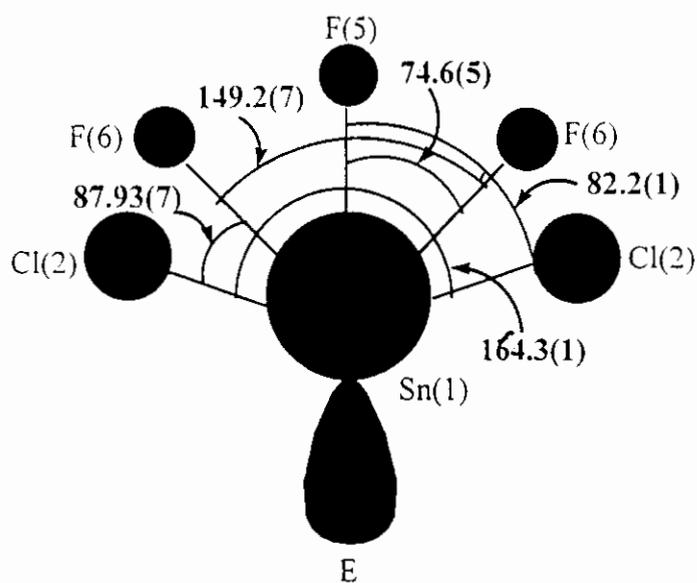


Figure 2b: Environnement de Sn(1) à géométrie octaédrique très déformé
- Angles de liaisons(°).

Notons que l'environnement SnX_5E est rarement observé pour les fluorures de l'étain(II). En effet ce dernier exhibe habituellement le type SnX_3E ou SnX_4E .

L'atome d'étain Sn(1) est lié deux fois à l'ion chlorure Cl(2) [$2\text{Sn}(1)-\text{Cl}(2) = 2.861(4)\text{\AA}$] et à trois atomes de fluor par l'intermédiaire de deux liaisons moyennes et une liaison courte [$2\text{Sn}(1)-\text{F}(6) = 2.2861(5)\text{\AA}$ et $\text{Sn}(1)-\text{F}(6) = 2.05(9)\text{\AA}$]. En se basant sur les valeurs des rayons ioniques, nous remarquons que:

$$r_{\text{Sn}^{2+}} + r_{\text{Cl}^-} = 2.74\text{\AA}$$

$$r_{\text{Sn}^{2+}} + r_{\text{F}^-} = 2.28\text{\AA}$$

Ceci permet d'avancer que les liaisons Sn(1)-Cl(2) sont très ioniques. Alors que les liaisons Sn(1)-F(6) sont à la limite d'une liaison covalente et d'une liaison ionique, donc partiellement ionique. La liaison courte Sn(1)-F(5) montre qu'elle est purement covalente.

Nous retrouvons la géométrie SnX_5E dans la structure de KSn_2F_5 ³⁹. Chaque atome d'étain est lié à cinq atomes de fluor au moyen d'une liaison courte, deux liaisons moyennes et deux liaisons longues [E + F + 2F + 2F] (tableau 4).

Tableau 4: Comparaison de quelques longueurs de liaisons entre KSn_2F_5 et $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$

KSn_2F_5		$(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$
Environnement de Sn(1)	Environnement de Sn(2)	Environnement de Sn(1)
$\text{Sn}(1)-\text{F}(7) = 2.008(13)\text{\AA}$	$\text{Sn}(2)-\text{F}(6) = 1.986(20)\text{\AA}$	$\text{Sn}(1)-\text{F}(5) = 2.05(1)\text{\AA}$
$\text{Sn}(1)-\text{F}(4) = 2.184(6)\text{\AA}$	$\text{Sn}(2)-\text{F}(5) = 2.170(12)\text{\AA}$	$\text{Sn}(1)-\text{F}(6) = 2.286(5)\text{\AA}$
$\text{Sn}(1)-\text{F}(4) = 2.269(6)\text{\AA}$	$\text{Sn}(2)-\text{F}(5) = 2.255(8)\text{\AA}$	$\text{Sn}(1)-\text{F}(6) = 2.286(5)\text{\AA}$
$\text{Sn}(1)-\text{F}(2) = 2.437(3)\text{\AA}$	$\text{Sn}(2)-\text{F}(1) = 2.428(3)\text{\AA}$	$\text{Sn}(1)-\text{Cl}(2) = 2.86(4)\text{\AA}$
$\text{Sn}(1)-\text{F}(3) = 2.446(3)\text{\AA}$	$\text{Sn}(2)-\text{F}(3) = 2.437(6)\text{\AA}$	$\text{Sn}(1)-\text{Cl}(2) = 2.86(4)\text{\AA}$

Nous constatons néanmoins qu'il existe de légères différences entre les deux liaisons moyennes et les deux liaisons longues dans KSn_2F_5 , différence qui n'existe pas dans notre cas à cause de la position spéciale occupé par Sn(1).

- Sn(2) et Sn(3): adoptent la forme SnF_4E avec une géométrie bipyramidale trigonale dont la dernière direction est occupée par la paire libre (hybridation sp^3d). A plus longue distance, et en considérant les interactions avec les atomes de chlore la géométrie devient $\text{SnF}_4\text{Cl}_2\text{E}$ (figures 3a, 3b, 4a et 4b).

³⁹ - S. Vilminot, R. Bachmann and H. Schulz, Solid State Ionics, 9, 10, 559, (1983).

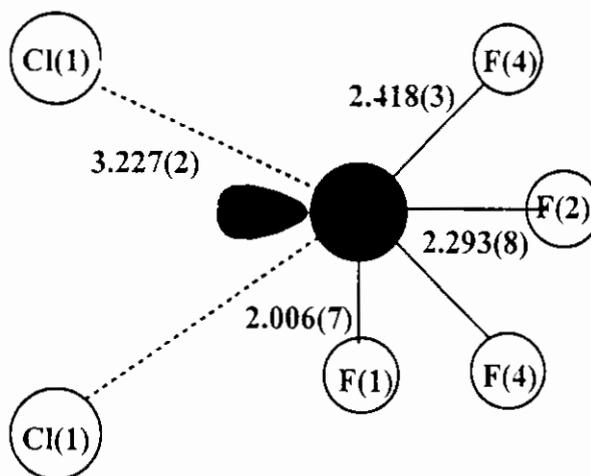


Figure 3a: Environnement de Sn(2) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

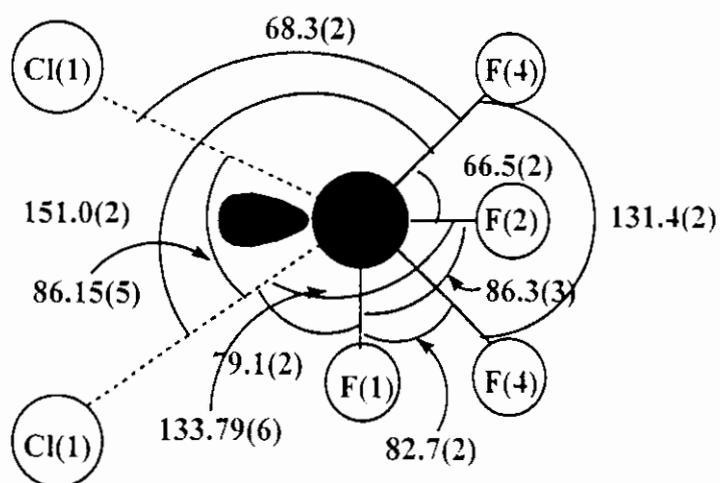


Figure 3b: Environnement de Sn(2) à géométrie octaédrique déformée
- Angles interatomiques(°).

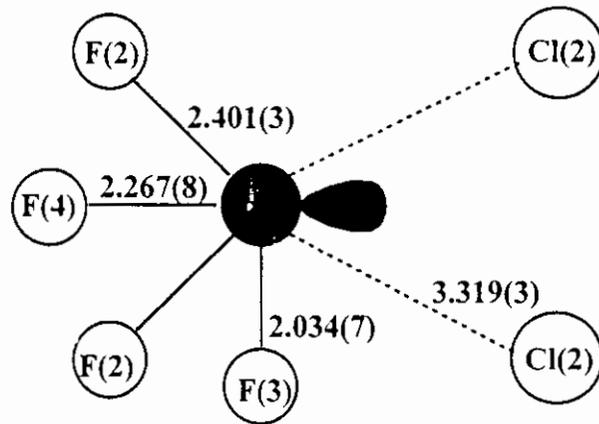


Figure 4a: Environnement de Sn(3) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

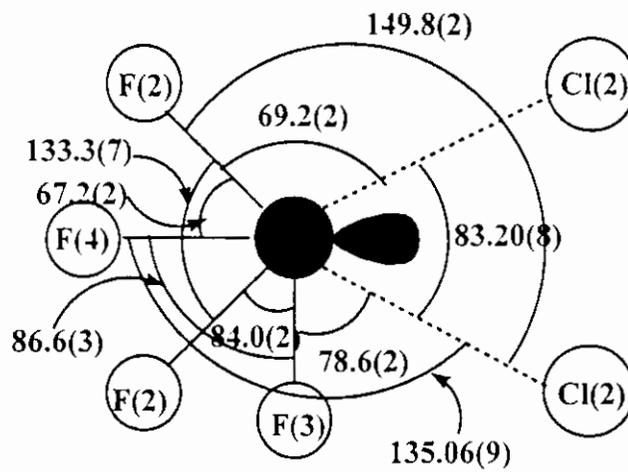


Figure 4b: Environnement de Sn(3) à géométrie octaédrique déformée
- Angles interatomiques(°).

Les atomes Sn(2) et Sn(3) forment un cycle avec deux atomes de fluor ponteurs F(2) et F(4) par l'intermédiaire de deux liaisons moyennes et deux liaisons longues (voir tableau 5). D'autre part ils sont liés chacun à un fluor terminal au moyen d'une liaison courte [Sn(2)-F(1) = 2.006(7)Å et Sn(3)-F(3) = 2.034(7)Å]. Ces distances sont comparables à celles rapportées par la littérature: (NH₄)Sn₂F₅⁴⁰, (NH₄)Sn₂ClF₄ (voir structure plus loin).

Le tableau 5 présente un relevé des distances et angles étain-fluor et étain-chlore. Il appelle à des remarques très importantes sur la stéréoactivité de la paire libre de l'atome d'étain.

Tableau 5 :

Sn	Sn-F	Sn-F*	Sn--Cl	F-Sn-F	F-Sn-F*	Cl-Sn-Cl
Sn(2)	2.293(8)	2.006(7)	2*3.227(2)	2*66.5(2)	2*82.7(2)	86.15(5)
	2*2.418(3)			131.4(2)	86.3(3)	
Sn(3)	2.267(8)	2.034(7)	2*3.319(3)	2*67.2(2)	2*84.0(2)	83.20(8)
	2*2.401(3)			133.3(7)	86.6(3)	

F* : fluor terminal

F : fluor ponteur

Nous remarquons que la paire libre de l'atome Sn(3) est plus stéréoactive que celle de l'atome Sn(2).

En effet, plus la paire libre est stéréoactive, plus les distances Sn-F sont courtes [2.267(8) et 2.401(3)Å pour 2.293(8) et 2.418(3)Å], plus la gêne stérique entre les atomes de fluor augmente et plus l'angle de liaison est grand [2F(4)- Sn(2)-F(2) = 66.5(2)° et 2F(4)- Sn(3)-F(2) = 67.2(2)°].

Le phénomène inverse est observé sur les distances Sn--Cl et les angles correspondants c'est à dire plus la paire libre est stéréoactive, plus les distances Sn--Cl sont longues [3.319(3)Å pour Sn(3)--Cl(2) et 3.227(2)Å pour Sn(2)--Cl(1)] et plus les angles sont petits [83.20(8)° et 86.15(5)° pour Cl(2)--Sn(3)--Cl(2) et Cl(1)--Sn(2)--Cl(1) respectivement].

⁴⁰ - W. Garnier, P. Bernier, M. Dohri, J. Alizon and H. Robert, J. Physique, 42, L301, (1981).

Environnement de l'atome de fluor:

Nous distinguons deux types d'atome de fluor:

- Fluor ponteurs: les atomes F(2), F(4) et F(6) pontent entre atomes d'étain. Alors que F(2) et F(4) sont liés à deux types d'atomes d'étain Sn(2) et Sn(3) avec des liaisons moyennes et longues, et sont en coordinence 3 (pont asymétrique) F(6) établit un pont entre deux atomes de même nature Sn(1) (pont symétrique). Les atomes F(2) et F(6) participent par ailleurs à l'environnement des ions ammonium avec qu'ils forment des liaisons H.
- Fluor terminaux: les atomes F(1), F(3) et F(5) forment des liaisons courtes avec les atomes d'étain, et s'engagent dans des liaisons hydrogène avec les ions ammonium. Seul F(4) ne forme pas d'interaction avec l'ion ammonium.

Environnement de l'atome de chlore:

Il existe deux types d'atomes de chlore:

- L'atome de chlore Cl(2) terminal, définit une liaison légèrement longue avec Sn(1) (2.861(4)Å). En tenant compte des interactions à plus longue distance [2Sn(3)--Cl(2) = 3.319(3)Å], la coordination de Cl(2) sera de trois (figure 7a).
- L'atome de chlore Cl(1) est par contre isolé, il interagit avec quatre atomes d'étain [4 Sn(1)--Cl(1) = 3.227(2)Å] et à plus large distance avec les ions ammonium [2 Cl(1)--N(1) = 3.35(1)Å]. Son environnement global est formé par un octaèdre (figure 7b). Cependant il assure l'enchaînement des motifs dans la même couche par des interactions avec les atomes d'étain et les ions ammonium.

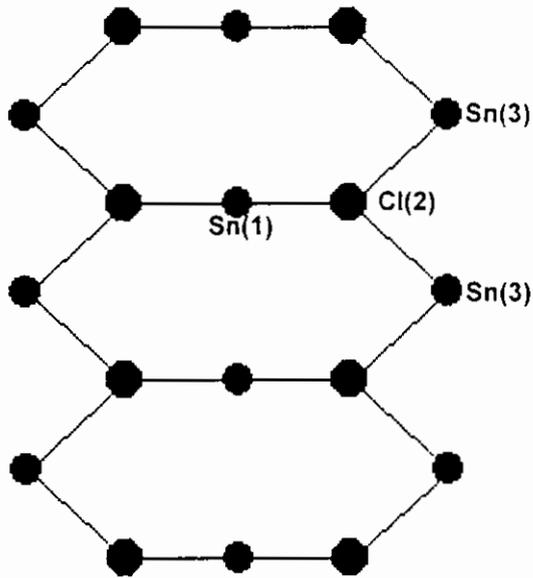


Figure 7a: Environnement de l'atome de chlore Cl(2)

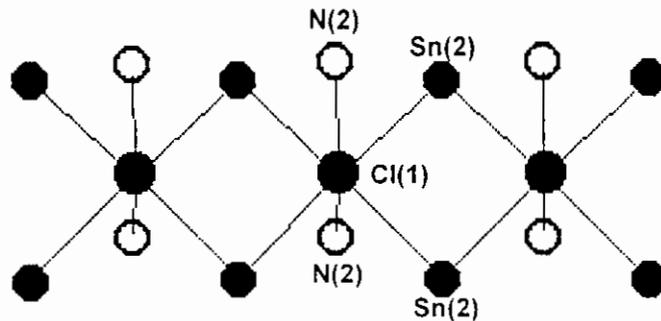


Figure 7b: Environnement de l'atome de chlore Cl(1)

Environnement de l'ion ammonium:

Les ions ammonium occupent deux sites différents.

L'ion N(1) possède une coordinence 8, il est lié à deux atomes de fluor terminaux F(1) et F(3) et un atome de fluor ponteur F(2) (figure 8a).

L'ion N(2) de coordinence 8, est entouré par trois atomes de fluor terminaux F(1), F(3), F(5) et un atome de fluor ponteur F(6) et à longue distance par les Cl(1) et Cl(2) (figure 8b).

Ils sont engagés dans des liaisons hydrogène complexes avec les atomes de fluor. Les distances sont conformes avec celles rapportées par la littérature (voir tableau comparatif)

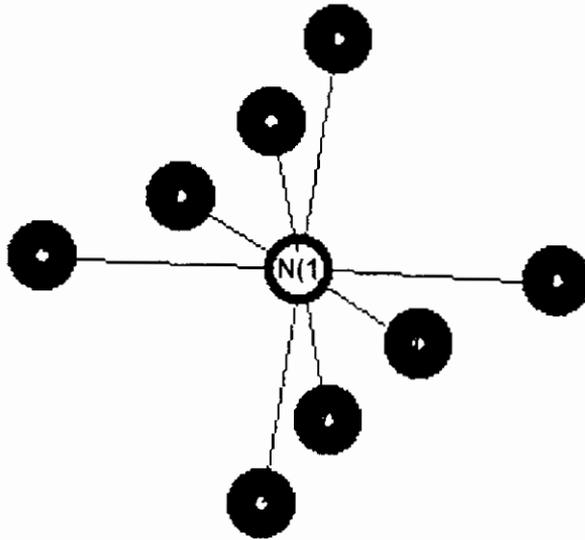


Figure 8a : Environnement de l'ion N(1)

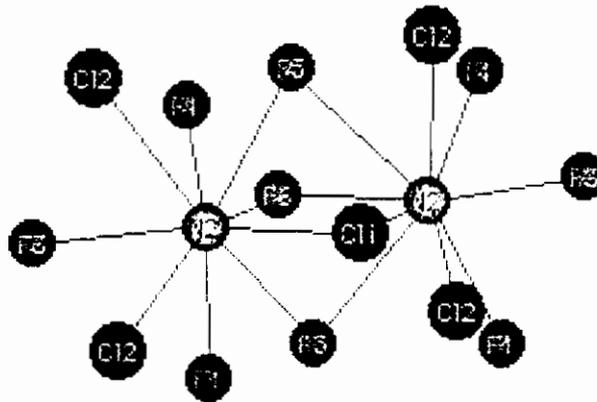


Figure 8b : Environnement de l'ion N(2)

L'entité $\text{SnCl}_2\text{F}_3\text{E}$ s'enchaîne suivant l'axe \vec{a} du cristal par l'intermédiaire de l'atome de fluor ponteur F(6) et donne ainsi des chaînes infinies $[(\text{SnCl}_2\text{F}_2\text{E})^{2-}]_n$ le long de cet axe (figure 9). L'enchaînement des cycles Sn(2)- Sn(3) selon l'axe \vec{a} , résulte de la mise en commun d'atomes de fluor F(2) et F(4) et engendre une chaîne de cycles $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0]_n$ (figure 10).

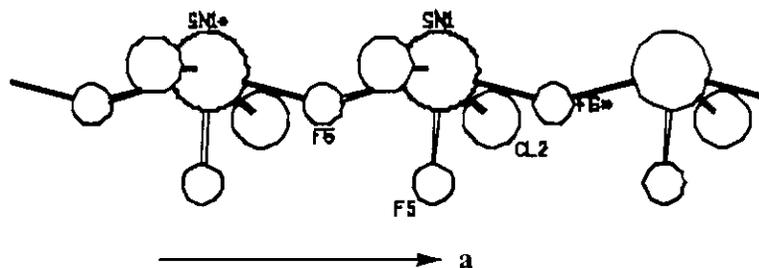


Figure 9 : Enchaînement des entités $[\text{SnCl}_2\text{F}_3\text{E}]^{3-}$ selon l'axe \vec{a} pour former des chaînes $[\text{SnCl}_2\text{F}_3\text{E}]_n^{2n-}$

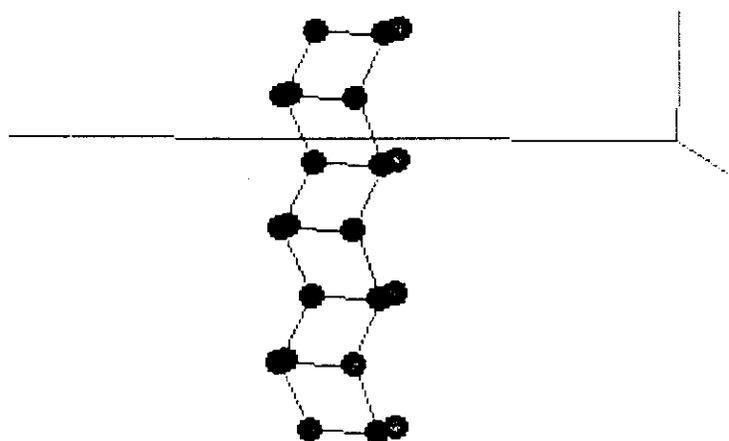
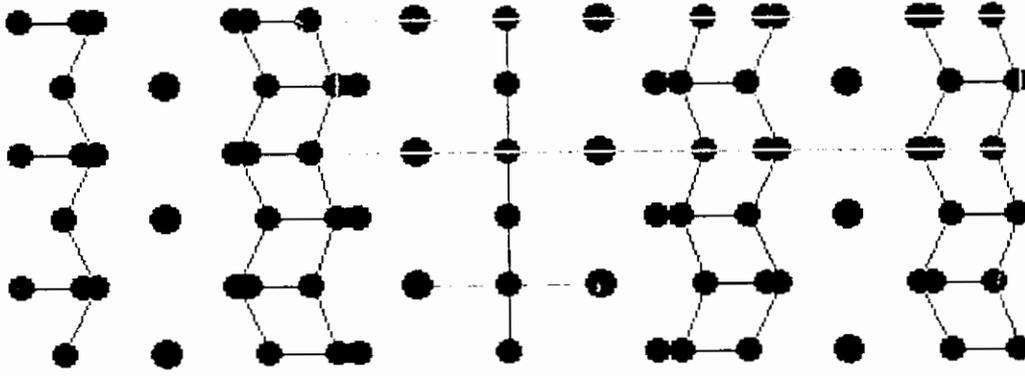


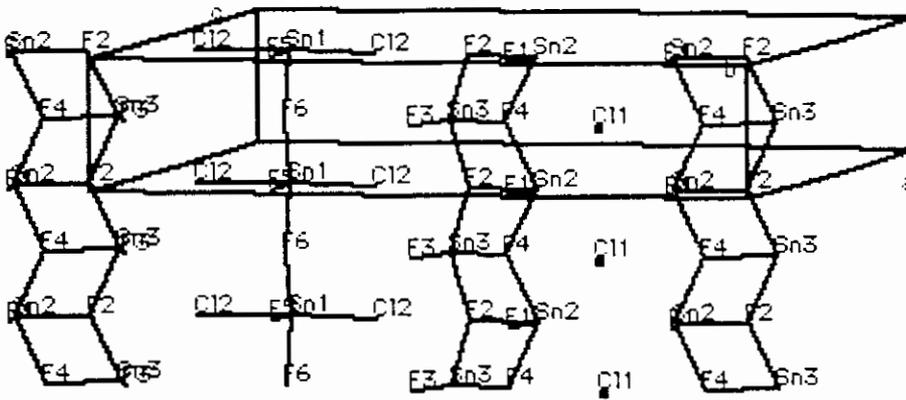
Figure 10 : Enchaînement des cycles $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$ parallèlement à l'axe \vec{a}

Les atomes de chlore Cl(1) intercalent deux chaînes $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0]_n$ voisines.

Les chaînes $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0]_n$, $(\text{SnF}_2\text{Cl}_2)^{2-}$ et $(\text{Cl}^-)_n$ forment la couche anionique qui est représentée en figure 11.



(1)

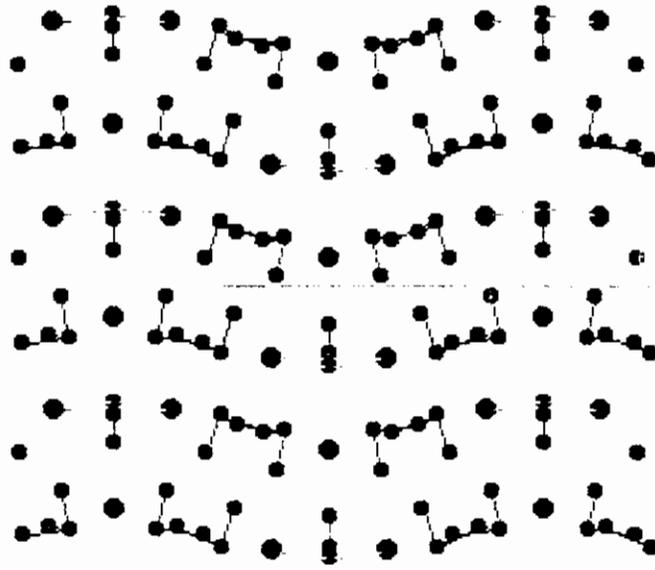


(2)

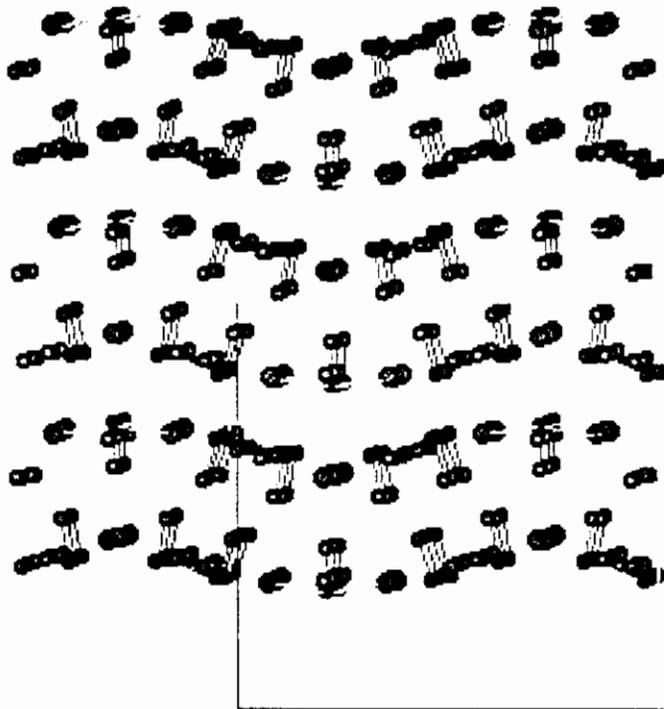
Figure 11:

- (1)- Projection de la couche anionique sur le plan (a, c).
 (2)- Légère perspective de la projection de la couche anionique sur le plan (a, c).

Ainsi la structure est constituée de doubles couches infinies $\{[(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0(\text{SnF}_2\text{Cl}_2)^{2-}(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0\text{Cl}^-]^{3n-}_n\}$ qui se déploient parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) (figure 12).



(1)



(2)

Figure 12 :

- (1)- Projection des couches anioniques sur le plan (b, c).
 (2)- Légère perspective de la projection des couches anioniques sur le plan (b, c).

La projection de la structure sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) (figure 13) permet de visualiser cet empilement. la jonction entre les deux parties d'une double chaîne est assurée par des ions ammonium.

La figure 13a montre la disposition respective des chaînes ainsi que la présence des ions $(\text{NH}_4)^+$ occupant des sites différents.

- A $y = 0$ et $1/2$ $[(\text{NH}_4)_2]^{2n+}_n$ type I: N(1)

- A $y = 1/12$ et $5/12$ $[(\text{NH}_4)_2]^{2n+}_n$ type II: N(2)

- A $y = 1/6$ et $1/3$ $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0(\text{SnF}_2\text{Cl}_2)^0(\text{Sn}_2\text{F}_4)^0\text{Cl}^-]^{3n-}_n$

Sur la même figure sont également représentées les paires libres des différents atomes d'étain. Ces paires se dirigent dans la direction opposée à celle des atomes de fluor terminaux et créent une répulsion entre deux couches voisines (ex: couches à $y = 1/6, 1/3$). Ceci explique l'aspect des cristaux en aiguilles qui se développent selon l'axe \vec{c} .

La figure 13 donne une vue en perspective de la maille (les interactions N-F ne sont pas représentées pour des raisons de clarté).



Figure 13a: Vue en perspective de la maille, montrant des interactions N—H—F (ou K—F).

Ces deux structures sont donc isostructurales. Ce résultat est attendu, vu les valeurs voisines des rayons ioniques des cations K^+ et $(NH_4)^+$.

Nous pouvons conclure que la substitution de $(NH_4)^+$ par K^+ n'influence pas l'aspect général de la structure, néanmoins, nous constatons de légères différences au niveau des paramètres cristallins, qui sont dues à la différence des rayons ioniques et probablement à la présence de liaison hydrogène dans $(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$.

Relation entre $(NH_4)Sn_2F_5$ et $(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$:

La structure de $(NH_4)Sn_2F_5$ ^[40] ne laisse pas apparaître de relation évidente avec $(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$. Il est cependant possible d'établir un rapprochement entre les deux structures. La figure 14, qui correspond aux mailles élémentaires met en évidence l'analogie structurale des deux composés. Il faut souligner que la répartition des cations et des anions dans $(NH_4)Sn_2F_5$ implique le doublement du paramètre dans la direction de l'empilement (axe \vec{c}). Le tableau 7 répertorie les caractéristiques cristallographiques des deux composés.

Tableau 7 : Comparaison des mailles cristallines de $(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$ et $(NH_4)Sn_2F_5$

$(NH_4)_3Sn_5Cl_3F_{10}$	$(NH_4)_3Sn_6F_{15}$ 3 $(NH_4)Sn_2F_5$
$a = 4.4080(3)\text{Å}$	$a = b_m/3 = 4.2507\text{Å}$
$b = 19.7969(9)\text{Å}$	$b = 2c_m = 20.9840\text{Å}$
$c = 21.0394(12)\text{Å}$	$c = 3a_m \cos 13.5^\circ = 21.5883\text{Å}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 103.5^\circ$
$V = 1835.9(2)\text{Å}^3$	$V = 1925.605\text{Å}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$
$V_Z = 458.999\text{Å}^3$	$V_Z = 481.401\text{Å}^3$
Orthorhombique	Monoclinique

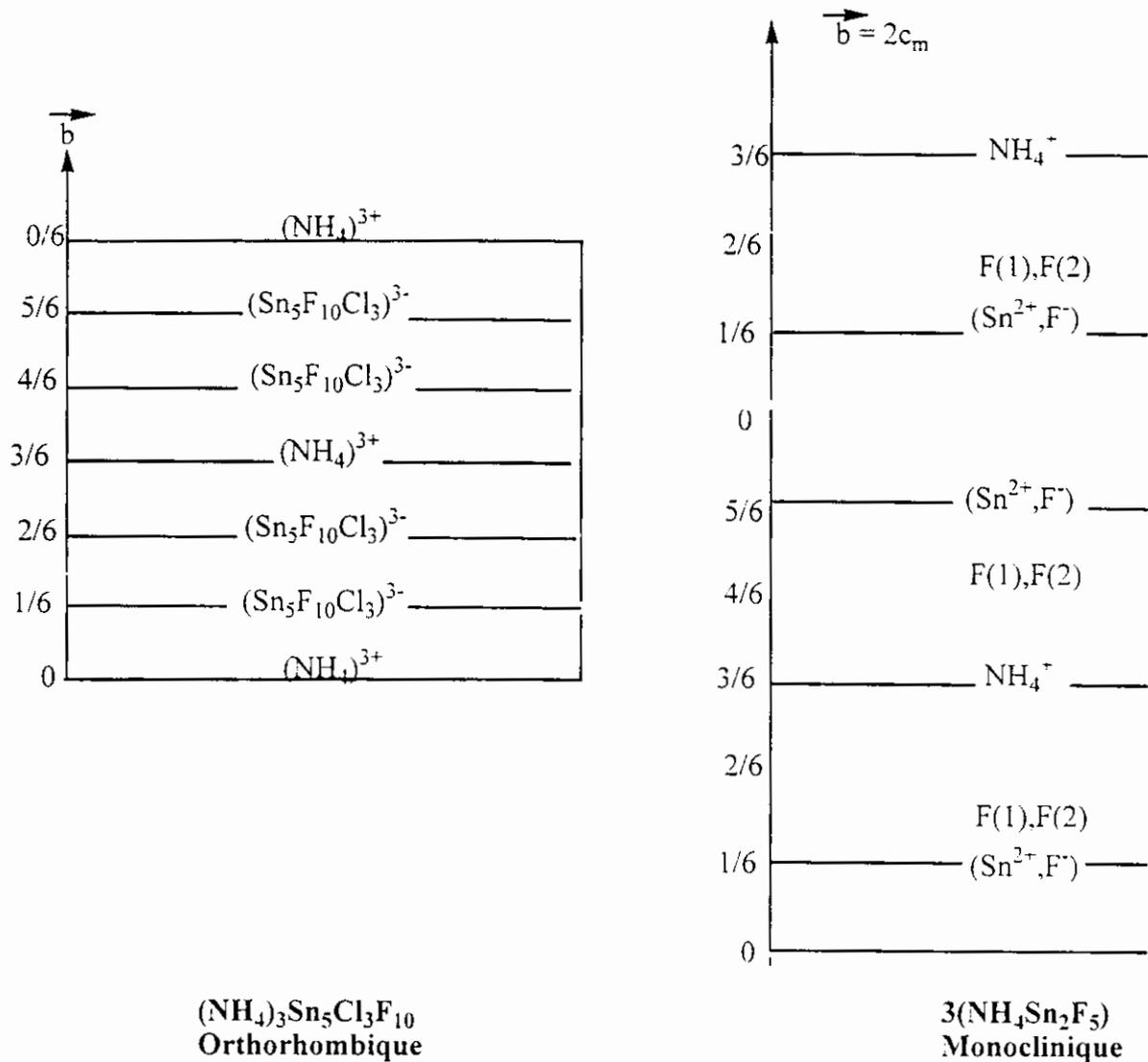


Figure 14 : Comparaison des mailles élémentaires de $3(\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5)$ et de $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$

Il est donc clair que $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ est une superstructure de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ (figure B).

VII- CONCLUSION:

Dans les complexes $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$, l'unité de base est: $M_2Sn_3Cl_2F_6$.

L'étude de la structure met en évidence deux types différent d'atome d'étain:

- Sn(1) avec une géométrie pseudo octaédrique ($SnCl_2F_3E$).
- Sn(2) et Sn(3) possèdent la forme (SnF_4E) à géométrie bipyramidale trigonale. En considérant les interactions à plus longue distance avec les atomes de chlore, l'environnement devient ($SnCl_2F_4E$). Les distances Sn-F et Sn-Cl et les angles correspondants sont en bon accord avec la littérature.

Les entité ($SnCl_2F_3E$) s'enchaînent le long de l'axe \vec{a} du cristal par l'intermédiaire de l'atome du fluor ponteur F(6). Les cycles (Sn_2F_4) forment des files parallèles à l'axe \vec{a} . Alors que l'atome Cl(1) est isolé. L'atome Cl(2) définit une liaison avec Sn(1) et participe à son environnement immédiat.

Les ions ammonium N(1) et N(2), possèdent une coordinence 8.

La structure est faite de couches formées de doubles chaînes $[(Sn_2F_4)^0(SnF_2Cl_2)^2-(Sn_2F_4)^0Cl]^{3n-n}$ "cimentées" par des ions ammonium. Ces couches s'empilent ménageant des espaces qu'occupent les paires libres stéréoactives des atomes d'étain.

Nous venons de mettre en évidence, pour la première fois, un complexe pentastanneux qui contient de l'ammonium et du chlore.

Des comparaisons avec d'autres structures, nous ont montrées des corrélations inattendues.

**ETUDE DE LA STRUCTURE
DE
NH₄SnCl₂F**

Structure cristalline du dichlorofluorostannate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$.

I- INTRODUCTION:

Le seul composé de la forme MSnX_3 que nous avons obtenu dans les systèmes SnF_2/MCl [$\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Cs}, \text{Rb}$] est le complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$. Très peu d'études ont été effectuées sur les composés de type MSnX_3 [$\text{M} = \text{NH}_4$ ou métal alcalin; $\text{X} = \text{halogène}$]. Les iodofluorures de l'étain et du métal M [$\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$] ou d'ammonium ont été signalés⁴¹ mais seules les structures de NH_4SnF_3 ^{42,43,44}, de NH_4SnCl_3 ⁴⁵ et CsSnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ et Br)⁴⁶ ont été résolues. En 1981, Granier et Al ont pu isoler les composés CsSnCl_2F et CsSnClF_2 ⁴⁷, mais aucune étude cristallographique n'a été rapportée.

II- PARTIE EXPERIMENTALE :

Le composé $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ a été obtenu lors de nos investigations dans le système $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$. Ces recherches ont été menées dans le but de trouver d'autres phases encore inconnues dans ce système. Des préparations similaires ont été réalisées par Dénès et Tam¹², mais cette phase n'a pas été mentionnée.

La synthèse a été réalisée par évaporation lente d'un mélange d'une solution de difluorure d'étain(II) SnF_2 et de chlorure de potassium KCl dans les proportions $\text{KCl}:\text{SnF}_2 = 1:2$. La solution obtenue était acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique HF à 48%, pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. La réaction a eu lieu en présence de quelques grumeaux d'étain métallique afin de diminuer l'oxydation de l'étain(II) en étain(IV).

Les données relatives à la maille cristalline sont résumées dans le tableau 1. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, par interprétation d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de déterminer les positions de l'atome d'étain. Les positions des autres atomes (fluor, azote) ont été déterminés à l'aide de synthèses différence de

⁴¹- J. D. Donaldson, J. Silver, J. Solid State Chem., 18, 117 (1976).

⁴²- G. Bergerhoff and L. Goost, Acta Cryst., B29, 632 (1973).

⁴³- E. Acker, K. Recher and S. Hanssühl, J. Cryst. Growth, 35, 165 (1976).

⁴⁴- G. Bergerhoff and H. Namgung, Acta Cryst., B34, 699 (1978).

⁴⁵- M. Goldstein and G. C. Tok, J. Chem. Soc (A), 2303 (1971).

⁴⁶- J. Barret, S. R. A. Bird, J. D. Donaldson and J. Silver, J. Chem. Soc (A), 3105 (1971).

⁴⁷- G. Bergerhoff, L. Goost and E. Schultze-Rhnhof, Acta Cryst., B24, 803 (1968).

Fourier tridimensionnelles. L'indice résiduel converge vers $R = 0.052$ pour l'affinement utilisant des facteurs de température isotropes. A ce stade de l'affinement, les positions des atomes d'hydrogène ont été obtenues grâce à des séries de Fourier différence tridimensionnelles. La valeur finale $R = 0.023$ étant obtenue en utilisant des facteurs de température anisotropes. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par " International Tables for X-Ray Crystallography"⁴⁸.

Tableau I: Données cristallographiques du composé $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$.

Formule	$\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$
Masse Molaire	222.63
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	9.16291(2)
b (Å)	7.3870(2)
c (Å)	9.0071(1)
β (°)	114.708(1)
V(Å³)	553.8(1)
Z	4
Dcalc (g/cm³)	2.718
Dimensions du cristal (mm)	0.18 x 0.12 x 0.40
Groupe d'espace, N°	P2 ₁ /c, 14
F₀₀₀	416
Facteur d'absorption, μ (cm⁻¹)	54.791
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoK α , 0.71073
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	0.79–0.68tg θ
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1838
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1242
Nombre de paramètres	46
R	0.023
Rw	0.029
G. O. F. (Estimée de la variance)	0.924
Schéma de pondération	1

⁴⁸- International tables for Xray cristallography, Reidel publishing company (1985)

III- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE :

Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique isotropes.

Tableau 2: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn	-0.36003(3)	0.23879(3)	0.46950(3)	2.159(4)
Cl1	-0.2948(1)	0.0025(1)	0.7004(1)	2.55(?)
Cl2	-0.2770(1)	0.0072(1)	0.3121(1)	2.98(2)
F	-0.1165(2)	0.3164(3)	0.5789(2)	2.45(4)
N	0.0712(3)	0.2028(4)	0.8994(4)	2.51(6)
H1	0.1435*	0.2432*	0.4414*	4*
H2	0.0197*	0.2373*	0.7941*	4*
H3	0.1133*	0.0871*	0.9114*	4*
H4	0.0103*	0.2155*	0.9316*	4*

*: Valeurs non affinées.

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans NH₄SnCl₂F

Environnement de l'étain:

$$\text{Sn} - \text{Cl}(1) = 2.586(1)$$

$$\text{Sn} - \text{Cl}(2) = 2.533(1)$$

$$\text{Sn} - \text{F} = 2.107(2)$$

$$\text{Sn} \dots \text{Cl}'(1) = 3.331(1)$$

$$\text{Sn} \dots \text{Cl}''(1) = 3.388(1)$$

$$\text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 3.415(1)$$

$$\text{Cl}(1) - \text{Sn} - \text{Cl}(2) = 88.38(3)$$

$$\text{Cl}(1) - \text{Sn} - \text{F} = 87.93(6)$$

$$\text{Cl}(2) - \text{Sn} - \text{F} = 86.47(6)$$

$$\text{Cl}(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(1) = 157.05(3)$$

$$\text{Cl}(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}''(1) = 82.32(2)$$

$$\text{Cl}(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 75.80(2)$$

$$\text{Cl}''(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(1) = 113.05(2)$$

$$\text{Cl}''(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 80.44(3)$$

$$\text{Cl}''(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 120.70(3)$$

$$\text{Cl}''(1) - \text{Sn} \dots \text{F} = 163.85(6)$$

$$\text{Cl}'(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}(2) = 78.06(3)$$

$$\text{Cl}'(1) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 107.61(2)$$

$$\text{Cl}'(1) - \text{Sn} \dots \text{F} = 72.99(6)$$

$$\text{Cl}(2) - \text{Sn} \dots \text{Cl}'(2) = 150.62(2)$$

$$\text{Cl}'(2) - \text{Sn} \dots \text{F} = 68.63(6)$$

Environnement de l'atome de fluor:

F...N = 2.800(3)	Sn - F - N = 118.3(1)
F...N' = 2.814(4)	Sn - F - N' = 113.3(1)
F...N'' = 2.814(4)	Sn - F - N'' = 119.97(9)
F...H(2) = 1.906(2)	N - F - N' = 102.6(1)
F...H(3) = 2.002(2)	N - F - N'' = 108.5(1)
F...H(4) = 2.110(2)	N' - F - N'' = 89.1(1)
	F - N - F = 110.0(1)
	F - N - F = 118.3(1)
	F - N - F = 90.9(1)
	Sn - F - H(2) = 120.5(1)
	Sn - F - H(3) = 106.57(9)
	Sn - F - H(4) = 115.43(8)

Environnement de l'ion ammonium:

N - H(1) = 0.730(3)	F - N - H(1) = 111.7(3)
N - H(2) = 0.901(3)	F - N - H(2) = 116.2(2)
N - H(3) = 0.925(3)	F - N - H(3) = 116.2(2)
N - H(4) = 0.735(4)	F - N - H(4) = 102.2(3)
	H(1) - N - H(2) = 110.8(4)
	H(1) - N - H(3) = 101.5(3)
	H(1) - N - H(4) = 113.6(4)
	H(2) - N - H(3) = 113.3(3)
	H(2) - N - H(4) = 103.3(3)
	H(3) - N - H(4) = 114.8(4)

La structure est basée sur l'unité asymétrique $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ (figure 1).

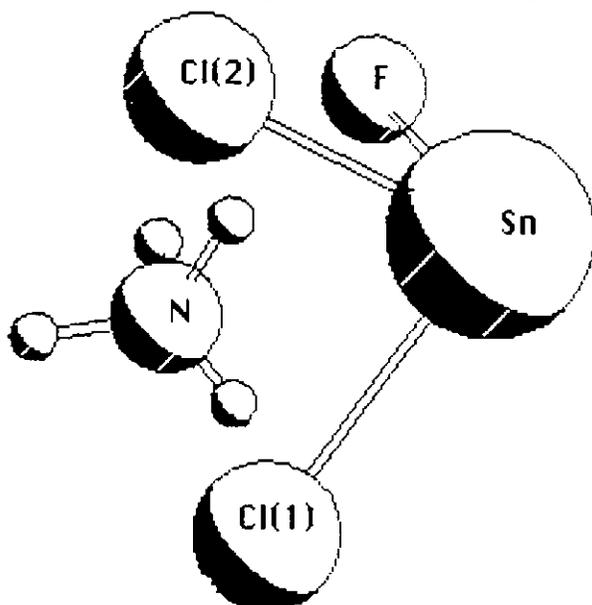
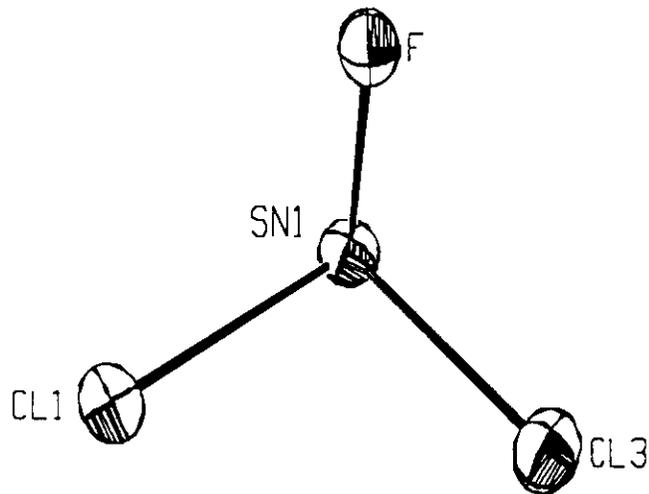
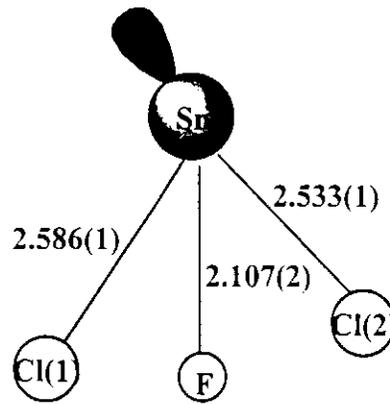


Figure 1 : PLUTO^[49] de l'unité asymétrique du complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$

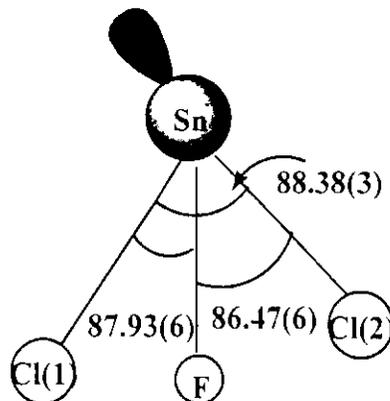
- Environnement de l'atome d'étain:

L'atome d'étain est entouré par deux atomes de chlore à des distances de 2.533(1) et 2.586(1)Å et à un atome de fluor à 2.107(2)Å. Les angles Cl-Sn-F et Cl-Sn-Cl sont de 87.93(6), 86.47(6) et 88.38(3)°. Cette disposition suggère que la paire libre E de l'étain est stéréoactive et occupe le sommet d'une pyramide à base triangulaire (type SnX_3E) (figures 2a et 2b).

⁴⁹- W. D. S. Motherwell et W. Clrgg (1978) PLUTO. Program for plotting molecular and crystal structures Univ. of Cambridge, England.



(a)



(b)

Figure 2: Environnement de l'étain dans $[\text{SnCl}_2\text{FE}]^-$
 (a)- Longueurs de liaisons(Å); (b)- angles de liaisons(°)

La différence entre les deux longueurs de liaison Sn-Cl (0.053Å) est significativement large, (environ 2% de la longueur de liaison environ cinquante fois la déviation standard; ceci s'explique par le fait que le doublet E de l'étain est incliné du côté de Cl(1).

A plus longue distance, l'atome d'étain interagit avec d'autres atomes de chlore appartenant à des pyramides $[\text{SnCl}_2\text{FE}]^-$ voisines (figure 3).

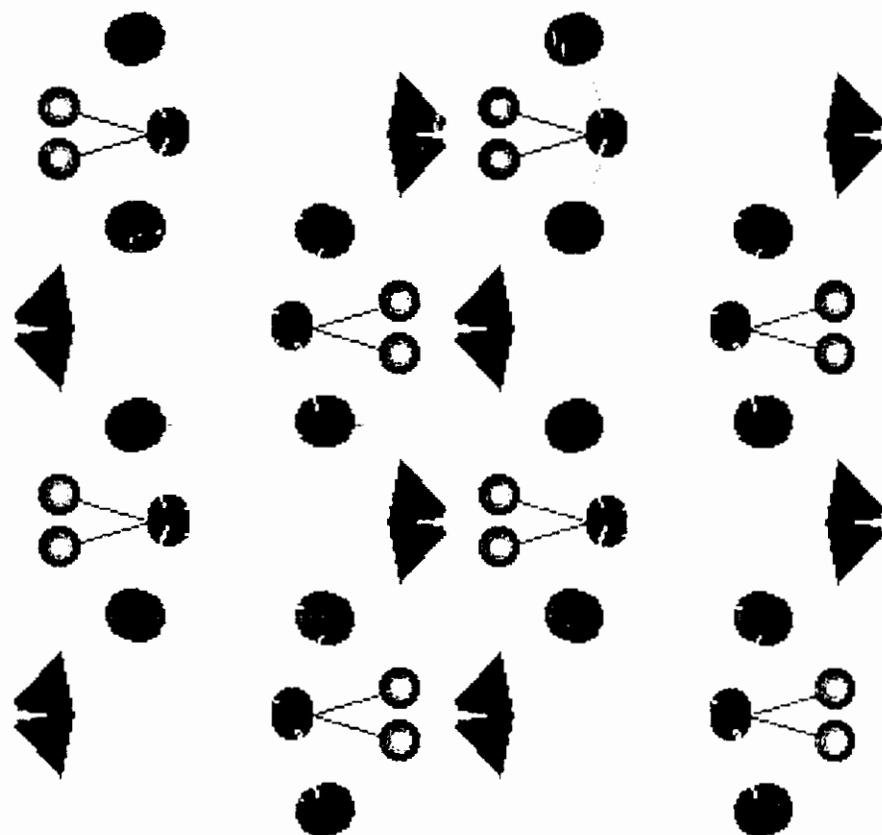
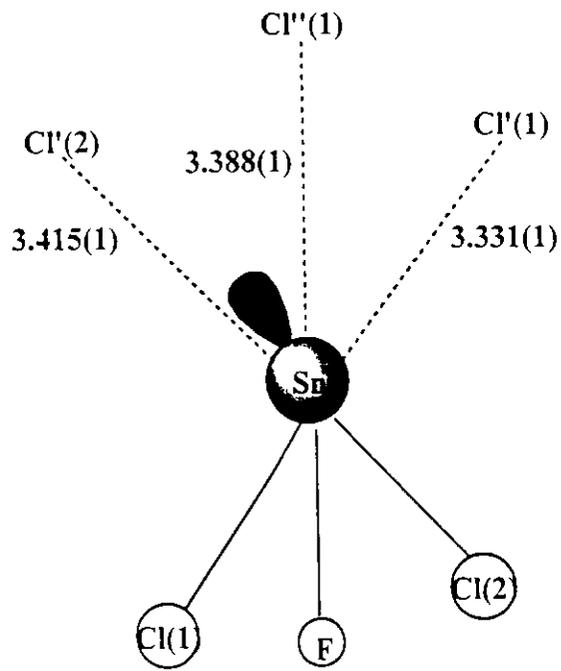
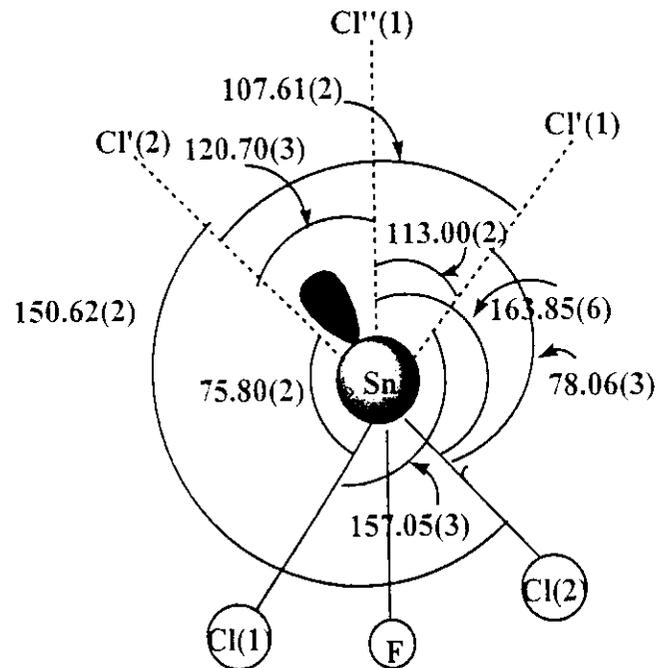


Figure 3 : Projection de la structure montrant les interactions Sn...Cl sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} \end{pmatrix}$

En effet trois autres atomes de chlore à des distances variant de 3.331(1) à 3.415(1)Å, complètent l'environnement de l'étain (figures 4a et 4b).



(a)



(b)

Figure 4 : (a)- Interactions Sn....Cl;(b)- Quelques angles de liaisons

La moyenne des longueurs de liaison Sn-Cl de 2.51Å est comparable à celles trouvées dans CsSnCl₃^[50] (2.50 et 2.55Å), mais légèrement plus courtes que celles de K₂SnCl₄.H₂O^[51] et (NH₄)₂SnCl₄.H₂O (2.54, 2.54 et 2.63Å), contenant toutes des ions complexes [SnCl₃⁻].

Dans SnCl₂ anhydre^[52,53], l'atome d'étain forme une pyramide trigonale avec trois atomes de chlore à 2.67, 2.78 et 2.78Å. Trois autres atomes de chlore à 3.06, 3.18 et 3.28Å complètent l'environnement octaédrique déformé de l'étain. Ce qui montre que la liaison Sn-Cl est moins ionique dans NH₄SnCl₂F que dans SnCl₂ anhydre. La forte ionicité des liaisons Sn-Cl dans SnCl₂ anhydre et la quasi-absence de stéréoactivité de la paire libre de l'étain est montré par spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn, qui donne un pic unique à 4.07 mm/s alors que lorsque la paire est stéréoactive, un doublet est obtenu avec $\delta \approx 2.0-3.5$ mm/s et $\Delta \approx 1-1.7$ mm/s.

La comparaison de ces distances met en évidence la stéréoactivité de la paire libre dans notre complexe. En effet dans SnCl₂ anhydre la paire E n'est pas stéréoactive et les liaisons Sn-Cl sont plus longues que dans NH₄SnCl₂F. Inversement, les interactions Sn...Cl sont plus longues dans notre complexe car la stéréoactivité du doublet E les repoussent plus loin.

Les angles de liaisons de la pyramide trigonale sont plus faibles que les valeurs du tétraèdre régulier requises pour la configuration hybridée sp³ rencontrée dans beaucoup de composés de l'étain. La coordination trois à géométrie pyramidale de l'étain peut être expliquée par la forte répulsion entre la paire libre de l'atome d'étain et les liaisons formées.

NH₄SnCl₂F présente une structure en couches parallèles au plan (b, \vec{c}) . La projection d'une partie du réseau sur les plans (\vec{a}, \vec{c}) et (b, \vec{c}) est représentée en figures 5 et 6 respectivement. La figure 5 montre une succession de couches anioniques (SnCl₂F⁻) parallèles au plan (b, \vec{c}) à $x = 1/3$ et $2/3$. Les paires libres de l'étain se trouvent alternativement vers le haut et vers le bas traduisant une meilleure répartition des charges négatives et minimisent les répulsions entre doublets libres et anions.

⁵⁰ - J. Barret, S. R. A. Bird, J. D. Donaldson and J. Silver, J. Chem. Soc., (A), 3105 (1971).

⁵¹ - M. Falk, C. H. Huang and O. Knop, Can.J.Chem., 52, 2380 (1974).

⁵² - J. M. Van Den Berg, Acta.Cryst., 14, 1002 (1961).

⁵³ - H. Kiriyama, K. Kitahama, O. Nakamura and R. Kiriyama, Bul. of Chem. Soc. Jap, Vol. 46, 1389-1395 (1973).

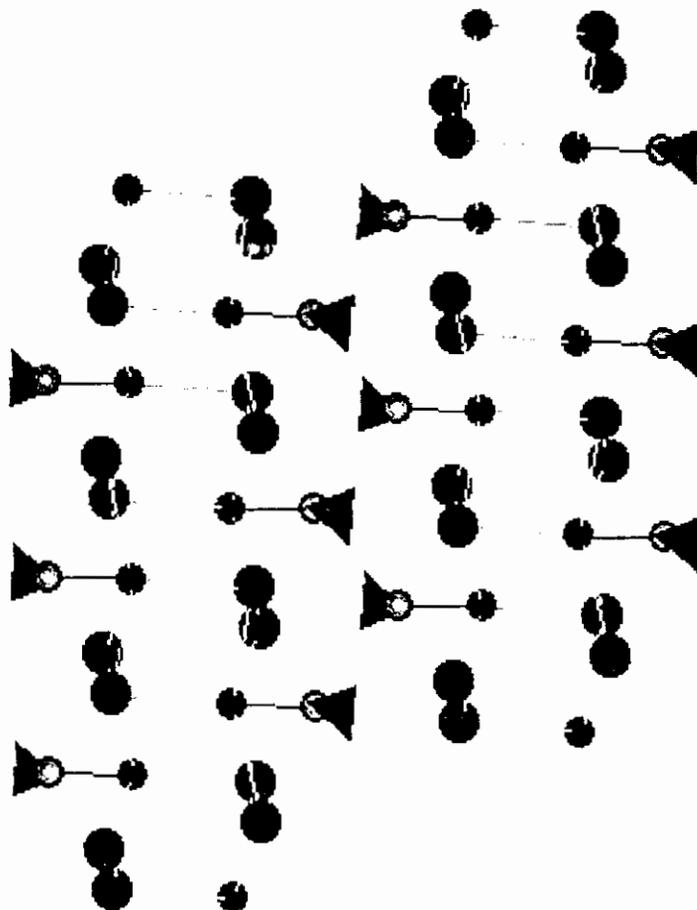


Figure 5 : Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

La figure 6 représente la partie de la structure située entre la cote $x = 0$ et $x = 1/2$, c'est à dire la couche anionique $[\text{SnCl}_2\text{F}]^-$ située à $x = 1/3$ plus les ions ammonium à $x = 0$.

Nous devinons sur cette figure l'orientation des paires libres vers le haut (aux sommets des pyramides dont la base est vers le bas).

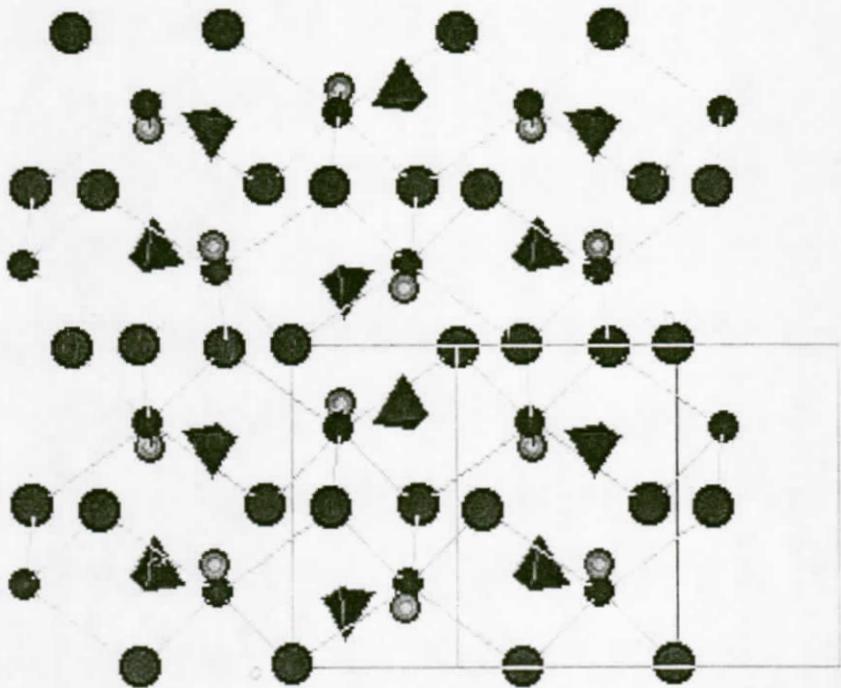


Figure 6 : Projection sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) de la partie de la structure comprise entre les côtes $x = 0$ et $1/3$

Les entités $[\text{SnCl}_2\text{F}]^-$ sont liées entre elles par des interactions $\text{Sn}\dots\text{Cl}$ donnant des files $[\text{SnCl}_2\text{F}]_n^-$ parallèles à l'axe c à $x = 1/3$.

Les chaînes $[\text{SnCl}_2\text{F}]^-$ forment des doubles couches parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) . Chaque double couche renferme un plan cationique $(\text{NH}_4)^+$ (figure 5).

La projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) visualise cette jonction qui se fait au moyen de liaisons hydrogènes $\text{N}\text{-H}\dots\text{F}$. En effet chaque fluor forme des liaisons hydrogène avec trois $(\text{NH}_4)^+$, deux d'entre elles sont dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , la troisième est dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) (figure 7).

La figure 9 représente une vue en perspective de la structure et met en évidence la succession des "sandwich" parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) . Ces derniers sont séparés par des plans de paires libres et maintenus entre eux par des interactions Sn...Cl (Sn et Cl appartiennent à des couches anioniques adjacentes).

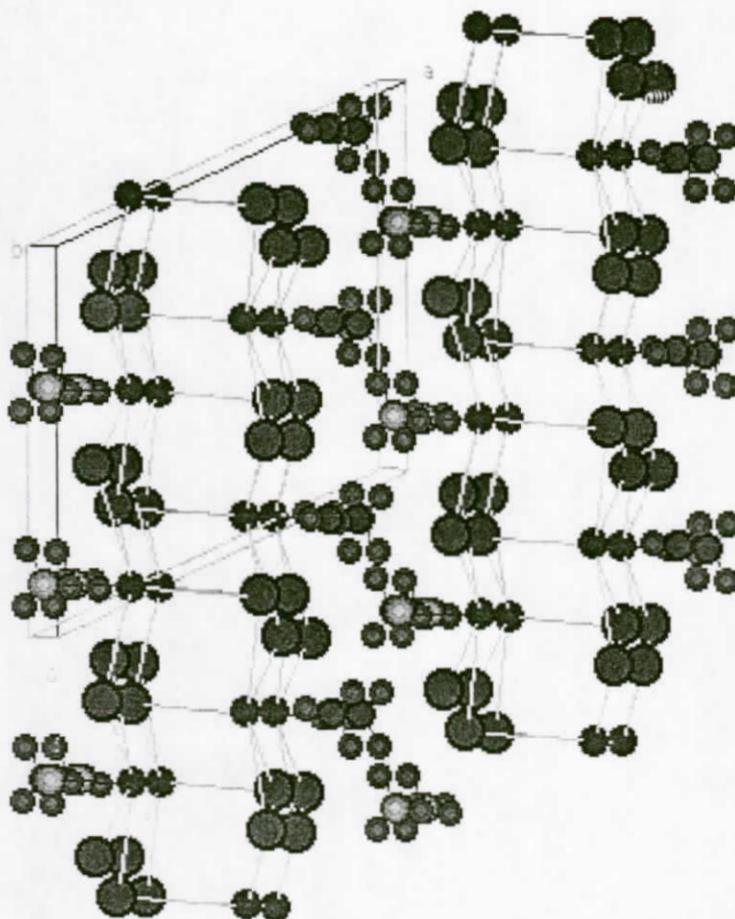


Figure 9 : Vue en perspective du réseau.

Les distances F...N s'échelonnent entre 2.800(3) et 2.879(4)Å et sont comparable à celles des complexes $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ et $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$.

La comparaison entre les angles Sn-F...N [variant entre 113.3(1) et 119(9)°] et les angles Sn-F...H (variant de 106.57(9) et 120.5(1)°), a permis de déduire les angles F...H-N qui sont de 172.2, 174.54 et 176.75° pour N, N' et N'' respectivement, affirmant que les liaisons entre F, H et N sont pratiquement linéaires.

Les angles N-F-N (de 89.1(1) à 108.5(1)°) et F-N-F (de 90.9 à 112.1(1)°) sont caractéristiques d'une coordinence tétraédrique déformée.

IV- RELATION STRUCTURALE:

Le complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ est isostructural avec le composé $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[54]. Les paramètres cristallins sont très proches et le groupe d'espace est le même (Tableau 4), au point que nous avons douté que nous avions un cristal de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et non $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$.

Tableau 4:

	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [P.C]	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53]	$\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ [C.T]
a(Å)	9.3101(6)	9.313(2)	9.16291(2)
b(Å)	7.2473(4)	7.250(1)	7.3870(2)
c(Å)	8.9570(1)	8.970(1)	9.0071(1)
β (°)	114.9564(5)	114.917(1)	114.7081(3)
V(Å ³)	548.1(1)	549.275(1)	553.8(1)
Z	4	4	4
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
dcal	2.734	2.707	2.718
R	0.031	0.040	0.0229
R ω			

[P.C] : Produit commercial.

[C.T] : Ce travail.

Afin de lever l'ambiguïté, nous avons alors réalisé les vérifications suivantes:

1-Redétermination des paramètres de la maille de $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$, puis réenregistrement et redétermination de la structure.

2-Détermination des paramètres de la maille de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (produit commercial: MERCK), enregistrement et détermination de la structure.

3-Résolution structurale avec le CAD4.DAT du cristal $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ mais en lui donnant la formule $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4-Détermination de la structure avec le CAD4.DAT du cristal $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec la formule $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$.

⁵⁴- P. G. Harrison, B. J. Haylet and T. J. King. *Inorganica Chimica Acta*, 75 (1983).265-270.

Les étapes (1) et (2) confirment les paramètres des mailles respectives de $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ et $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ du tableau IX, qui bien que voisins, sont nettement différents, ceux de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont entrés bon accord avec la littérature.

L'étape (2) donne les distances et angles de liaisons (tableau X), et qui montrent une nette différence au niveau des distances Sn-Cl et surtout des distances Sn-F et Sn-O entre les deux composés.

Dans l'étape (3), nous trouvons une distances Sn-O(1) = 2.10Å, ce qui prouve qu'il y a un atome de fluor à la place de la molécule d'eau puisque Sn-O = 2.325Å dans $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'étape (4), révélant une distance Sn-F = 2.32Å, prouve la présence d'un atome d'oxygène à la place du fluor.

La comparaison des distances et angles de liaisons présentent des différences, mais restent comparables.

Ces deux structures prêtent à confusion, d'autant plus que la somme des électrons de l'ensemble (NH_4^+ , F^-) est égale à celles des deux molécules d'eau, c'est à dire 20 électrons.

La littérature ne rapporte aucune structure du type MSnCl_2F , néanmoins A. M. Lavassani et al.⁵⁵ ont obtenu lors de la préparation et de la caractérisation par rayons X, des fluorures doubles MSnF_3 (M = K, Rb, Cs et NH_4) et les composés CsSnCl_2F et CsSnF_2Cl , mais ne donnent aucune indication sur les paramètres cristallins de ces derniers. Nous avons prouvé que l'ion mixte SnCl_2F^- existe dans un solide et il semble donc évident que les ions du type SnClF_2^- et SnFCl_2^- existent aussi.

Il est aussi intéressant de comparer la structure du complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ avec d'autres composés de type NH_4SnX_3 qui présentent également la géométrie pyramidale trigonale pour l'anion $[\text{SnX}_3]^-$.

Le composé NH_4SnF_3 , par exemple a été rapporté une première fois par Donaldson et O'Donoghue^[56]. En 1973, V. G. Bergerhoff^[41] a résolu sa structure dans le système monoclinique, puis elle a été affinée dans le groupe d'espace

R-3 du système rhomboédrique par le même auteur^[43] en 1978. Les distances et les angles de liaisons sont résumés dans le tableau 5. L'atome d'étain est entouré par trois atomes de fluor qui forment la base triangulaire de la pyramide. La paire libre E est localisée au sommet de la pyramide trigonale.

⁵⁵- A. L. Lavassani, L. Cot, C. Geneys, et C. Avinens, C. R. Acad. SC. Paris, Série C, T.280, 1211-1214 (1975)

⁵⁶- J. D. Donaldson and J. D. O'Donoghue, J. Chem. Soc. S., 271-275 (1964).

Contrairement au complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$, le composé NH_4SnF_3 présente les trois liaisons Sn-F égales à 2.08\AA , ce qui sous entend que la paire libre est à égale distance des trois atomes de fluor (même angle F-Sn-F).

A plus longue distance, l'atome d'étain interagit avec trois autres atomes de fluor ($\text{Sn}\dots\text{F} = 3 \times 2.87\text{\AA}$), de la même manière que $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$. La jonction entre les entités anioniques et cationique se fait au moyen de liaisons hydrogène

($\text{F}\dots\text{H-N} = 3 \times 2.75\text{\AA}$ et $3 \times 3.00\text{\AA}$), c'est à dire que chaque ion $(\text{NH}_4)^+$ est entouré par six atomes de fluor. Cependant dans $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$, cet même ion n'est entouré que par trois atomes de fluor.

Tableau 5:

Distance(\AA),Angle($^\circ$)	$\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ [C.T]	$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [53]	NH_4SnF_3 [43]
Sn-Cl(1)	2.586(1)	2.562(2)	2.08
Sn-Cl(2)	2.533(1)	2.500(2)	2.08
Sn-F (ou Sn-O)	2.107(2)	2.325(5)	2.08
M-F (ou O-O)	2.800(3)	2.794(7)	2.75, 3.00
	2.814(4)	2.800(9)	2.75, 3.00
	2.814(4)	2.736(6)	2.75, 3.00
Cl(1)- Sn-Cl(2)	88.38(3)	87.85(8)	82.39
Cl(1)- Sn -F (ou O)	87.93(6)	86.86(13)	82.39
Cl(2)- Sn -F (ou O)	86.47(6)	84.96(14)	82.39
Sn -F-M (ou Sn -O-O)	118.3(1)	117.56(25)	86.0, 86.5
	113.3(1)	112.84(20)	96.3, 98.7
	119.97	117.95(20)	114.9, 142.5
M-F-M (ou O-O-O)	102.6(1)	109.80(23)	95.2
	108.5(1)	104.98(20)	67.5
	89.1(1)	89.57(23)	154.9
F-M-F (ou O-O-O)	110.0(1)	112.89(23)	54.2, 84.8
	118.3(1)	111.17(22)	103.6, 108.3
	90.9(1)	90.43(23)	139.0

Nous pouvons envisager le passage de NH_4SnF_3 à $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$ par la substitution de deux atomes de fluor par deux atomes de chlore, ce

changement ne modifie pas l'aspect global, la coordination d'étain qui reste du type (SnX_3E) à courte distance et (SnX_6E) à longue distance. Nous observons, cependant une inclinaison de la paire libre qui influe sur les longueurs relatives des liaisons Sn-Cl et des interactions Sn...Cl de même que sur les angles de liaisons.

V- CONCLUSION:

L'étude du système $\text{NH}_4\text{Cl-SnF}_2$, nous a permis d'isoler le complexe $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$. Nous venons de synthétiser pour la première fois un composé du type MSnCl_2F et nous apportons ici, la preuve que l'ion SnCl_2F^- peut exister sous la forme solide. La détermination de la structure a mis en évidence la superposition des doubles couches $(\text{SnCl}_2\text{F}^-)$ emprisonnant une couche d'ions ammonium. La comparaison avec les composés du type NH_4SnX_3 ($\text{X} = \text{F}$ ou F et Cl), nous a permis de comprendre l'influence de la substitution d'un atome X sur la géométrie de l'atome d'étain et sur la structure.

L'isotypie avec le complexe $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ est intéressante à plus d'un titre. En effet la similitude de l'entité $2\text{H}_2\text{O}$ avec NH_4F du point de vue densité électronique d'une part et les paramètres cristallins très proches d'autre part prête à confusion.

Vue les similitudes entre ces deux composés et vue les nombreuses études dont a fait l'objet $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par l'importance de ses propriétés diélectriques et de conducteur protonique, il serait intéressant de se pencher sur les propriétés de notre complexe ainsi que sur ceux de NH_4SnF_3 .

**STRUCTURE CRISTALLINE
DU
DICHLOROFLUOROSTANNATE
D'AMMONIUM
(NH₄)Sn₂ClF₄.**

Structure cristalline du dichlorofluorostannate d'ammonium, $(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{ClF}_4$.

I- INTRODUCTION

Les halogénures ternaires de formule AB_2X_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{In}, \text{Tl}, \text{NH}_4$; $\text{B} = \text{Sr}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont fait pendant longtemps l'objet de nombreuses recherches.

En 1937, Powell et Tasker^[57] ont rapporté la structure de $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ qui a été préparée en solution aqueuse.

En 1968, Jansen^[58] a découvert des séries complètes de composés cristallisant tous dans le système orthorhombique. Ces séries ont été synthétisées par voie solide. Ce n'est qu'en 1976 que Keller^[59] et une année plus tard Ras et al.^[60] ont élucidé la structure de l'un des composés des séries "orthorhombique", il s'agit du complexe $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ qui cristallise dans le système monoclinique avec un angle presque droit ($\beta = 90.1^\circ$), d'où la confusion antérieure du système cristallin. Dans les années 1980, Beek et al.^[61, 62, 63] ont étudié systématiquement plusieurs séries de composés contenant des cations à structure électronique ns^2 avec des paires libres inertes et (ou) stéréoactives en position A et/ou B (pour les deux ou pour l'un d'entre eux). Ces études ont montré que tous les composés AB_2X_5 de cette famille peuvent être classés soit dans le type $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ (monoclinique), soit dans le type $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ (quadratique) en se basant sur le rapport des tailles A/X ou B/X .

En 1995, Zhang et Lutz^[64] ont pu isoler le complexe orthorhombique NaSn_2Cl_5 , en étudiant le système $\text{NaCl}-\text{SnCl}_2$. Dans les séries AB_2X_5 ($\text{B} = \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{F}$), les structures des complexes suivants ont été rapportées: $\text{N}_2\text{H}_5\text{Sn}_2\text{F}_5$ ^[65], TiSn_2F_5 ^[66,67], $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ ^[12], KSn_2F_5 ^[13,14] et NaSn_2F_5 ^[15] Aucun composé de la forme AB_2X_5 ($\text{B} = \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{F}$ et Cl) n'a été rapporté jusqu'à maintenant.

⁵⁷- H. M. Powell and H. S. Tasker, *J.Chem.Soc.*, 119(1937).

⁵⁸- P. W. J. Jansen, *Rec.Trav.Chim.Pays Bas* 87, 1021(1968).

⁵⁹- H. L. Keller, *Z.Naturforsch.B31*, 885(1976).

⁶⁰- F. G. Ras, D. J. W. Ijds, and G. C. Verschoor, *Acta.Cryst.Sect.B33*, 259(1977).

⁶¹- H. P. Beek, G. Clicqué and H. Nau, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 536, 35(1986).

⁶²- H. P. Beek and H. Nau, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 536, 45(1986).

⁶³- H. P. Beek and H. Nau, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 554, 43(1987).

⁶⁴- Z. Zhang and H. D. Lutz, *J.Solid.State.Chem.*, 115,158-164(1995).

Les seuls complexes connus avant les études de Denes et Tam [12], et qui contiennent en même temps Sn, Cl, F sont $\text{Sn}_2\text{F}_3\text{Cl}$ [16] et SnClF [ref]

Denes, Tam et nous-mêmes avons récemment isolé et étudié les composés $\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$), $\text{NH}_4\text{SnCl}_2\text{F}$, Sn_4ClF_7 et $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$, dont les structures sont décrites dans ce mémoire.

Le composé $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_4\text{Cl}$ a été isolé des cristaux contenus dans le batch $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{SnF}_2 = 1/2$. Sa synthèse par voie humide est similaire aux composés étudiés.

Les cristaux de ce composé se présentent sous forme d'aiguilles fines blanches.

II- PARTIE EXPERIMENTALE

Le composé $(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ a été obtenu lors de nos investigations dans le système $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$. Ces recherches ont été menées dans le but de trouver d'autres phases encore inconnues dans ce système. Des préparations similaires ont été réalisées par G.Denes et K.Tam¹², mais cette phase n'a pas été mentionnée.

La synthèse a été réalisée par évaporation lente d'un mélange d'une solution de difluorure d'étain (II) SnF_2 et de chlorure de potassium KCl dans les proportions $\text{KCl}:\text{SnF}_2 = 1:2$. La solution obtenue est acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique HF à 48%, pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. La réaction a eu lieu en présence de quelques grumeaux d'étain métallique afin de diminuer l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV).

Les données relatives à la maille cristalline sont résumées dans le tableau 1. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, par interprétation d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de déterminer la position des atomes d'étain. La position des autres atomes (fluor, azote) ont été déterminés à l'aide de synthèses différence de Fourier tridimensionnelles.

⁶⁵- S. Vilminot, W. Granier, H. Wahabi et L. Cot, Revue de chimie Minérale.24, (1987) 362-367.

⁶⁶- S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, H. Wahabi et L.Cot, Revue de chimie Minérale.17, (1980) 3976-4036.

⁶⁷- S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, H. Wahabi et L.Cot, Revue de chimie Minérale.17, (1980) 3997-4403.

Tableau 1: Données cristallographiques du composé (NH₄)Sn₂ClF₄

Formule	(NH ₄)Sn ₂ ClF ₄
Masse Moléculaire	366.87
Système cristallin	Orthorhombique
a (Å)	15.3295(1)
b (Å)	4.3371(2)
c (Å)	20.5271(1)
V(Å³)	1364.8(3)
z	8
Dcalc (g/cm³)	3.571
Dimensions du cristal (mm)	0.30 x 0.20 x 0.40
Groupe d'espace, N°	Pnma, 62
F000	1312
Facteur d'absorption, μ (Cm⁻¹)	77.353
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα, 0.71073
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	0.73+0.50tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	2443
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	788
Nombre de paramètres	98
R(a)	0.041
Rw(b)	0.049
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.134
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et leurs écarts-type ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents. Les distances et angles de liaisons sont données dans le tableau 3.

Tableau 2: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn1	0.5211(1)	0.250	0.59299(8)	3.68(5)
Sn2	0.8107(1)	0.250	0.60408(8)	3.52(5)
Sn3	0.3104(1)	0.750	0.56312(8)	4.58(6)
Sn4	0.0144(1)	0.750	0.57727(7)	2.61(4)
C11	0.6672(5)	0.750	0.6351(3)	4.8(2)
C12	0.1671(4)	0.250	0.5514(3)	3.5(2)
F1	0.5099(8)	0.250	0.6907(5)	3.3(3)
F2	0.8191(8)	0.250	0.7022(6)	2.5(3)
F3	0.2739(8)	0.750	0.6566(6)	2.7(3)
F4	0.0607(8)	0.750	0.6697(6)	3.0(3)
F13	0.3726(9)	0.250	0.5896(6)	2.9(3)
F24	0.9651(9)	0.250	0.6034(6)	2.8(3)
F31	0.4599(9)	0.750	0.6033(6)	3.4(3)
F42	0.8784(8)	0.750	0.6188(5)	2.3(3)
N1	0.914(1)	0.750	0.7573(8)	2.7(4)
N2	0.666(1)	0.250	0.7805(8)	2.4(4)

L'unité asymétrique se compose de deux groupements formulaires $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ (figure 1). Chaque unité comporte un cycle (Sn_2F_4), un ion Cl^- et un ion ammonium (NH_4^+).

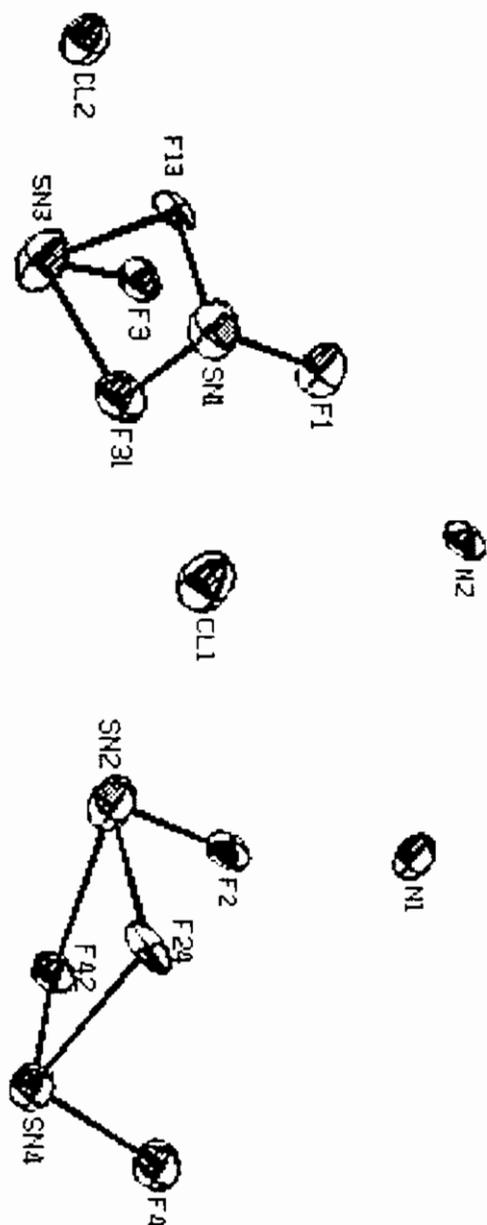


Figure 1: Ortep^[68] de l'unité asymétrique comprenant deux groupements formulaires $(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{ClF}_4$

68_ Johnson, C.K., ORTEP, Report ORNL-5183, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.

**Tableau.3: Distances interatomiques(Å) et angles de liaisons(°)
dans le composé (NH₄)Sn₂ClF₄**

Environnement de Sn(1):

2Sn(1)--Cl(1) = 3.235(5)	Cl(1)--Sn(1)--Cl(1) = 84.2(1)
Sn(1) - F(1) = 2.01(1)	2Cl(1)--Sn(1) - F(1) = 78.1(3)
Sn(1) - F(13) = 2.28(1)	2Cl(1)--Sn(1) - F(13) = 134.4(1)
2Sn(1) - F(31) = 2.372(5)	2Cl(1)--Sn(1) - F(31) = 149.6(3)
	2Cl(1)--Sn(1) - F(31) = 68.7(3)
	F(1)- Sn(1) - F(13) = 86.9(5)
	2F(1)- Sn(1) - F(31) = 83.0(3)
	2F(13)- Sn(1) - F(31) = 66.9(3)
	F(31)- Sn(1) - F(31) = 132.2(4)

Environnement de Sn(2):

2Sn(2)--Cl(1) = 3.154(5)	Cl(1)--Sn(2)--Cl(1) = 86.9(1)
Sn(2) - F(2) = 2.02(1)	2Cl(1)--Sn(2) - F(2) = 81.0(3)
Sn(2) - F(24) = 2.37(1)	2Cl(1)--Sn(2) - F(24) = 134.3(1)
2Sn(2) - F(42) = 2.423(5)	2Cl(1)--Sn(2) - F(42) = 70.0(3)
	2Cl(1)--Sn(2) - F(42) = 152.7(3)
	F(2)- Sn(2) - F(24) = 86.7(4)
	2F(2) - Sn(2) - F(42) = 81.3(3)
	2F(24)- Sn(2) - F(42) = 64.7(3)
	F(42)- Sn(2) - F(42) = 127.0(4)

Environnement de Sn(3):

2Sn(3)--Cl(2) = 3.097(4)	Cl(2)--Sn(3)--Cl(2) = 88.9(1)
Sn(3) - F(3) = 2.00(1)	2Cl(2)--Sn(3) - F(3) = 82.9(3)
2Sn(3) - F(13) = 2.430(6)	2Cl(2)--Sn(3) - F(13) = 157.0(3)
Sn(3) - F(31) = 2.44(1)	2Cl(2)--Sn(3) - F(31) = 134.0(1)
	2Cl(2)--Sn(3) - F(13) = 70.8(3)
	2F(3) - Sn(3) - F(13) = 84.0(3)
	F(3) - Sn(3) - F(31) = 86.5(5)
	2F(13)- Sn(3) - F(31) = 63.6(3)
	F(13)- Sn(3) - F(13) = 126.3(4)

Environnement de Sn(4):

$$2\text{Sn}(4)\text{--Cl}(2) = 3.235(4)$$

$$\text{Sn}(4)\text{--F}(4) = 2.03(1)$$

$$2\text{Sn}(4)\text{--F}(24) = 2.358(5)$$

$$\text{Sn}(4)\text{--F}(42) = 2.25(1)$$

$$\text{Cl}(2)\text{--Sn}(4)\text{--Cl}(2) = 84.2(1)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(4)\text{--F}(4) = 84.3(3)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(4)\text{--F}(24) = 69.7(3)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(4)\text{--F}(42) = 137.06(9)$$

$$2\text{Cl}(2)\text{--Sn}(4)\text{--F}(24) = 152.3(3)$$

$$2\text{F}(4)\text{--Sn}(4)\text{--F}(24) = 84.2(3)$$

$$\text{F}(4)\text{--Sn}(4)\text{--F}(42) = 88.3(5)$$

$$2\text{F}(24)\text{--Sn}(4)\text{--F}(42) = 67.5(3)$$

$$\text{F}(24)\text{--Sn}(4)\text{--F}(24) = 133.7(4)$$

Environnement de N(1):

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1) = 2.83(1)$$

$$2\text{F}(2)\text{--N}(1) = 2.85(1)$$

$$\text{F}(3)\text{--N}(1) = 2.78(2)$$

$$\text{F}(4)\text{--N}(1) = 2.88(2)$$

$$\text{F}(31)\text{--N}(1) = 2.95(2)$$

$$\text{F}(42)\text{--N}(1) = 2.90(2)$$

$$\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(1) = 100.2(6)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 178.8(7)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 80.3(3)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 99.3(5)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(4) = 80.3(5)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(31) = 60.6(4)$$

$$2\text{F}(1)\text{--N}(1)\text{--F}(42) = 118.0(4)$$

$$\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(2) = 99.2(6)$$

$$2\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(3) = 81.8(5)$$

$$2\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(4) = 98.7(5)$$

$$2\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(31) = 120.5(4)$$

$$2\text{F}(2)\text{--N}(1)\text{--F}(42) = 60.8(4)$$

$$\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(4) = 179.3(3)$$

$$\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(31) = 64.3(5)$$

$$\text{F}(3)\text{--N}(1)\text{--F}(42) = 118.5(7)$$

$$\text{F}(4)\text{--N}(1)\text{--F}(31) = 114.9(4)$$

$$\text{F}(4)\text{--N}(1)\text{--F}(42) = 62.2(5)$$

$$\text{F}(31)\text{--N}(1)\text{--F}(42) = 177.2(8)$$

Environnement de N(2):

Cl(1)--N(2) = 3.69(2)	Cl(1)--N(2)--Cl(1) = 72.0(3)
Cl(2)--N(2) = 3.45(2)	2Cl(1)--N(2)--Cl(2) = 144.0(2)
F(1)--N(2) = 3.02(2)	2Cl(1)--N(2)--F(1) = 60.7(3)
F(2)--N(2) = 2.85(2)	2Cl(1)--N(2)--F(2) = 62.5(4)
2F(3)--N(2) = 3.02(1)	2Cl(1)--N(2)--F(3) = 85.4(3)
2F(4)--N(2) = 2.89(1)	2Cl(1)--N(2)--F(3) = 139.9(6)
	2Cl(1)--N(2)--F(4) = 81.3(3)
	2Cl(1)--N(2)--F(4) = 137.0(6)
	Cl(2)--N(2)--F(1) = 128.0(6)
	Cl(2)--N(2)--F(2) = 124.0(6)
	2Cl(2)--N(2)--F(3) = 64.5(4)
	2Cl(2)--N(2)--F(4) = 69.5(4)
	F(1)--N(2)--F(2) = 108.0(6)
	2F(1)--N(2)--F(3) = 134.1(3)
	2F(1)--N(2)--F(4) = 77.0(5)
	2F(2)--N(2)--F(3) = 77.8(5)
	2F(2)--N(2)--F(4) = 131.3(3)
	F(3)--N(2)--F(3) = 91.8(5)
	2F(3)--N(2)--F(4) = 133.9(7)
	2F(3)--N(2)--F(4) = 67.4(3)
	F(4)--N(2)--F(4) = 97.3(6)

Environnement de l'atome d'étain:

Les quatre atomes d'étain ont le même environnement de fluor. Dans le cycle (Sn_2F_4), l'atome d'étain est lié à deux atomes de fluor ponteurs et un atome de fluor terminal. A l'échelle du réseau, chaque atome d'étain est entouré par quatre atomes de fluor, trois ponteurs et un terminal. Son environnement est du type SnF_4E donnant l'aspect d'une bipyramide pseudo-trigonale très déformée (model A de Brown). En effet les angles entre les différents atomes de fluor entourant chaque atome d'étain sont tous inférieurs à 90° , et particulièrement entre les atomes de fluor ponteurs ($\cong 60^\circ$). En considérant les interactions à plus longue distance, l'environnement de l'atome d'étain devient $\text{SnF}_4\text{Cl}_2\text{E}$ (figures 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2h).

Chaque étain ne forme qu'une liaison $\text{Sn} - \text{F} < (\text{R}\text{Sn}^{2+} + \text{R}\text{F}^-)$; On peut aussi dire que l'on a des ions $[\text{Sn}-\text{F}]^+$ qui forment des liaisons ioniques ($\text{Sn}-\text{F} = 2.28 \text{ \AA}$) ou secondaires $\text{Sn}-\text{F} > 2.28 \text{ \AA}$.

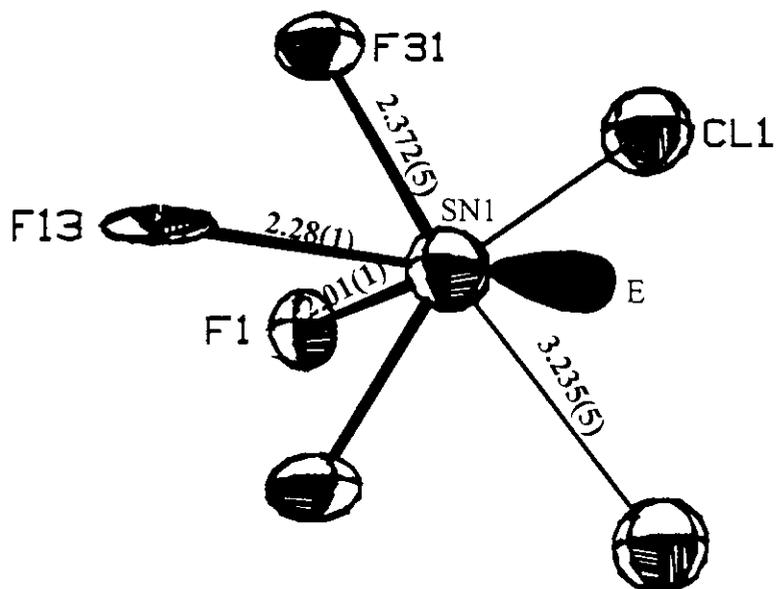


Figure 2a : Environnement de Sn(1) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

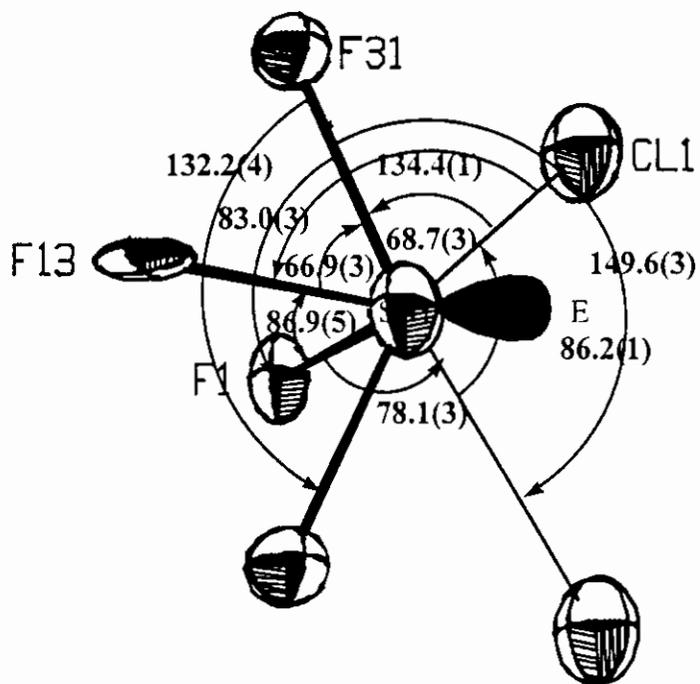


Figure 2b : Environnement de Sn(1) à géométrie octaédrique déformée
- Angles interatomiques(Å).

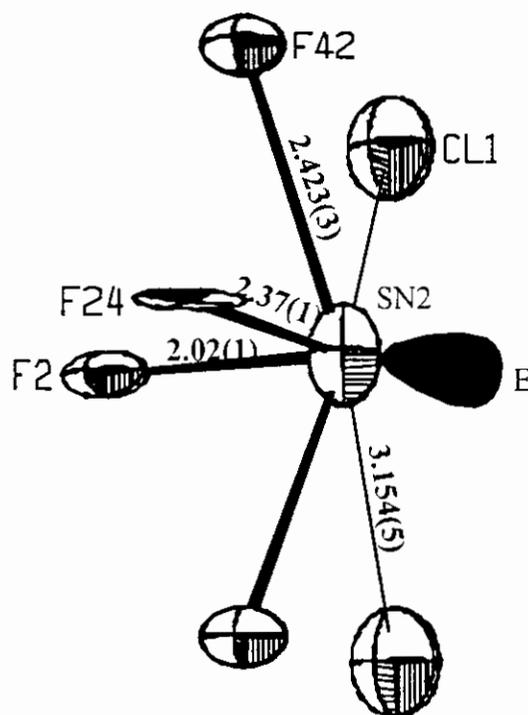


Figure 2c : Environnement de Sn(2) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

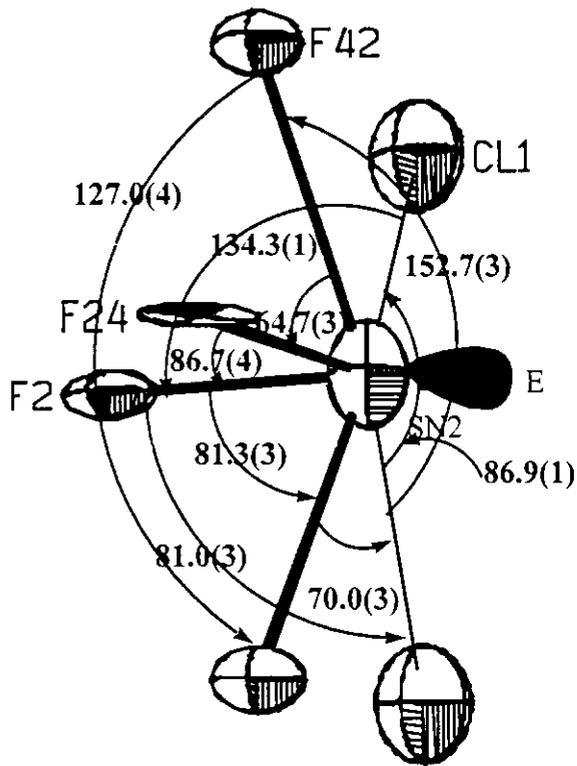


Figure 2d : Environnement de Sn(2) à géométrie octaédrique déformée
- Angles interatomiques(Å).

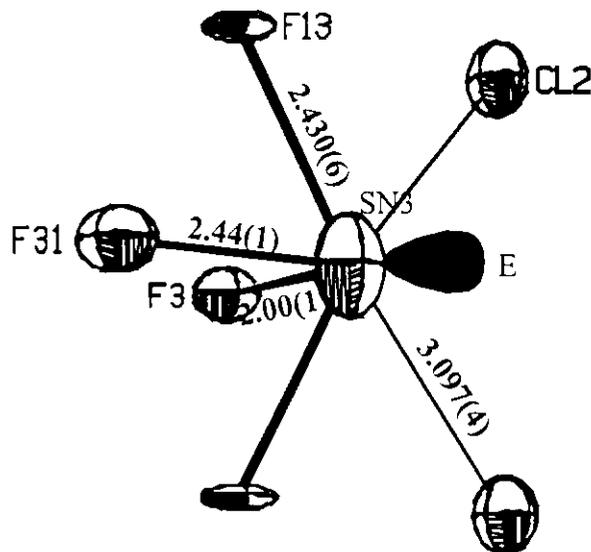


Figure 2e : Environnement de Sn(3) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

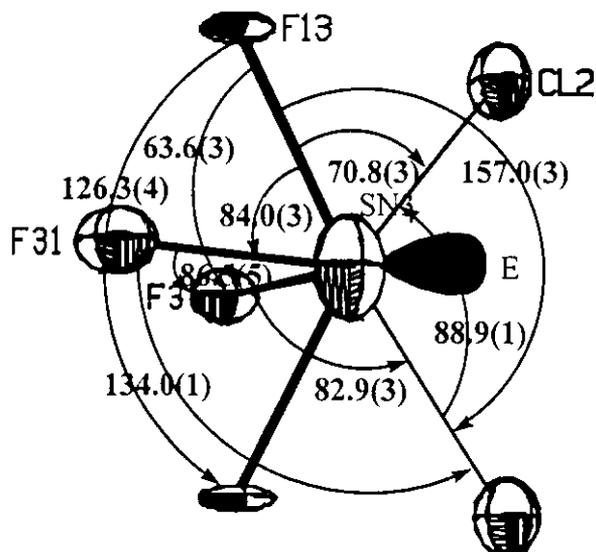


Figure 2f : Environnement de Sn(3) à géométrie octaédrique déformée
- Angles interatomiques(Å).

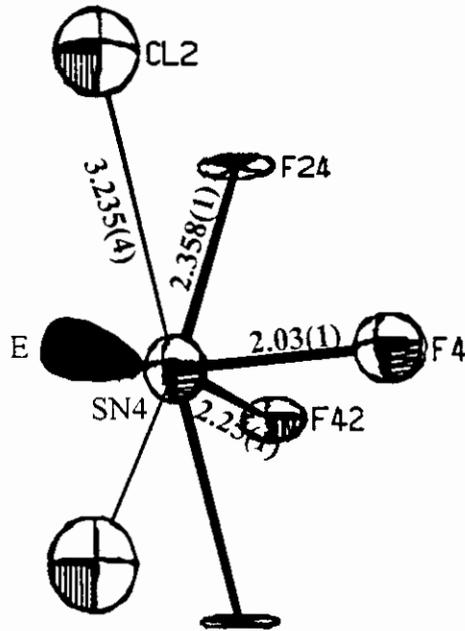


Figure 2g : Environnement de Sn(4) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

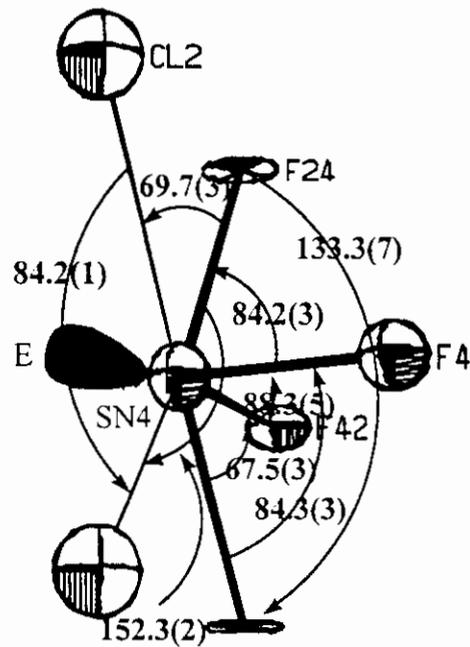


Figure 2h : Environnement de Sn(4) à géométrie octaédrique déformée
- Distances interatomiques(Å).

Le tableau (3) donne les distances Sn-F et Sn--Cl ainsi que les angles correspondants. Son étude a permis de déduire à partir de considérations géométriques des remarques très importantes sur la stéréoactivité de la paire libre de l'atome d'étain.

La force relative de la stéréoactivité de la paire libre se reflète sur les distances Sn-F et Sn--Cl. Lorsque la stéréoactivité de la paire libre est plus importante, les distances Sn-F sont plus courtes et les angles plus grands, alors que les distances Sn--Cl sont plus longues et les angles plus petits.

Nous remarquons que les paires libres des atomes Sn(1), Sn(4) sont plus stéréoactives que celles des atomes Sn(2), Sn(3) (figures 3a et 3b).

Plus la paire libre est stéréoactive, plus les distances Sn-F sont courtes [2.28(1) et 2.25(1)Å pour 2.37(1) et 2.430(6)Å, 2.372(5) et 2.358(5)Å pour 2.423(5) et 2.44(1)Å], plus la gêne stérique entre les atomes de fluor augmente et plus l'angle de liaison est grand: F- Sn(4) -F > F- Sn(1) -F > F- Sn(2) -F > F- Sn(3) -F.

L'importance de la stéréoactivité de la paire libre entraîne un allongement des distances Sn--Cl [3.235(5) et 3.235(4)Å pour 3.154(5) et 3.097(4)Å] et un rétrécissement des angles correspondants [84.2(1) et 84.2(1)° pour 86.9(1) et 88.9(1)°].

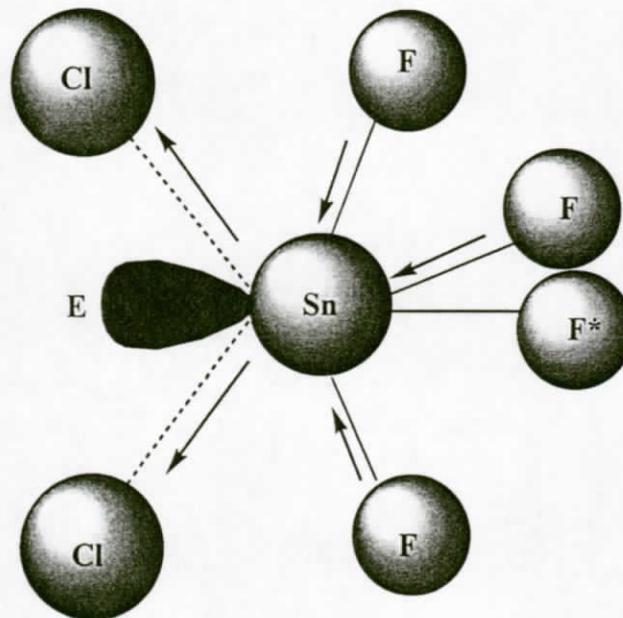


Figure 3a : Influence de la paire libre de l'étain sur son environnement dans le cas d'une forte stéréoactivité.

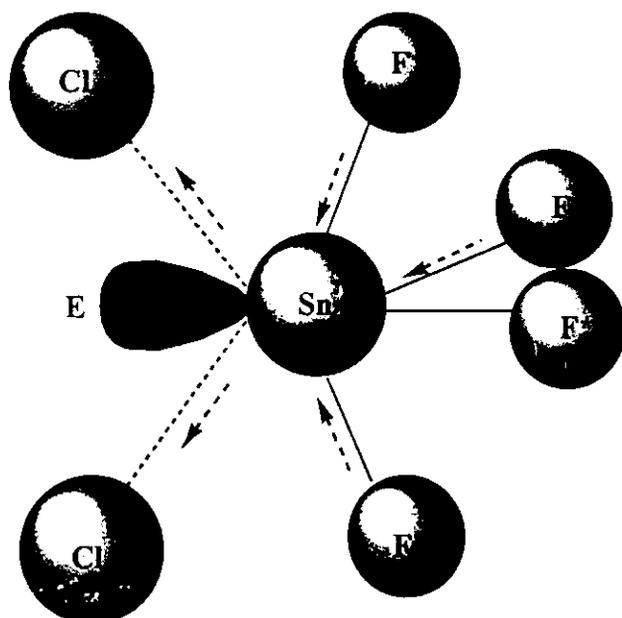


Figure 3b : Influence de la paire libre de l'étain sur son environnement dans le cas d'une faible stéréoactivité.

Tableau 4: Comparaison des distances et angles de liaisons dans les quatre étain.

Sn	Sn-F	Sn-F*	Sn--Cl	F-Sn-F	F-Sn-F*	Cl-Sn-Cl
Sn(1)	2.28(1) 2*2.372(5)	2.01(1)	2*3.235(5)	2*66.9(3) 132.2(6)	2*83.0(3) 86.9(5)	84.2(1)
Sn(2)	2.37(1) 2*2.423(5)	2.02(1)	2*3.154(5)	2*64.7(3) 127.0(5)	2*81.3(3) 86.7(4)	86.9(1)
Sn(3)	2.430(6) 2*2.44(1)	2.00(1)	2*3.097(4)	2*63.6(3) 126.3(4)	2*84.0(3) 86.5(5)	88.9(1)
Sn(4)	2.25(1) 2*2.358(5)	2.03(1)	2*3.235(4)	2*67.5(3) 133.7(6)	2*84.2(3) 88.3(5)	84.2(1)

F* : fluor terminal

F : fluor ponteur

signalé par la différence de stéréoactivité des paires libres des atomes d'étain.

Si nous symbolisons la stéréoactivité de la paire par S, nous aurons:

$$S[\text{Sn}(1)] = S[\text{Sn}(4)]$$

$$S[\text{Sn}(2)] > S[\text{Sn}(3)]$$

Donc le couple $[\text{Sn}(1), \text{Sn}(2)]$ présente une stéréoactivité supérieure à celle du couple $[\text{Sn}(3), \text{Sn}(4)]$, ce qui aura donné en toute logique $d1 > d2$, or la figure 8 montre $d2 > d1$.

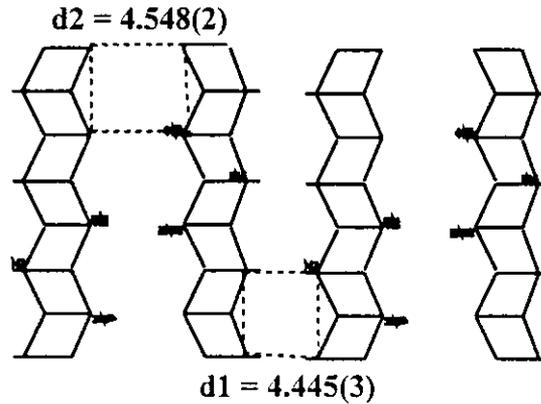


Figure 8 : Distances entre les chaînes $[\text{Sn}_2\text{F}_4]_n$

Pour expliquer cette anomalie, nous avons effectué des calculs sur les plans moyens, ces derniers montrent que Cl(1) ressort plus nettement du plan des atomes d'étain que Cl(2), donnant $d2 > d1$ (figures 9).

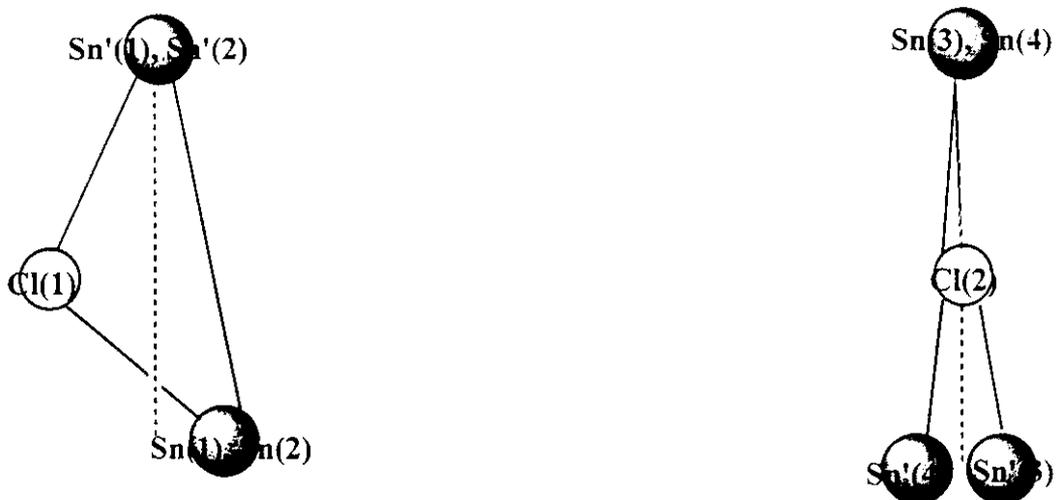


Figure 9 : Illustration graphique du calcul des plans moyens des atomes Cl(1) et Cl(2)

C'est justement cet écart du plan moyen qui donne au plan anionique un aspect ondulé (figures 10a et 10b).

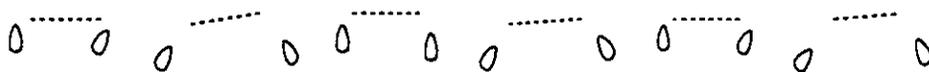


Figure 10a : Aspect ondulé du plan anionique

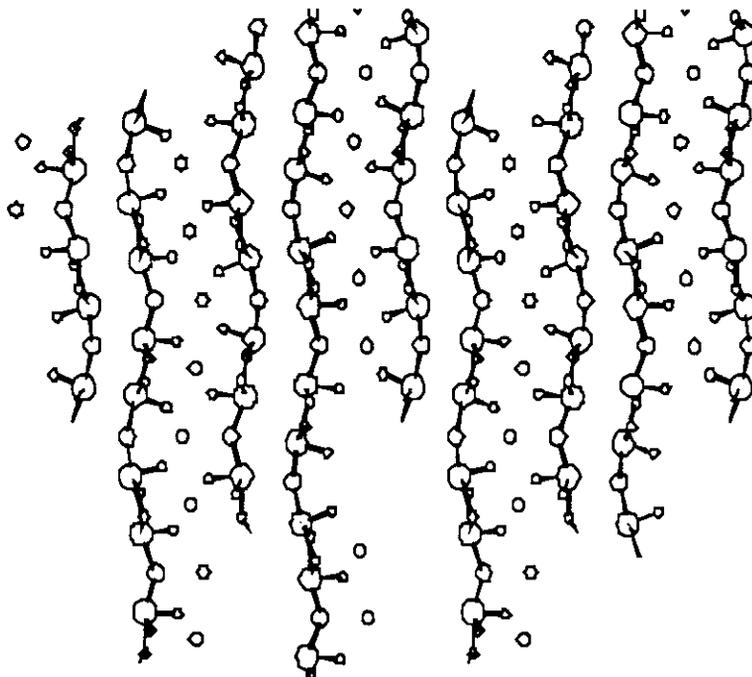


Figure 10b : Aspect ondulé du plan anionique. Vue dans le réseau.

Environnement de l'atome de fluor:

Les atomes de fluor sont de deux types différents:

- Ponteurs: tels que les atomes F(13), F(31), F(24), et F(42), qui pontent entre atomes d'étain, avec des distances variant entre 2.25(1) et 2.44(1) Å.
- Terminaux: comme les atomes F(1), F(2), F(3), et F(4) qui forment des liaisons qui s'échelonnent entre 2.00(1) et 2.03(1) Å.

Environnement de l'atome de chlore:

Les ions Cl^- qui intercalent les chaînes $(\text{Sn}_2\text{F}_4)_n$, ne définissent pas de liaisons avec les atomes d'étain. Néanmoins, ils assurent la cohésion bidimensionnelle de la structure par des interactions dipolaires, formant des environnements plan carrés (figures 11a et 11b).

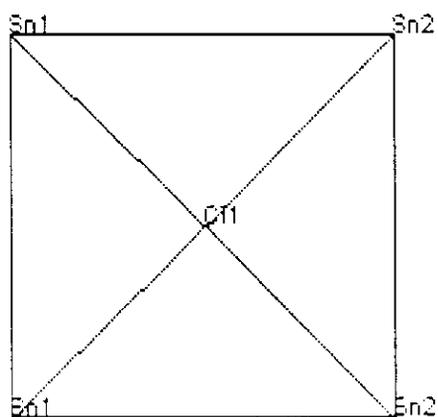
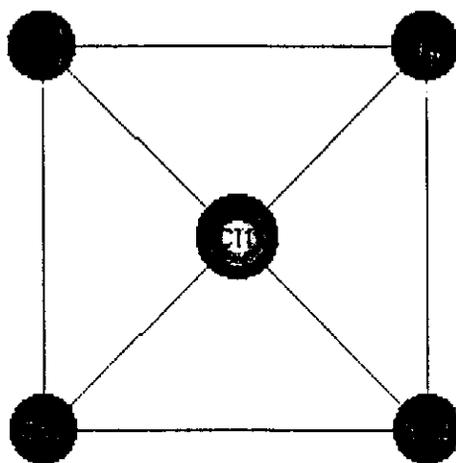


Figure 11a : Environnement plan carré du chlore Cl(1)

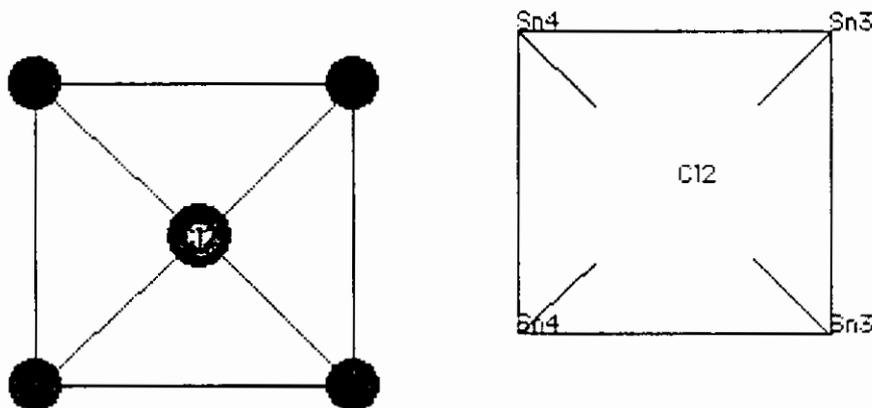


Figure 11b : Environnement plan carré du chlore Cl(2)

Environnement de l'ion ammonium:

Les ions $(\text{NH}_4)^+$ présentent deux types d'environnement par les atomes de fluor: huit pour N(1) dont six ponteurs, et six pour N(2) tous terminaux (trois de chaque cycle). Ils engagent un système complexe de liaison hydrogène avec les atomes de fluor (figures 12a, 12b, 12c et 12d).

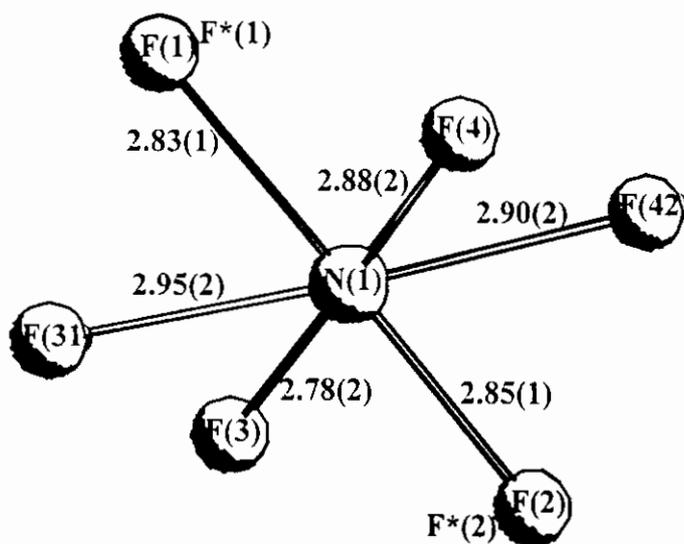


Figure 12a : Environnement de N(1) - Distances interatomiques(Å)

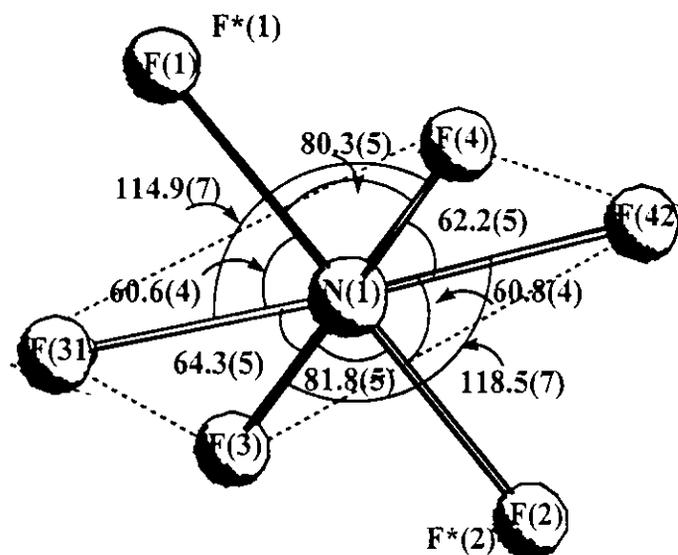


Figure 12b : Environnement de N(1) - Quelques angles de liaison(°)

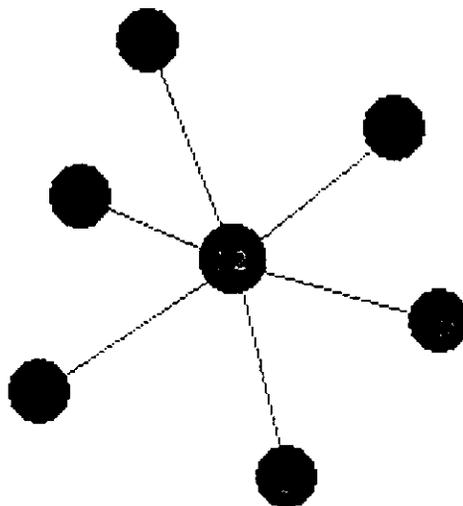


Figure 12c : Environnement de N(2)- Distances interatomiques(Å)

Les distances F--N(1) s'échelonnent entre 2.78(2) et 2.95(2) Å et F--N(2) entre 2.85(2) et 3.02(2)Å et sont plus longues que les distances N-F dans NH_4F (2.71Å). Ces dernières seront considérées comme de simples interactions sur la base de ce qui suit:

Il est très difficile d'évaluer avec précision le rayon ionique de l'ion NH_4^+ car il dépend du degré de coordinence.

En coordinence 8, le rayon ionique de NH_4^+ est déterminé en faisant une approximation sphérique c'est à dire supposer que les atomes d'hydrogène

sont en rotation autour de l'atome d'azote ($r_{\text{NH}_4^+} = 1.43\text{\AA}$)^[69]. Cependant dans NH_4F où l'ion NH_4^+ présente la géométrie d'un tétraèdre régulier avec des atomes d'hydrogène fixes (coordination 4), le rayon ionique de F^- est de 1.145\AA , celui de NH_4^+ sera donc de 1.565\AA .

A partir du rayon ionique de NH_4^+ , nous pouvons évaluer les distances N-F à différentes coordinences:

coordination 8: $d(\text{N-F}) = 2.575\text{\AA}$

coordination 4: $d(\text{N-F}) = 2.71\text{\AA}$

coordination 6: $d(\text{N-F}) = 2.64\text{\AA}$. Cette distance est prise comme étant intermédiaire entre les distances des deux coordinences 4 et 8.

Les ions ammonium assurent la jonction entre les doubles chaînes $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)\text{Cl}^-]$, l'ensemble se développe parallèlement à l'axe a (figure 13).

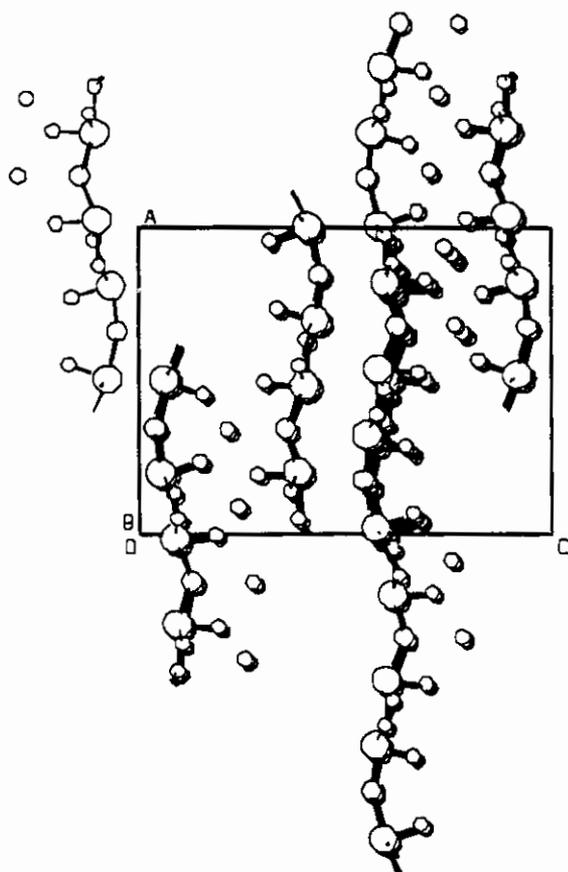


Figure 13 : Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

69- "Crystal Structures: A working Approach"; H.D.Megaw, N.B.Sannders Co., Philadelphia (1973) 502-507

Comme le montre la figure 14, le réseau est une succession de couches formées de doubles chaînes de $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)\text{Cl}^-]$ pontées par un plan d'ions ammonium, ces couches s'empilent selon l'axe \vec{c} , en laissant entre elles des espaces créés par les répulsions entre les paires libres des atomes d'étain.

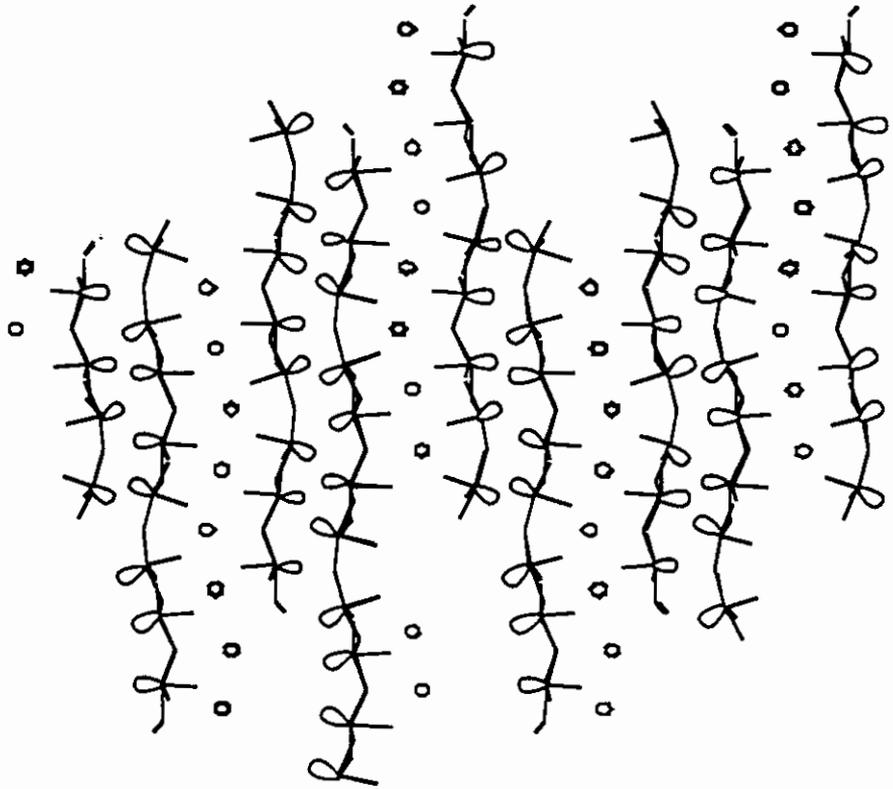


Figure 14 : Empilement des couches $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)(\text{Cl}_2)^{2-}]^{2n-n}$ pontées par les ions ammonium

Partant de l'origine, et se déplaçant le long de l'axe \vec{c} il apparaît sur la figure 15, le modèle de construction bidimensionnelle:

- Un plan contenant $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)(\text{Cl}_2)^{2-}]^{2n-n}$
- Un plan contenant $[(\text{NH}_4)_2]^{2n+n}$
- Un plan contenant $[(\text{Sn}_2\text{F}_4)(\text{Cl}_2)^{2-}]^{2n-n}$
- Un plan contenant les paires libres E

La figure 16 représente une vue en perspective de la maille.

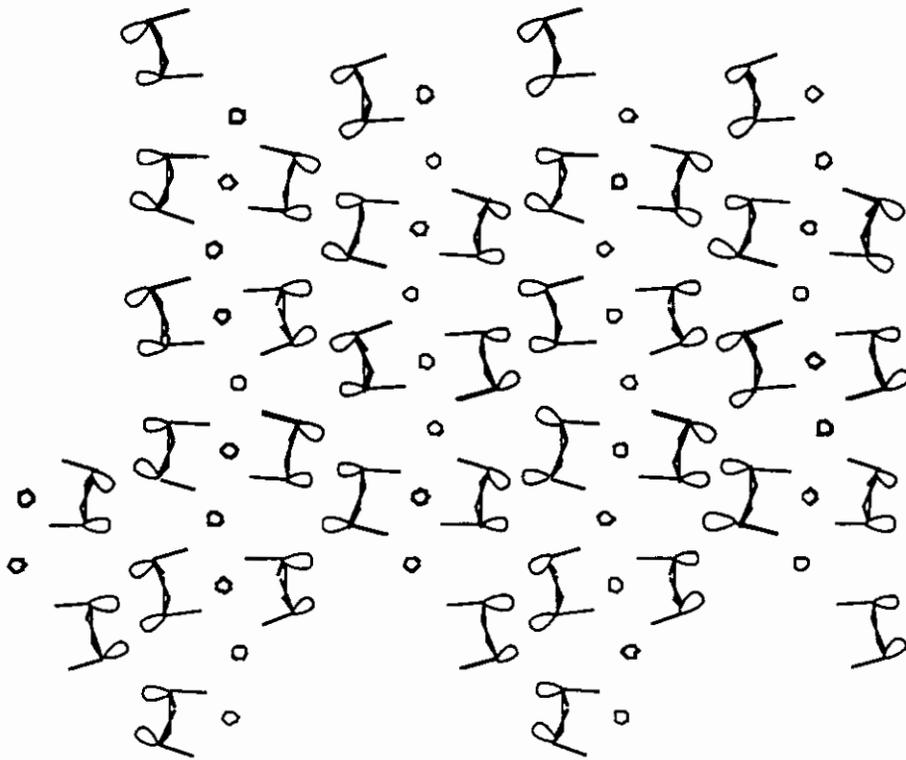


Figure 15 : Disposition des couches cationiques, anioniques et des paires libres E

Tableau A:

$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$
$a = 15.3295(1)\text{Å}^\circ$	$a = 2a_m \cos 13.5^\circ$ $= 14.315\text{Å}^\circ$
$b = 4.3371\text{Å}^\circ(2)$	$b = b_m/3 = 4.2506\text{Å}^\circ$
$c = 20.5271\text{Å}^\circ(1)$	$c = 2c_m = 20.984\text{Å}^\circ$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 103.5^\circ$
$V = 1364.8(3)\text{Å}^\circ^3$	$V = 1276.82\text{Å}^\circ^3$
$Z = 8$	$Z = 8$
$V_z = 170.0$	$V_z = 159.60$
Orthorhombique	Monoclinique

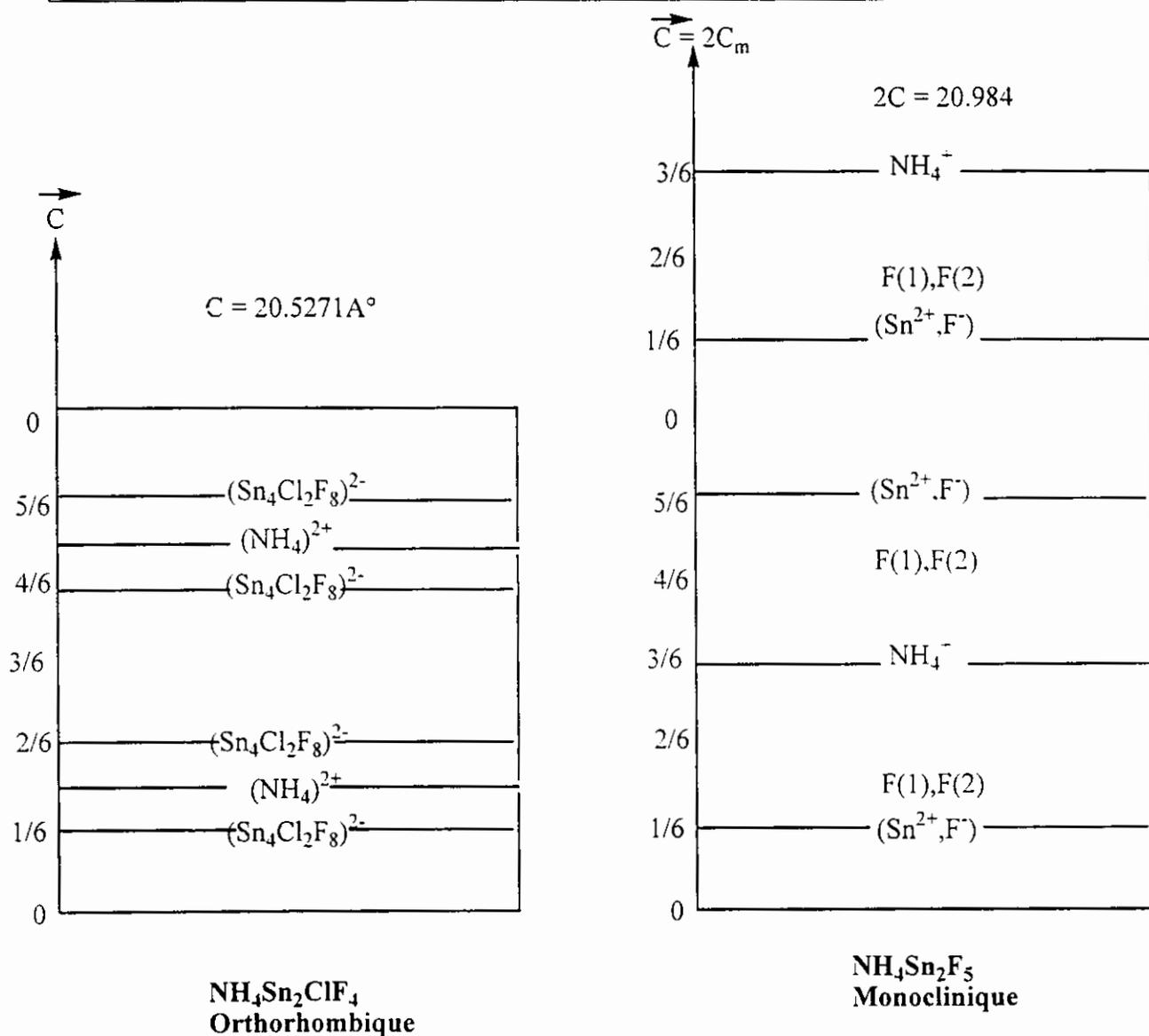


Figure A : Comparaison des mailles élémentaires de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ et de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$

Comparaison de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ avec d'autres structures

	NaSn_2F_5	$(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{F}_5$ (Forme γ)	KSn_2F_5 (Forme α)	$(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{ClF}_4$
Référence	(65)	(62)	(63)	Ce travail
a, b, c (Å)	9.020(3), 13.685(3)	7.361(4), 12.752(6), 10.492(5), $\beta = 103.5(7)^\circ$	7.291(1), 9.861(2)	15.3295(1), 4.3371(2), 20.5271(1)
Système, Groupe d'espace	Quadratique, P42/nbc	Monoclinique, C2, Cm, ou C2/m	Hexagonale, P3	Orthorhombique, Pnma
dmes, dcal	4.2, 4.24	----	----	----, 3.571
Z	8	6	3	8

NaSn_2F_5 :

Description du groupe anionique:

Des groupes Sn_2F_5^- qui se composent de deux groupes SnF_2 pontés par un atome de fluor (situé sur l'axe 2). Les groupes Sn_2F_5^- sont liés entre eux par des interactions Sn--F (2.53Å), pour former des chaînes infinies parallèlement à l'axe \vec{c} .

La distance Sn-F (F fluor ponteur entre deux groupes SnF_2) est de 2.22(1).

Les autres distances Sn-F (F fluor terminal) sont de 2.07(2) et 2.08(2).

Description du groupe cationique:

- Coordinence 8 pour Na(1).
- Coordinence 6 pour Na(2).

Propriétés: Pas de conduction ionique

$(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{F}_5$:

Description du groupe anionique:

Empilement de plans parallèles selon \vec{c} et contenant successivement les espèces [Sn, F] et $[\text{NH}_4^+]$.

Les deux atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) ont des environnements différents par les atomes de fluor:

- Sn(1) type SnF_4E (une liaison courte et trois liaisons moyennes), en tenant compte des interactions à plus longues distances, l'environnement devient octaédrique.

- Sn(2) type SnF_3E (pyramide à base triangulaire), de même que Sn(1), une interaction à longue distance complète l'environnement octaédrique.

Description du groupe cationique:

- Environnement 8 pour N(1).
- Environnement 6 pour N(2).

Propriétés: Conduction ionique bidimensionnelle dû aux atomes de fluor dont le taux d'occupation est inférieur à 100%.

KSn₂F₅:

Description du groupe anionique:

Empilement des plans $(\text{Sn}_3\text{F}_7)^{n-}$, $(\text{K}_3)^{3n+}$ et $(\text{Sn}_3\text{F}_8)^{2n-}$ le long de l'axe \vec{c} .

Les deux atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) possèdent le même environnement par les atomes de fluor:

type SnF_5E (octaèdre), avec une liaison courte, quatre liaisons moyennes.

Description du groupe cationique:

- Environnement 8 pour K(1).
- Environnement 10 pour K(2).
- Environnement 10 pour K(3).

Propriétés: Conduction ionique dû aux atomes de fluor qui possèdent un taux d'occupation inférieur à 100%.

(NH₄)Sn₂ClF₄:

Description du groupe anionique:

Empilement de couches parallèlement au plan (ab) et contenant successivement les espèces [Sn, F, Cl] et [NH₄⁺].

Les quatre atomes d'étain ont le même environnement par les atomes de fluor: type SnF_4E (bipyramide à base triangulaire) avec une liaison courte et trois liaisons moyennes, des interactions à longue distance avec les atomes de chlore donnent un environnement $\text{SnF}_4\text{Cl}_2\text{E}$.

Description du groupe cationique:

- Environnement 8 pour N(1).
- Environnement 6 pour N(2).

Propriétés: Pas de conduction ionique évidente.

On remarque , à travers cette comparaison , que le plan cationique n'est pas influencé par le remplacement d'un fluor par un chlore (mis à part KSn_2F_5). Cependant le plan anionique subit de grands changements.

VII- Conclusion:

La structure du complexe $(\text{NH}_4)\text{Sn}_2\text{ClF}_4$ est bâtie sur une succession de couches anioniques et cationiques. Les plans anioniques sont formés par des cycles (Sn_2F_4) , des ions chlorure et les plans cationiques par des ions ammonium.

Tous les atomes d'étain adoptent une même géométrie SnF_4E . En considérant les interactions à longue distance avec les atomes de chlore, leur environnement devient de type $\text{SnF}_4\text{Cl}_2\text{E}$. Les cycles (Sn_2F_4) se déploient selon l'axe b, formant des chaînes infinies. Les ions Cl^- , isolés, intercalent ces chaînes.

Les ions ammonium, qui sont de deux types, présentent quand à eux, des coordinences différentes par les atomes de fluor: 8 pour N(1) et 6 pour N(2). Cependant, ils garantissent la cohésion de la structure en assurant d'une part la neutralité électrique et d'autre part les contacts entre une double chaînes, par l'intermédiaire des liaisons hydrogène.

La structure présente un point particulièrement remarquable avec ses paires E, concentrées dans des plans formant une forte texture (même particularité que la structure précédente).

La comparaison avec les composés du type MSnF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) a fait ressortir des similitudes au niveau de la coordinence du cation. La substitution d'un atome de fluor par un atome de chlore bouleverse le plan anionique et supprime peut être, par la même occasion les propriétés conductrices.

**ETUDE STRUCTURALE DE
M₂SnCl₄.H₂O
(M = K, NH₄)**

Etude structurale de $M_2SnCl_4 \cdot H_2O$ ($M = K, NH_4$)

I- INTRODUCTION:

La structure des ions trihalogénostanneux(II) SnX_3^- ($X = F, Cl, Br, I$) continue d'intéresser beaucoup de chercheurs depuis que Volkringer, Tchakiria^[70, 71] ont proposé l'existence de $SnCl_3^-$ et $SnBr_3^-$ dans des solutions acides d'halogénures de l'étain(II). Par la suite, Kramenar et Gredemic ont rapporté la structure de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ^[48] puis ont montré que le sel double $KCl \cdot KSnCl_3$ ^[72] des anions $[SnCl_3^-]$ à géométrie pyramidale trigonale sans considérer d'autres contacts avec l'atome d'étain. La structure de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ a fait l'objet de plusieurs autres articles *. De même le complexe $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ a été réétudiée par M.Falk et C.H.Huang qui ont tenté de localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau à travers des études par spectroscopie infrarouge^[73].

La formation possible de l'anion $[SnCl_4^{2-}]$ a été proposé en premier par Prytz^[74] et beaucoup plus tard par Golstein et Tiwari^[75] dans le complexe $BaSnCl_4$ sur la base de données de spectroscopie infrarouge et Mossbauer. Hanpt et al ont étudié les complexes $[Co(NH_3)_6][SnCl_4]Cl$ ^[76] et $[Co(Cr)_3][SnCl_3]Cl_2$ ^[77]. Le deuxième contient des anions $[SnCl_3^-]$ dont la géométrie est une pyramide trigonale, tous les contacts Sn-Cl sont supérieurs à 4Å. Tandis que le premier présente la pseudo pyramide trigonale distordue pour l'anion $[SnCl_4^{2-}]$ avec la paire libre de l'étain qui occupe une position équatoriale.

Les complexes que nous présentons ici ont pour formule $M_2SnCl_4 \cdot H_2O$ ($M = K, NH_4$) et leur structure a déjà été publiée^[78] dans le groupe non centrosymétrique $Pna2_1$ (n°26). Nous verrons au cours de la description des structures que leur résolution dans le groupe centrosymétrique $Pnma$ (n°62) permettra d'apporter des corrections sur les longueurs de liaisons et même sur l'aspect global de la structure.

⁷⁰-H. Volkringer, and A.Tchakiriam and M.Freyman, C.R., 199, 292 (1934).

⁷¹- A.Tchakiriam and H.Volkringer. C.R.2CO, 1758 (1935).

⁷²- B.Kamenar and D.Gredemic, J.Inorg.NaCl.Chem., 24, 1039 (1962).

⁷³- M. Falk, C. H. Huang and O. Knop, Can. J. Chem. 52, 2380 (1974).

⁷⁴- M.Prytz, Z.Anorg.Chem.,172, 147 (1928).

⁷⁵- M.Goldstein and P.Tiwari, J.Inorg.NaCl.Chem., 37, 1550 (1975).

⁷⁶- H.J.Hampt, F.Huber and H.Prent, Z.Anorg.Allg.Chem., 422, 97 (1976)

⁷⁷- H.J.Hampt, F.Huber and H.Prent, Z.Anorg.Allg.Chem., 422, 225 (1976)

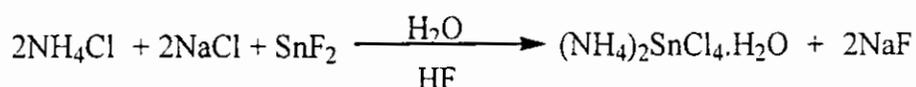
⁷⁸- P.G.Harrison; B.J.Haylett and T.J.Kinj, Inorg.Chim.Acta, 75, 265-270 (1983).

II- SYNTHÈSE:

Les composés $M_2SnCl_4 \cdot H_2O$ ont été isolés lors de nos investigations dans les systèmes $MCl-M'Cl-SnF_2$ ($M = NH_4$, $M' = Na, K$). Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas encore terminé d'étudier tous les batch de cristaux que nous avons synthétisés dans ces systèmes. D'autres études nous permettent peut-être de trouver des complexes trinucéaires $MM'SnF_xCl_y$ hydratés ou non.

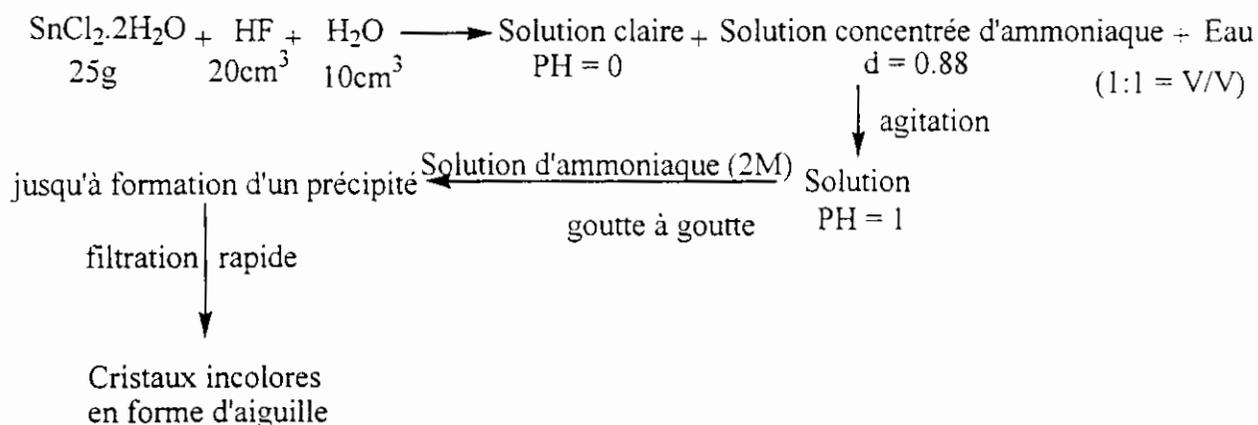
Le complexe $(NH_4)_2SnCl_4 \cdot H_2O$ a été obtenu dans le système $MCl-M'Cl-SnF_2$ ($M = NH_4$ et $M' = Na$), dans le batch de cristaux pour lequel $MCl:M'Cl:SnF_2 = 1:1:1/2$; tandis qu'au complexe $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$, il a été sélectionné dans le batch $MCl:M'Cl:SnF_2 = 1:1:1/2$ dans le système $MCl-M'Cl-SnF_2$ ($M = NH_4$ et $M' = K$). La synthèse a été réalisée en solution aqueuse. Le fluorure d'étain (II) est dissout dans de l'eau bidistillée. A cette solution nous ajoutons les chlorures d'ammonium et de sodium (ou de potassium). Quelques gouttes de HF à 48% et quelques grumeaux d'étain métallique sont additionnés à la solution.

Pour l'obtention de $(NH_4)_2SnCl_4 \cdot H_2O$, nous avons :



Les cristaux de $(NH_4)_2SnCl_4 \cdot H_2O$ sont incolores et sous forme d'aiguilles.

Le mode de préparation du même complexe rapporté par Harrison^[74] est différent: Il a été obtenu à partir de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$:



II- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE:

La collection des intensités a été effectuée à température ambiante, sur diffractomètre automatique à 4 cercles CAD4 (ENRAF-NONIUS) en utilisant

la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). Le tableau I résume les données cristallographiques et physiques des complexes $M_2SnCl_4.H_2O$ ($M = K, NH_4$) ainsi que les conditions d'enregistrement.

Tableau 1: Données cristallographiques des composés $M_2SnCl_4.H_2O$,

(M = K, NH_4)

Formule	$(NH_4)_2SnCl_4.H_2O$	$K_2SnCl_4.H_2O$
Masse Molaire	314.59	356.72
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
a (\AA)	12.3476(6)	12.0145(4)
b (\AA)	9.3048(5)	9.1206(5)
c (\AA)	8.3855(4)	8.2419(3)
V (\AA^3)	963.43(8)	903.1(3)
Z	4	4
Dcalc (g/cm^3)	2.168	2.623
Dimensions du cristal (mm)	0.1*0.3*0.5	0.2*0.1*0.08
Groupe d'espace, N°	Pnma, 62	Pnma, 62
F000	1200	664
Facteur d'absorption, μ (cm^{-1})	74.347	48.816
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius
Radiation, λ (\AA)	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Monochromateur	Graphite	Graphite
Angle de balayage	0.55+0.65tg θ	0.58+0.42tg θ
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Limite en θ ($^\circ$)	2-30.44	2-30.44
Nombre de réflexions mesurées	1700	1099
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1285	861
Nombre de paramètres	55	44
R(a)	0.027	0.044
Rw(b)	0.032	0.056
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.726	1.343
Schéma de pondération	1	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04	0.04

Tableau 2a: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atome	x	Y	Z	B(\AA^2)
Sn	0.01202(2)	0.2500	0.1010(3)	2.237(4)
Cl(1)	-0.18184(8)	0.2500	-0.1009(1)	2.77(2)
Cl(2)	0.2727(1)	0.2500	0.1088(1)	3.11(2)
Cl(3)	0.06063(6)	0.05773(8)	-0.19620(9)	2.94(1)
O	0.0325(3)	0.2500	0.4599(5)	3.86(7)
N	0.1791(2)	0.0181(3)	0.3719(4)	3.16(6)
H(1n)	0.147(3)	0.074(5)	0.392(4)	4.0*
H(2n)	0.210(4)	-0.053(6)	0.482(4)	4.0*
H(3n)	0.176(4)	-0.022(4)	0.309(5)	4.0*
H(4n)	0.236(4)	0.056(5)	0.482(4)	4.0*
H(1o)	0.038(5)	0.2500	0.593(3)	4.0*
H(2o)	0.955(3)	0.2500	0.440(5)	4.0*

Tableau 2b: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents de $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atome	x	y	Z	B(\AA^2)
Sn(1)	0.098975(3)	0.2500	-0.00658(3)	2.402(9)
K	0.18475(7)	0.98250(9)	0.3708(1)	3.26(2)
Cl(1)	0.19235(9)	0.2500	0.1063(1)	2.83(2)
Cl(2)	0.7369(1)	0.2500	0.8993(1)	3.09(2)
Cl(3)	0.94329(8)	0.44676(9)	0.2064(1)	3.03(2)
O	0.9609(4)	0.2500	0.5546(5)	3.59(7)
H(1o)	0.0400(1)	0.2500	0.5900(2)	4.0*
H(2o)	0.9549(3)	0.2500	0.4400(2)	4.0*

Tableau 3a: Distances interatomiques (Å) et Angles de liaisons (°) dans (NH₄)₂SnCl₄.H₂O

Environnement de Sn:

Sn - Cl(1) = 2.568(1)	2Cl(1)- Sn-- Cl(3) = 88.50(4)
2Sn - Cl(3) = 2.562(1)	Cl(1)- Sn-- Cl(2) = 173.2(2)
Sn --Cl(2) = 3.321(1)	Cl(3)- Sn- Cl(3) = 88.52
2Sn --Cl'(3) = 3.385(1)	2Cl(1)- Sn- Cl'(3) = 85.4(2)
	2Cl(2)- Sn- Cl(3) = 86.6(3)
	2Cl(2)- Sn- Cl'(3) = 98.2(1)
	Cl(3)- Sn- Cl(3) = 88.6(2)
	2Cl(3)- Sn- Cl'(3) = 77.4(1)
	2Cl(3)- Sn- Cl'(3) = 164.9(2)
	Cl'(3)- Sn- Cl'(3) = 115.7(1)

Environnement de N:

N -- Cl(1) = 3.379(4)	Cl(1) --N --Cl'(1) = 148.5(5)
N -- Cl'(1) = 3.362(3)	Cl(1)-- N --Cl(2) = 91.8(2)
N -- Cl(2) = 3.291(2)	Cl(1)-- N --Cl'(2) = 80.7(4)
N -- Cl'(2) = 3.255(4)	Cl(1)-- N --Cl'(3) = 64.0(5)
N -- Cl(3) = 3.346(3)	Cl(1)-- N --Cl(3) = 73.5(2)
N -- Cl'(3) = 3.375(5)	Cl(1)-- N -- O = 136.8(3)
N - O - N = 2.914(1)	Cl'(1)-- N -- Cl(2) = 77.5(5)
	Cl'(1)-- N - Cl'(2) = 92.7(3)
	Cl'(1)-- N - Cl'(3) = 146.4(4)
	Cl'(1)-- N -- Cl(3) = 75.0(1)
	Cl'(1)-- N -- O = 72.4(3)
	Cl(2)-- N -- Cl'(2) = 147.9(5)
	Cl(2) -- N -- Cl'(3) = 99.0(1)
	Cl(2)-- N -- Cl(3) = 71.7(2)
	Cl(2)-- N -- O = 84.8(5)
	Cl'(2)-- N - Cl'(3) = 105.4(3)
	Cl'(2)-- N -- Cl(3) = 76.2(5)
	Cl'(2)-- N -- O = 121.7(2)
	Cl'(3)-- N -- Cl(3) = 136.3(4)
	Cl'(3)-- N -- O = 74.0(1)
	Cl(3)-- N -- O = 143.2(2)

Environnement de O :

2O - N = 2.914(2)	2Cl(2)-O- Cl(3) = 104.8(3)
2O-Cl(3) = 3.402(1)	2Cl(2)-O- N = 124.5(1)
O--Cl(2) = 3.252(2)	Cl(3)-O- Cl(3) = 63.5(4)
O--Cl(1) = 3.715(3)	2Cl(3)-O- N = 122.8(1)
	2Cl(3)-O- N = 76.4(5)
	N- O-N = 95.2(6)

Tableau 3b: Distances interatomiques (Å) et Angles de liaisons (°) dans K₂SnCl₄H₂O

Environnement de Sn :

2Sn - Cl(1) = 2.606(1)	Cl(1)- Sn- Cl(1) = 116.32(3)
2 Sn- Cl(2) = 3.135(1)	Cl(1)- Sn- Cl(2) = 173.40(4)
Sn - Cl(3) = 2.5716(9)	Cl(1)- Sn- Cl(2) = 57.04(3)
	Cl(1)- Sn- Cl(2) = 68.38(3)
	Cl(1)- Sn- Cl(2) = 175.25(2)
	2Cl(1)- Sn- Cl(3) = 87.65(3)
	2Cl(1)-Sn- Cl(3) = 51.50(2)
	Cl(2)- Sn- Cl(2) = 118.21(3)
	2Cl(2)- Sn- Cl(3) = 87.62(3)
	2Cl(2)- Sn- Cl(3) = 130.52(2)
	Cl(3)- Sn- Cl(3) = 88.51(3)

Environnement de K :

2K-Cl(1) = 3.273(1)	Cl(1)-K- Cl(1) = 151.21(4)
2K-Cl(1) = 3.232(1)	Cl(1)-K- Cl(2) = 91.28(3)
2K-Cl(2) = 3.215(1)	Cl(1)-K- Cl(2) = 79.50(3)
2K-Cl(2) = 3.152(1)	Cl(1)-K- Cl(2) = 81.34(3)
K- Cl(3) = 3.266(1)	Cl(1)-K- Cl(2) = 93.20(3)
K- Cl(3) = 3.236(1)	Cl(1)-K- Cl(3) = 66.50(3)
	Cl(1)-K- Cl(3) = 72.16(3)
	Cl(1)-K- Cl(3) = 141.68(3)
	Cl(1)-K- Cl(3) = 79.07(3)
	Cl(2)-K- Cl(2) = 150.28(5)
	Cl(2)-K- Cl(3) = 95.91(4)
	Cl(2)-K- Cl(3) = 73.41(3)
	Cl(2)-K- Cl(3) = 105.85(4)
	Cl(2)-K- Cl(3) = 76.87(4)
	Cl(3)-K- Cl(3) = 137.03(4)
	Cl(1)-K- O = 136.38(9)
	2Cl(1)-K- O = 70.04(8)
	Cl(2)-K- O = 80.59(8)
	Cl(3)-K- O = 71.80(8)
	Cl(3)-K- O = 142.12(7)

Environnement de O:

2K-O = 2.817(3)	K-O - K = 97.6(1)
2Cl(1)-O = 3.488(4)	2K-O - Cl(1) = 60.57(8)
2Cl(2)-O = 3.338(4)	K-O - Cl(2) = 126.31(9)
2Cl(3)-O = 3.391(4)	2K-O - Cl(3) = 123.0(1)
	K-O - Cl(3) = 75.39(7)
	Cl(1)-O - Cl(2) = 164.2(2)
	2Cl(1)-O - Cl(3) = 67.71(8)
	Cl(2)-O - Cl(3) = 99.1(1)
	C'(3)-O - Cl(3) = 63.90(8)

III- DETERMINATION DE LA STRUCTURE:

Seules les réflexions dont l'intensité satisfait au test $I > 3\sigma(I)$ ont été retenues, ensuite corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation.

La structure a été déterminée dans le groupe Pnma à partir de la fonction de Patterson et de séries de Fourier différences tridimensionnelles basées sur la méthode de l'atome lourd. L'affinement par moindres carrés et matrice totale conduit au facteurs de reliabilité et de l'estimé de variance:

$$R = 0.027, \quad R_w = 0.032, \quad G.O.F = 1.307$$

IV- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE:

Les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope sont consignés dans le tableau 2. Le tableau 3 résumant les principales distances interatomiques ainsi que les angles des liaisons. Nous ne décrivons ici que la structure du composé $(NH_4)SnCl_4 \cdot H_2O$, vue que les deux complexes sont isostructuraux.

La figure 1 représente l'unité asymétrique du complexe $(NH_4)SnCl_4 \cdot H_2O$, où l'atome d'étain est lié à deux atomes de chlore Cl(1) et Cl(3), un ion chlorure non lié à l'étain [$Sn-Cl(2) = 3.321(2)\text{Å}$], un ion ammonium (NH_4^+) et une molécule d'eau.

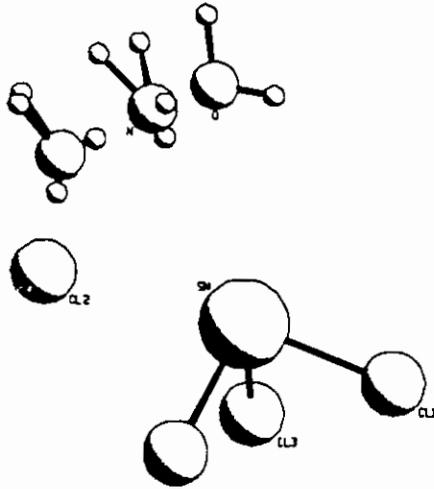


Figure 1: Pluto de l'unité asymétrique du complexe $(\text{NH}_4)\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Par symétrie nous aurons un deuxième atome de chlore Cl(3) lié à l'atome d'étain. Ce dernier sera donc lié à trois atomes de chlore par l'intermédiaire de trois liaisons courtes [$\text{Sn}-\text{Cl}(1) = 2.562(1)$ et $2\text{Sn}-\text{Cl}(3) = 2.568(1)\text{Å}$]. Il est du type SnCl_3E (SnX_3E) et présente une géométrie pyramidale trigonale où la base est définie par les trois atomes de chlore [Cl(3), Cl(1), Cl(3)]; le sommet du polyèdre étant occupé par la paire libre E (figures 2a et 2b).

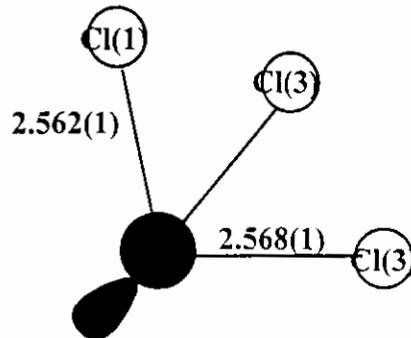


Figure 2a: Géométrie pyramidale trigonale de l'étain
- Distances interatomiques(Å)

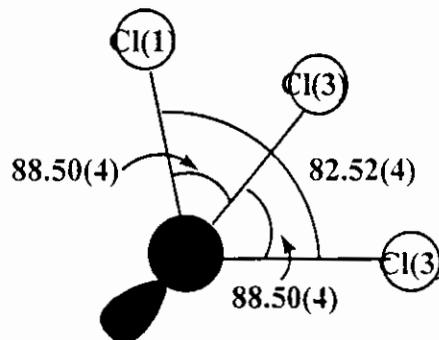


Figure 2b: Géométrie pyramidale trigonale de l'étain - Angles des liaisons(°)

A plus longue distance, l'étain interagit avec l'ion chlorure Cl(2) [$\text{Sn}\cdots\text{Cl}(2) = 3.321(1)\text{\AA}$] et deux atomes de chlore Cl'(3) de l'unité asymétrique voisine [$2\text{Sn}\cdots\text{Cl}(3) = 3.385(2)\text{\AA}$] (figures 3a et 3b), Cl'(2), et les deux Cl'(3) forment des angles avec Cl(1) et les deux Cl'(3) 173.2(1), 164.9(1) et 164.9(1) respectivement c'est à dire proches de 180° (diamétralement opposés). L'atome d'étain ainsi entouré par cinq atomes de chlore et un ion chlorure, présente la géométrie d'un octaèdre déformé. l'octaèdre (SnCl_5Cl^-) est déformé à cause de la paire libre qui repousse les deux atomes Cl(3) et l'ion Cl(2)⁻ loin de l'apex de la pyramide [$\text{SnCl}(1)\text{Cl}(3)\text{Cl}(3)\text{E}$]. Néanmoins, le doublet libre présente une faible stéréoactivité. En figure 3c est représenté le polyèdre (octaèdre) de coordination de l'atome d'étain.

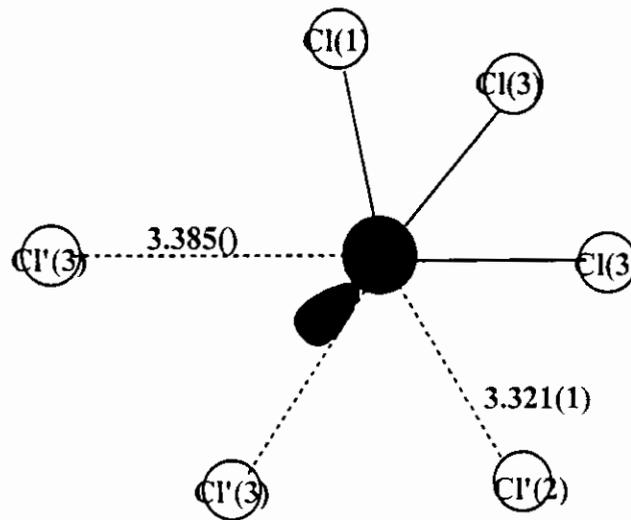


Figure 3a: Environnement octaédrique de l'atome d'étain
- Distances interatomiques(Å)

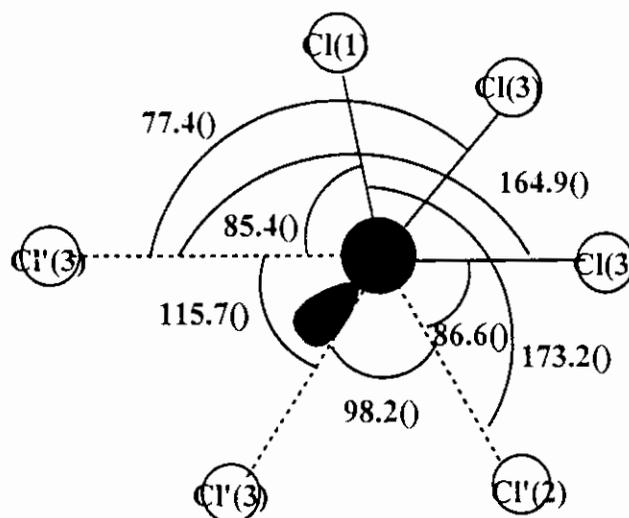


Figure 3b: Environnement octaédrique de l'atome d'étain
- Angles des liaisons($^\circ$)

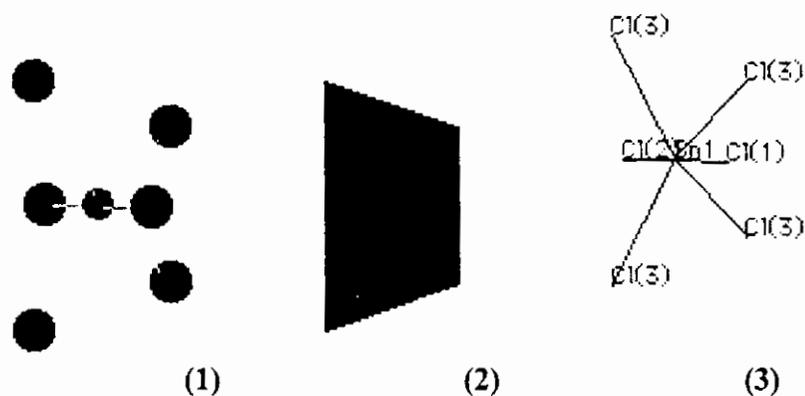
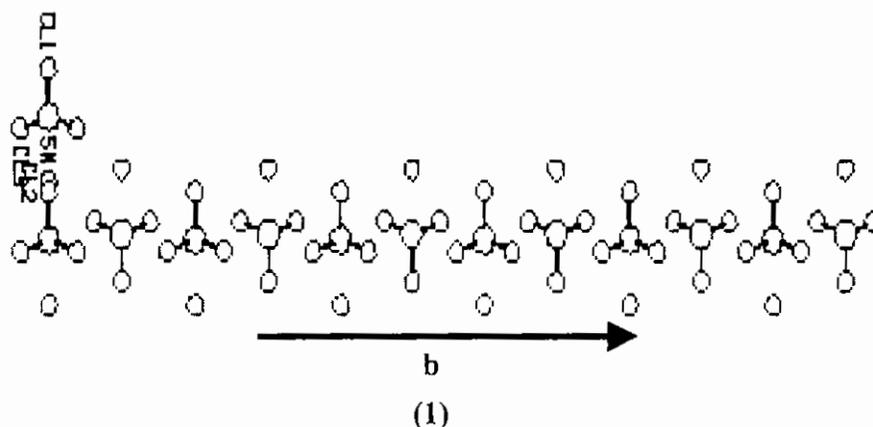


Figure 3a: Environnement octaédrique de l'étain

Les octaèdres $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)$ s'enchaînent le long de l'axe b formant une file d'octaèdres à côté commun. L'atome de chlore Cl(1) et l'ion chlorure $\text{Cl}(2)^-$ qui sont axiaux c'est à dire de part et d'autre du plan équatorial de l'octaèdre s'alternent une fois vers le haut et une fois vers le bas de ce plan tout au long de la file infinie $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)_n$ (figure 4a).



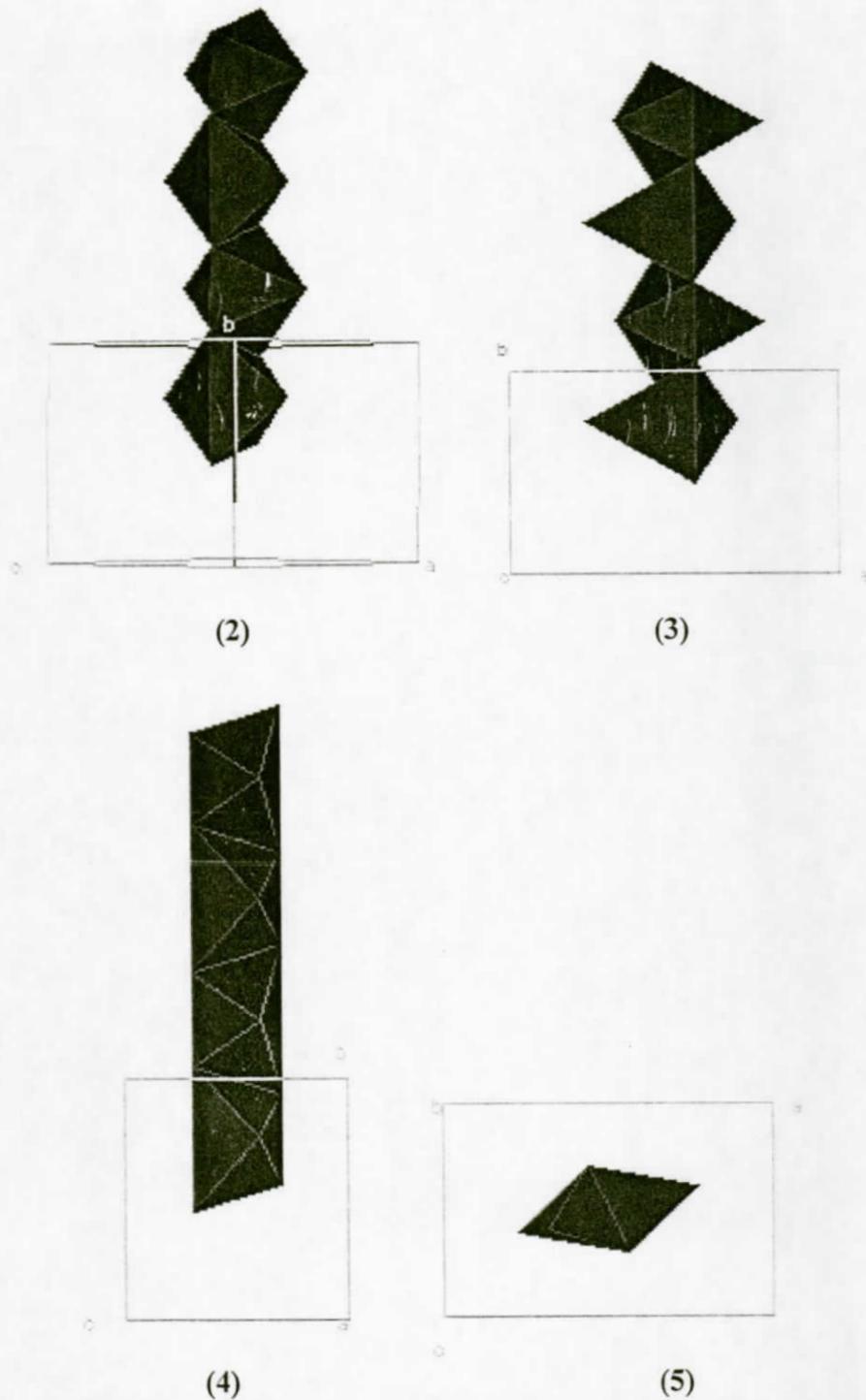


Figure 4: Enchaînement des 'octaèdres' (SnCl_5Cl^-) le long de l'axe b :

(1) : File d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) le long de l'axe b sans les interactions $\text{Sn}\dots\text{Cl}$.

(2) : File d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) en projection sur le plan (101).

(3) : File d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) en projection sur le plan (a, b).

(4) : File d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) en projection sur le plan (b, c).

(5) : File d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) en projection sur le plan (a, c).

Ces files anioniques infinies $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)_n$ se trouvent à $a = 0$ et $1/2$ et parallèlement à l'axe b (figure 5a). Les figures 5b et 5c, montrent ces files d'octaèdres sur les projections dans les plans (a, c) et (b, c) .

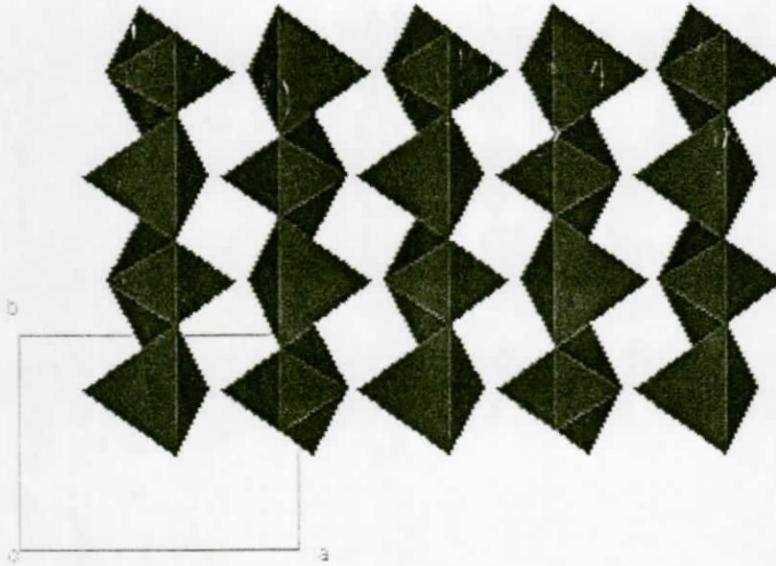


Figure 5a: Projection des files d'octaèdres $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)$ sur le plan (a, b) .

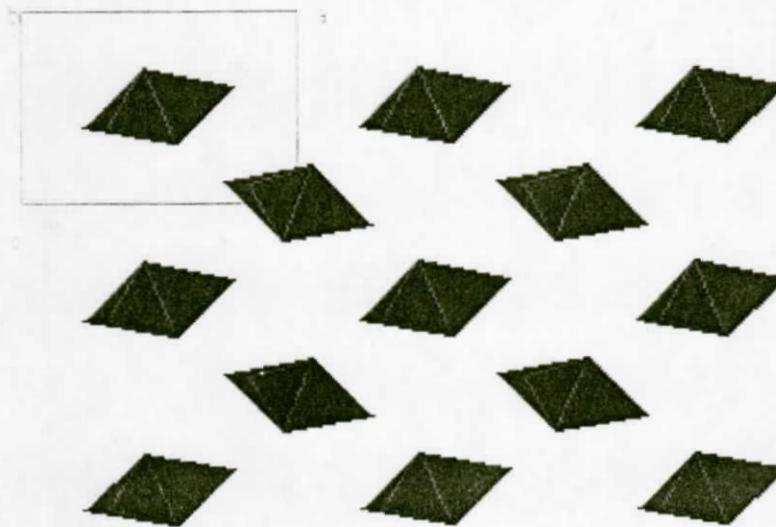


Figure 5b: Projection des files d'octaèdres $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)$ sur le plan (a, c) .



Figure 5c: Projection des files d'octaèdres (SnCl_5Cl^-) sur le plan (b, c).

Nous remarquons également sur la figure 5b, l'espace laissé libre entre ces chaînes d'octaèdres. Cet espace va être occupé par les ions $[\text{NH}_4]^+$ et les molécules d'eau. Cet espace est occupé par des ions ammonium et des molécules d'eau (figure 6a). Les molécules d'eau intercalent les différentes files, tandis que les ions ammonium sont de part et d'autre de ces molécules d'eau (figures 6b et 6c).

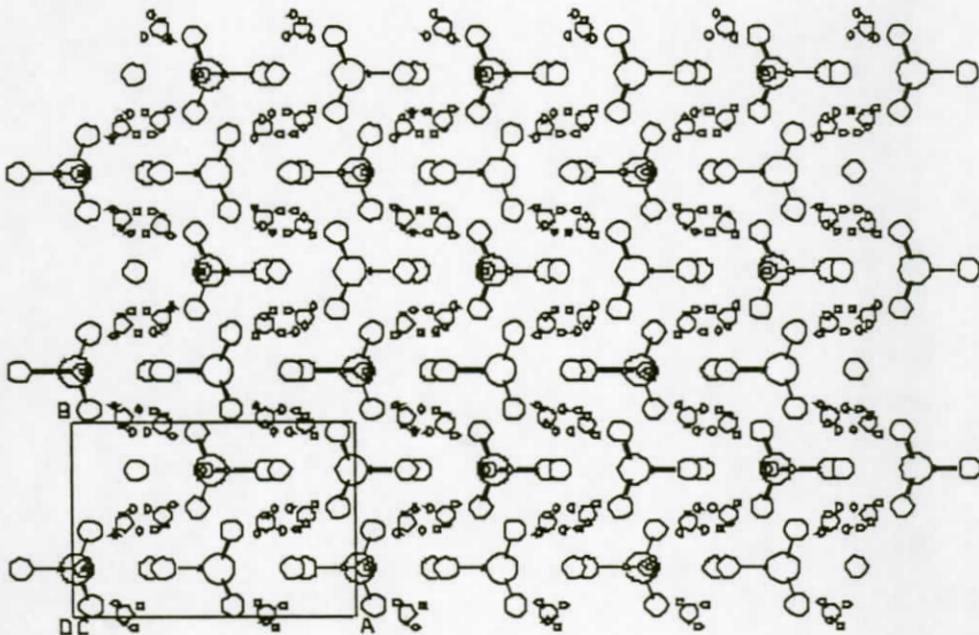


Figure 6a: Projection des files $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)_n$ et des ions ammonium sur le plan (a, b).

Les figures 6a et 6b qui représente la projection de la structure sur le plan (a, c), montre bien les files $(\text{SnCl}_5\text{Cl}^-)_n$ à $a = 0$ et $c = 0$ puis à $a = 1/2$ et $c = 1/2$. Entre ces files d'octaèdres s'insèrent des files de molécules d'eau à $a = 0$ et $c = 1/2$, puis à $a = 1/2$ et $c = 0$.

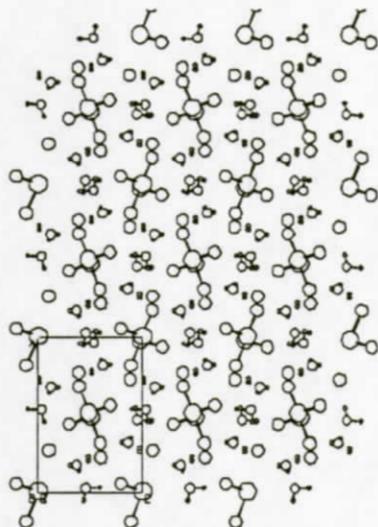
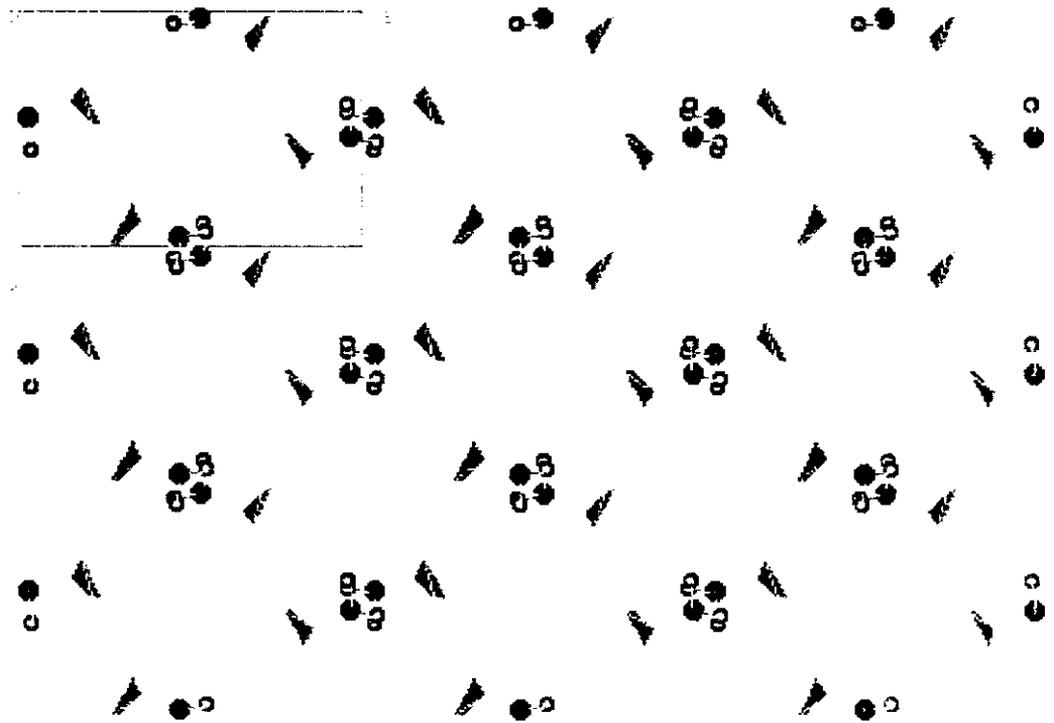


Figure 6b: Projection de la structure sur le plan (a, c), en ne tenant pas compte des interactions à plus longue distance.

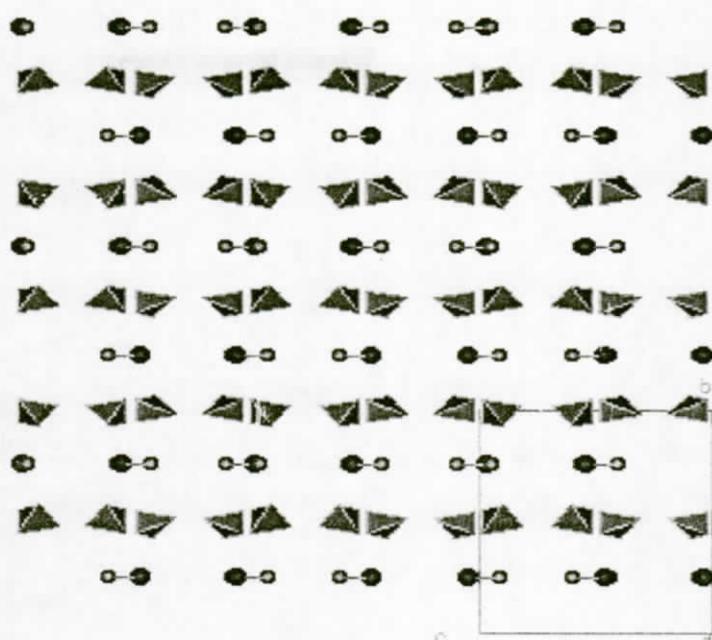


Figure 6c: Projection de la structure sur le plan (a, c), en considérant l'environnement octaédrique de l'étain et en tenant compte des liaisons hydrogène F...H.

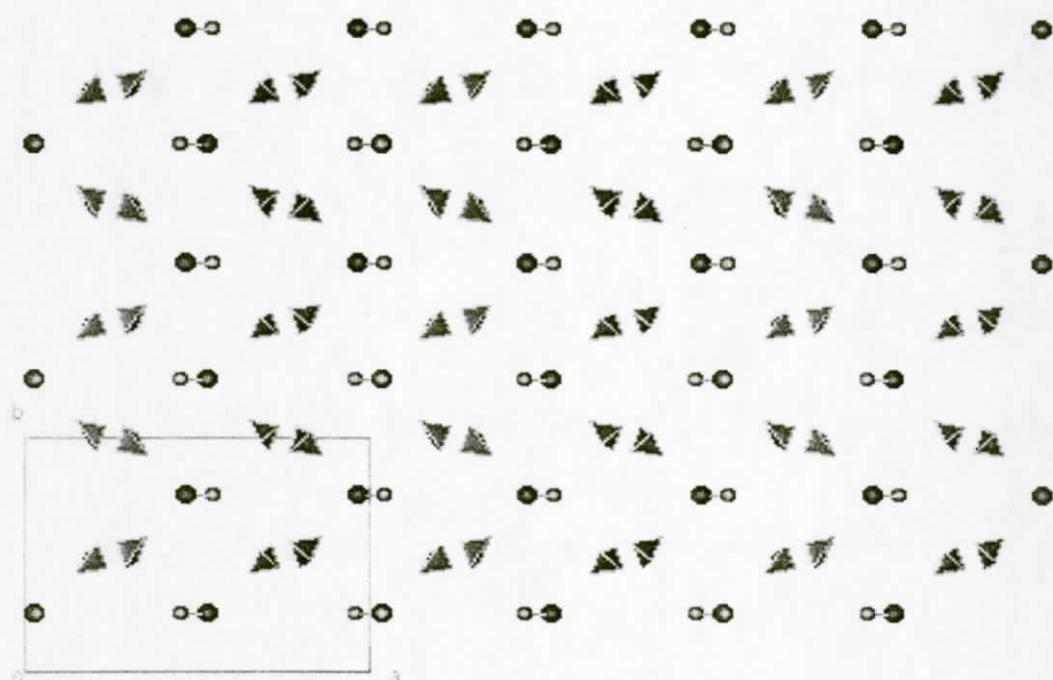
Les figures 6d, montrent les ions ammonium et les molécules d'eau sans les files d'octaèdres : la figure 6d(1), montre les positions des file de molécules d'eau aux milieux des côtés a et c. Les figures 6d(2) et 6d(3), nous montrent clairement, l'alignement des molécules d'eau et des ions ammonium le long de l'axe b.



(1)



(2)

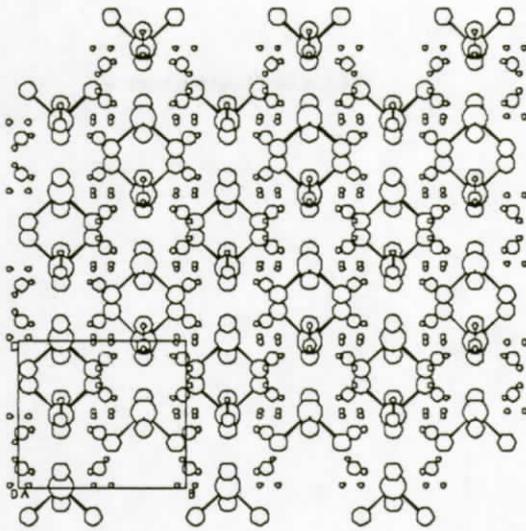


(3)

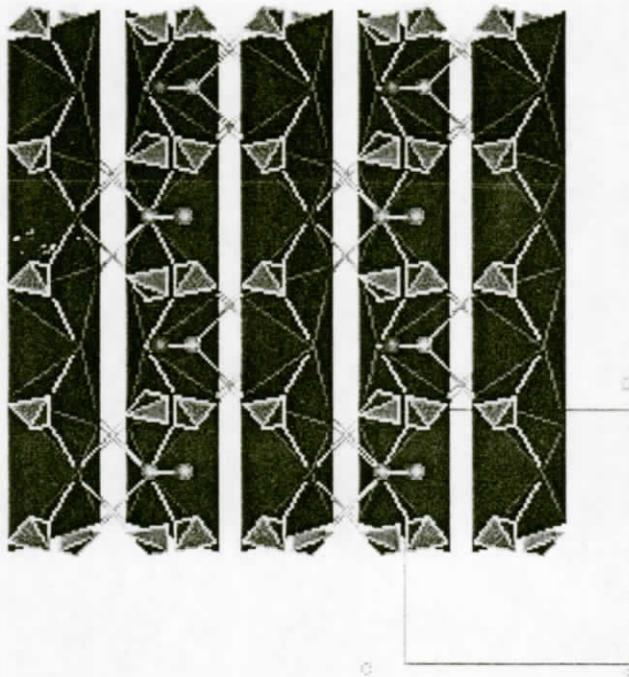
Figure 6d:

- (1)- Projection des molécules d'eau et des ions ammonium sur le plan (a, c).
 (2)- Projection des molécules d'eau et des ions ammonium sur le plan (b, c).
 (3)- Projection des molécules d'eau et des ions ammonium sur le plan (a, b).

La structure peut être décrite en étudiant sa projection sur le plan (b, c) (figure 7a). Nous observons, en figure 7a(1), les rangées $(\text{SnCl}_3\text{E})_n$ qui se déploient le long de l'axe b à $c = 0$ et $1/2$, entre lesquelles s'intercalent les tétraèdres (NH_4) et les molécules d'eau. En considérant les interactions à plus longues distances, nous obtenons la figure 7a(2) ; en fait ces rangées sont du type $[\text{SnCl}_4\text{E}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}_n$ car elles contiennent en plus les ions $\text{Cl}^{(2)}$ et les molécules d'eau qui se trouvent également à $b = 1/4$ et $3/4$. De part et d'autre de ces rangées, une succession d'ions $(\text{NH}_4)^+$ formant des files infinies parallèlement à l'axe c (à $b = 0$ et $1/2$). Chaque entité $[\text{SnCl}_4\text{E}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ se situe entre deux ions $(\text{NH}_4)^+$, nous obtiendrons la formulation $[\text{SnCl}_4\text{E}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}(\text{NH}_4)^+_2$, c'est à dire $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

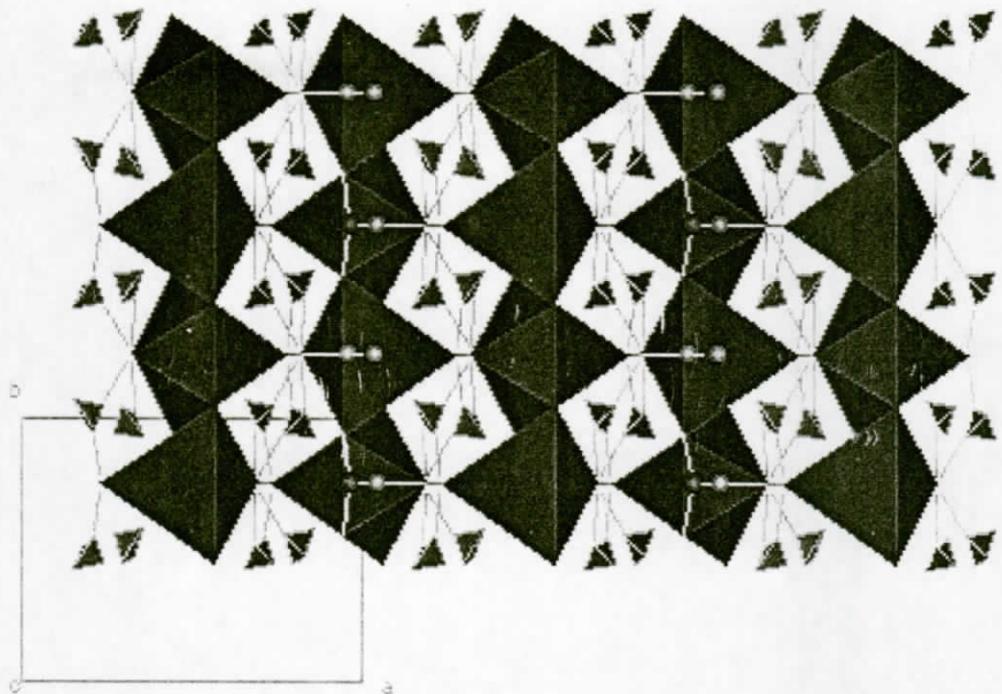


(1)

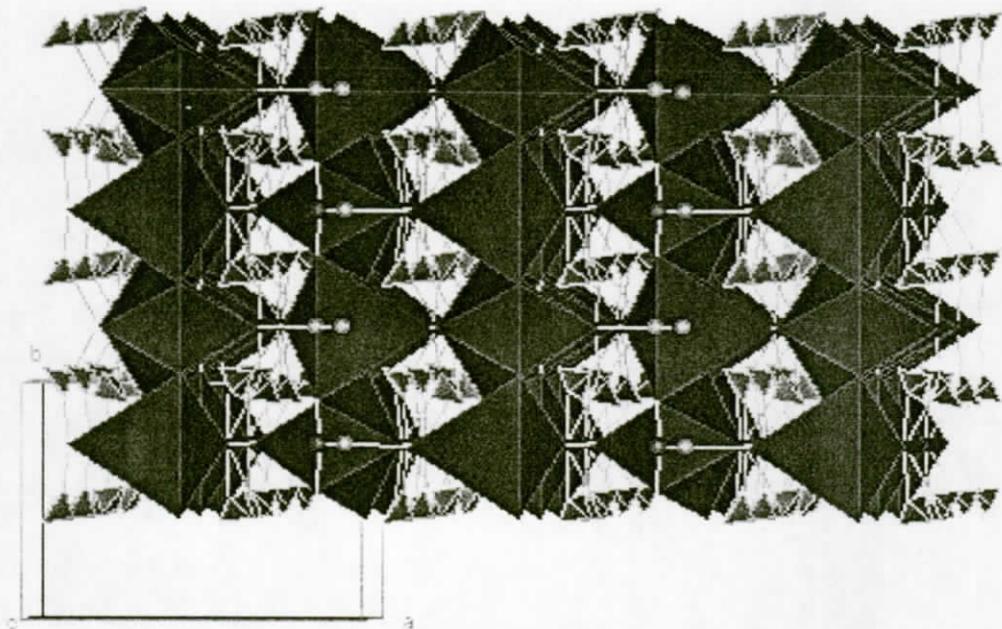


(2)

Figure 7a:(1)- Projection de la structure sur le plan (b, c) : rangées $(\text{SnCl}_3\text{E})_n$ (2)- Projection de la structure sur le plan (b, c) : rangées $[\text{SnCl}_4\text{E}(\text{H}_2\text{O})]^{2-n}$



(1)



(2)

Figure 7a:

(1)- Projection de la structure sur le plan (a, b).

(2)- Légère perspective de la projection de la structure sur le plan (a, b).

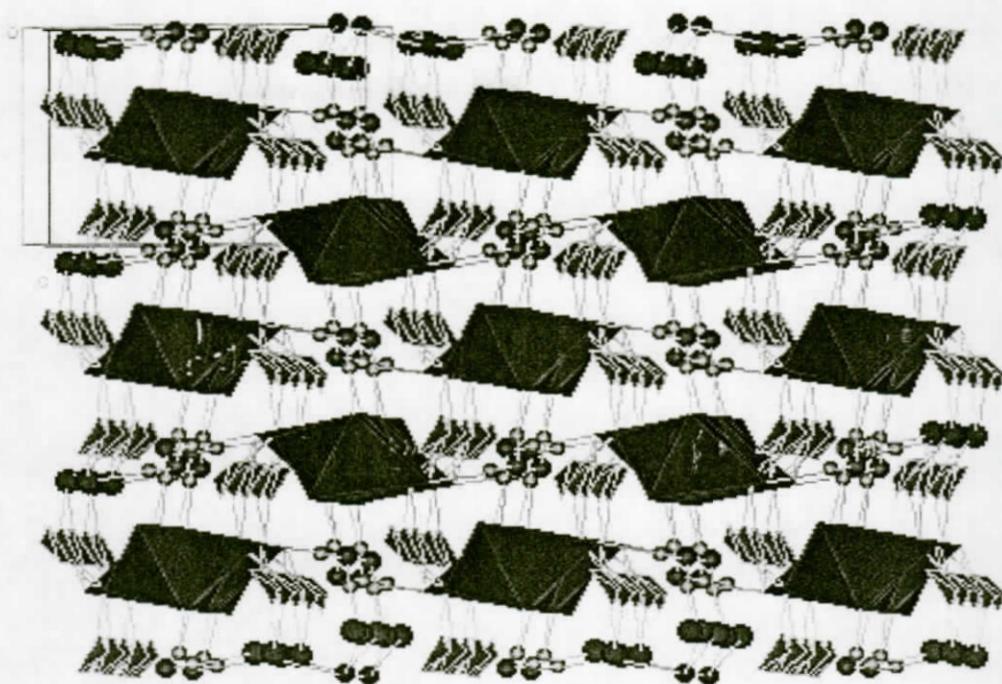


Figure 7b: Vue en perspective du réseau.

Les distances $N-O = 2.913(3)\text{\AA}$, $Sn...O = 3.792(1)\text{\AA}$ et $Cl'(2)...O = 3.263(2)\text{\AA}$ indiquent la présence de liaisons hydrogène $O...H-N$, $Sn...H-O$ et $Cl'(2)...H-O$.

La figure 8 schématise les différentes liaisons hydrogène. Les chaînes sont maintenues entre elles par des liaisons hydrogène $N-H...Cl$ [il s'agit de $N-H...Cl(3)$ et $N-H...Cl(3)$].

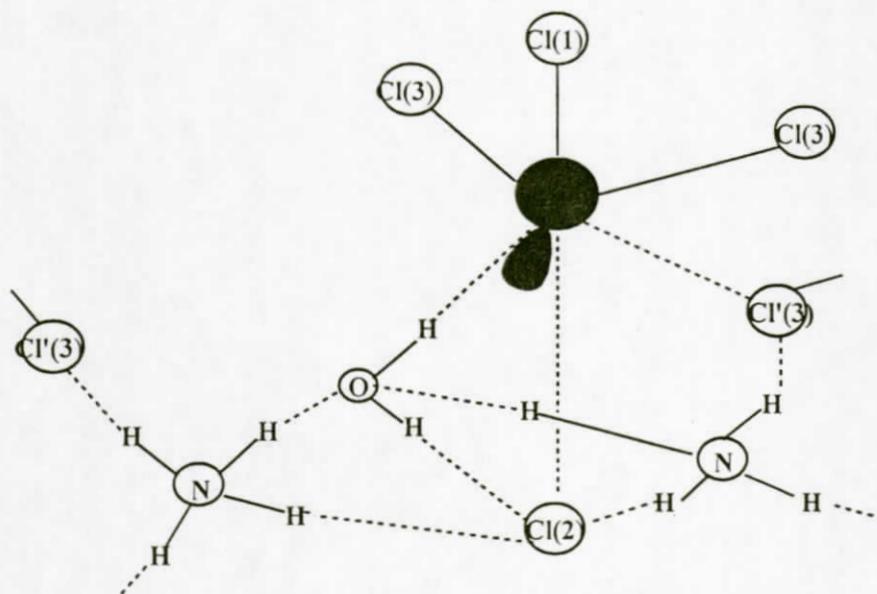


Figure 8: Vue schématique représentant les différentes liaisons hydrogène

V- DISCUSSION DE LA STRUCTURE:

Le tableau 4 donne une comparaison des distances et angles de liaisons du tétraèdre (pyramide trigonale) $[\text{SnCl}_3^-\text{E}]$ de notre complexe avec des composés contenant la même entité.

Tableau 4: Comparaison des distances et angles de liaisons de $(\text{SnCl}_3^- \text{E})$ dans quelques complexes

	$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Sr}(\text{SnCl}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CsSnCl_3
	Ce travail	Réf.[76]	Réf.[71]	Ce travail	Réf.[79]	Réf.[80]
Sn-Cl(1)	2.570(1)	2.563(1)	2.606(1)	2.63	2.627(4)	2.55(1)
Sn-Cl(3)	2.559(1)	2.561(5)	2.572(1)	2.54	2.608(4)	2.52(1)
Sn-Cl(3)	2.559(1)	2.551(6)	2.572(1)	2.54	2.577(5)	2.50(1)
Cl1-Sn-Cl3	88.50(4)	88.10(17)	87.65(3)	87.7	86.16(12)	86.9(2)
Cl1-Sn-Cl	88.50(4)	88.49(05)	87.65(3)	87.7	87.06(13)	90.3(3)
Cl3-Sn-Cl3	88.52(4)	88.76(18)	88.51(3)	90.8	93.86(13)	92.3(3)

VI- CONCLUSION:

L'étude de cette structure nous a permis de mettre en évidence, un composé différent des trois premiers. En effet la description de cette structure ne présente pas de succession de couches anioniques et cationiques, comme c'est le cas dans les trois autres complexes.

Nous constatons que les paires libres de l'étain ne se regroupent pas dans un plan pour former des clusters, mais s'alternent une fois vers le haut et une fois vers le bas pour une meilleure stabilisation du réseau.

Cette structure a déjà été rapportée par la littérature, mais dans un mauvais groupe d'espace. Nous avons apporté, à travers cette résolution structurale, la correction nécessaire du groupe d'espace (centrosymétrique). Cette mise au point s'est répercutée sur les distances, les angles de liaisons et même sur l'aspect général de la structure. Nous avons soumis pour publication, les résultats de cette étude avec celle du composé isostructural $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, où nous avons également discuté les positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau et leur corrélation avec les nombreuses études faites dans ce domaine.

⁷⁹- H.J.Hampt, F.Huber and H.W.Sandbote, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 435, 191(1977).

⁸⁰- F.R.Poulsen and S.E.Rasmussen, *Acta.Chem.Scand.*, 24, 150 (1970).

**ETUDE DE LA STRUCTURE
DE
 $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6, 2\text{H}_2\text{O}$**

Structure cristalline du composé $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6,2\text{H}_2\text{O}$.

Partie Expérimentale:

La synthèse a été réalisée par évaporation lente d'une solution de difluorure d'étain (II) SnF_2 et de Chlorure de sodium NaCl dans les proportions $\text{SnF}_2/\text{NaCl} = 0.5$. La solution est acidifiée par quelques gouttes de HF pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. Enfin quelques grumeaux d'étain métallique sont ajoutés afin de diminuer l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV).

Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) sur un cristal de dimensions (0.1x0.3x0.8) mm. Les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes ($2^\circ < \theta < 15^\circ$). 1495 réflexions ont été mesurées ($\theta < 30^\circ$) dans le quart de la sphère (h,-k,l) (h:0 à 8, k: -16 à 0, l: 0 à 18) dont 786 sont considérées comme observées ($I > 3\sigma(I)$). Trois réflexions standards ont été utilisées pour contrôler l'intensité toutes les 2 heures (variation $< 3\%$).

Les corrections de Lorentz-Polarisation ont été effectuées. La structure a été résolue par la Méthode de l'atome lourd par utilisation de la chaîne de programmes MoLEN⁸¹. A l'issue de l'affinement des coordonnées atomiques en considérant des facteurs d'agitation thermique isotropes, une correction de l'absorption ($\mu = 137.32 \text{ cm}^{-1}$) en utilisant le programme DIFABS⁸². L'affinement final en considérant des facteurs d'agitation thermiques anisotropes donne $R = 0.032$ et $R_w = 0.036$, $\text{GOF} = 1.108$, $W = 1 (P = 0.04)$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.926 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.151$.

⁸¹ C. K. Fair. An Interactive Intelligent Système for Crystal structure Analysis (MolEn), Version 5.1, ENRAF-NONIUS, Delft, The Netherlands (1990).

⁸²

Tableau 1: Données cristallographiques du composé
 $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule	$\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse Moléculaire	871.02
Système cristallin	orthorhombique
a (Å)	12.6349
b (Å)	5.8944
c (Å)	11.2155
z	2
Dcalc (g/cm³)	3.463
Dimensions du cristal (mm)	0.1 x 0.3 x 0.8
Groupe d'espace, N°	Pmc2 ₁ , 92
F₀₀₀	784
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα, 0.71073
Angle de balayage	1+0.35tgθ
Mode de Balayage	w/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1495
Nombre de réflexions utilisées	
pour l'affinement	836
Nombre de paramètres	107
R	0.039
Rw	0.049
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.537
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance	0.04

TABLEAU 2: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn(1)	0.22569(7)	0.4967(3)	0.058(1)	2.51(2)
Sn(2)	0.20286(8)	0.9952(3)	0.3283(1)	2.60(2)
Cl(1)	0.3344(3)	0.8699(6)	0.0818(4)	2.20(6)
Cl(2)	0.3317(3)	0.3817(7)	0.2797(4)	2.52(7)
Cl(3)	0.000	0.214(1)	-0.0837(6)	3.0(1)
Na(1)	0.000	-0.110(1)	0.0910(8)	2.0(2)
Na(2)	0.500	0.746(2)	-0.072(1)	2.7(2)
Na(3)	0.000	0.597(1)	-0.2195(8)	2.0(2)
F(1)	0.1242(6)	0.745(2)	-0.0676(9)	2.0(1)
F(2)	0.1131(7)	0.136(1)	0.1968(7)	2.0(2)
F(3)	-0.1165(2)	0.3164(3)	0.5789(2)	2.45(4)
O(1)	0.500	0.109(3)	-0.182(2)	3.8(4)
O(2)	0.500	0.391(3)	0.023(2)	4.8(5)
H1	0.4621(4)	0.0030(2)	0.3175(2)	4*
H2	0.4533(3)	0.2255(9)	0.8525(5)	4*
H3	0.500	0.2761(3)	0.0725(1)	4*
H4	0.4465(2)	0.4781(1)	0.5586(6)	4*

* Valeurs non affinées.

**TABLEAU 3: Distances interatomiques(Å) et angles de liaisons(°)
dans le composé Na₃Sn₄Cl₅F₆,2H₂O**

Sn(1) - Cl(1) = 2.607(4)	Cl(1)- Sn(1)- F(1) = 80.1(2)
Sn(1) - F(1) = 2.402(9)	Cl(1)- Sn(1)- F(3) = 86.8(3)
Sn(1) - F(3) = 2.050(9)	F(1)- Sn(1)- F(3) = 76.3(3)
Sn(1) ... Cl(2) = 2.904(4)	Cl(1)- Sn(1)... Cl(2) = 82.3(1)
Sn(1) ... Cl(2) = 3.472(4)	Cl(1)- Sn(1)... F(2) = 142.8(2)
Sn(1) ... F(2) = 2.995(8)	Cl(2)... Sn(1)- F(1) = 152.9(3)
	Cl(2)... Sn(1)... F(2) = 66.9(2)
	Cl(2)... Sn(1)- F(3) = 82.4(3)
	F(1)- Sn(1)... F(2) = 118.9(3)
	F(2)... Sn(1)- F(3) = 69.4(3)
Sn(2) - Cl(2) = 2.853(4)	Cl(2)- Sn(2)- F(1) = 78.0(2)
Sn(2) - F(1) = 2.16(1)	Cl(2)- Sn(2)- F(2) = 81.5(2)
Sn(2) - F(2) = 2.037(8)	F(1)- Sn(2)- F(2) = 81.7(3)
Sn(2) ... Cl(3) = 3.009(4)	Cl(1)- Sn(2)... Cl(2) = 82.3(1)
Sn(2) ... Cl(1) = 3.309(4)	Cl(1)- Sn(2)... F(2) = 142.8(2)
Sn(2) ... F(3) = 2.942(9)	Cl(2)... Sn(2)- F(1) = 152.9(3)
	Cl(2)... Sn(2)... F(2) = 66.9(2)
	Cl(2)... Sn(2)- F(3) = 82.4(3)
	F(1)- Sn(2)... F(2) = 118.9(3)
	F(2)... Sn(2)- F(3) = 69.4(3)
Na(1) - Cl(3) = 2.739(8)	2Cl(3)- Na(1)- F(1) = 74.3(2)
2Na(1) - F(1) = 2.539(8)	2Cl(3)- Na(1)- F(2) = 85.9(2)
2Na(1) - F(2) = 2.351(6)	2Cl(3)- Na(1)- F(3) = 137.2(2)
2 Na(1) - F(3) = 2.295(9)	F(1)- Na(1)- F(1) = 77.4(2)
	2F(1)- Na(1)- F(2) = 160.1(9)
	2F(1)- Na(1)- F(2) = 100.2(9)
	2F(1)- Na(1)- F(3) = 117.7(9)
	2F(1)- Na(1)- F(3) = 69.5(3)

	F(2)- Na(1)- F(2) = 75.2(9)
	2F(2)- Na(1)- F(3) = 126.9(3)
	2F(2)- Na(1)- F(3) = 78.9(3)
	F(3)- Na(1)- F(3) = 81.3(3)
Na(3) - Cl(3) = 2.722(3)	2Cl(3)- Na(3)- F(1) = 84.9(2)
2 Na(3) - F(1) = 2.479(8)	2Cl(3)- Na(3)- F(3) = 78.9(2)
2 Na(3) - F(2) = 2.336(8)	2Cl(3)- Na(3)- F(2) = 142.0(2)
2 Na(3) - F(3) = 2.376(1)	F(1)- Na(3)- F(1) = 79.7(2)
	2F(1)- Na(3)- F(2) = 69.3(2)
	2F(1)- Na(3)- F(2) = 115.7(9)
	2F(1)- Na(3)- F(3) = 163.8(9)
	2F(1)- Na(3)- F(3) = 98.9(3)
	F(2)- Na(3)- F(2) = 75.7(9)
	2F(2)-Na(3)- F(3) = 124.6(3)
	2F(2)- Na(3)- F(3) = 78.2(3)
	F(3)- Na(3)- F(3) = 78.0(3)
2 Na(2) - Cl(1) = 2.810(7)	Cl(1)- Na(2)- Cl(1) = 96.2(2)
2 Na(2) - Cl(2) = 2.805(7)	2Cl(1)- Na(2)- Cl(2) = 178.3(2)
Na(2) - O(1) = 2.417(8)	2Cl(1)- Na(2)- Cl(2) = 82.5(2)
Na(2) - O(2) = 2.372(8)	2Cl(1)- Na(2)- O(1) = 94.4(3)
	2Cl(1)- Na(2)- O(2) = 86.8(4)
	Cl(2)- Na(2)- Cl(2) = 98.8(2)
	2Cl(2)- Na(2)- O(1) = 86.8(3)
	2Cl(2)- Na(2)- O(2) = 92.0(4)
	O(1) - Na(2)- O(2) = 178.2(7)

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE:

L'ensemble des données cristallographiques est résumé dans le tableau 1. Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes.

Environnement des atomes d'étain:

Les atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) sont du type SnX₃E (SnF₂ClE); Chacun est lié à deux fluor et un chlore (figures 1a et 1b). Les distances Sn-Cl sont de 2.608(3)Å et 2.856(8) Å pour Sn(1) et Sn(2) respectivement. D'autre part, ils sont liés à 2 fluors chacun avec deux distances différentes (une liaison moyenne et une liaison courte).

$$\begin{array}{ll} \text{Sn(1)-F(1)} = 2.392(7) & \text{et} \quad \text{Sn(2)-F(1)} = 2.155(7). \\ \text{Sn(1)-F(3)} = 2.034(7) & \text{et} \quad \text{Sn(2)-F(2)} = 2.036(6). \end{array}$$

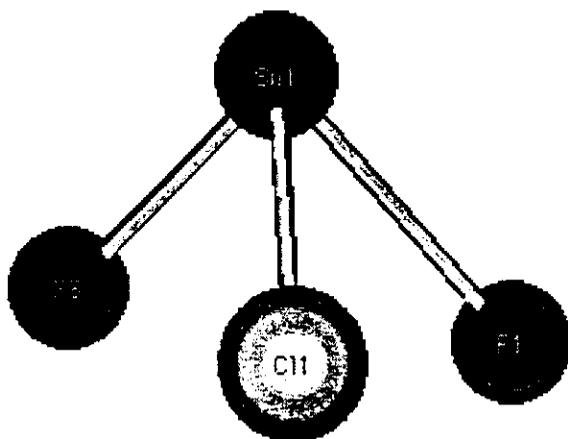


Figure 1a: Environnement de l'étain Sn(1).

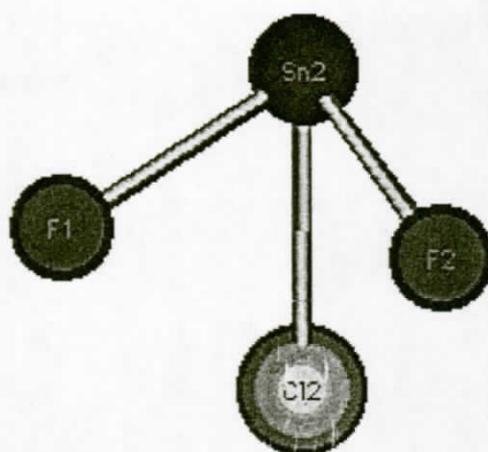


Figure 1b: Environnement de l'étain Sn(2).

A plus longue distance, les deux atomes interagissent avec un atome de chlore et un atome de fluor chacun (figures 2a et 2b) avec des distances:

$$\text{Sn}(1)\dots\text{Cl}(2) = 2.904(4) \quad \text{et} \quad \text{Sn}(2)\dots\text{Cl}(3) = 3.009(4) .$$

$$\text{Sn}(1)\dots\text{F}(2) = 2.995(8) \quad \text{et} \quad \text{Sn}(2)\dots\text{F}(3) = 2.942(9) .$$

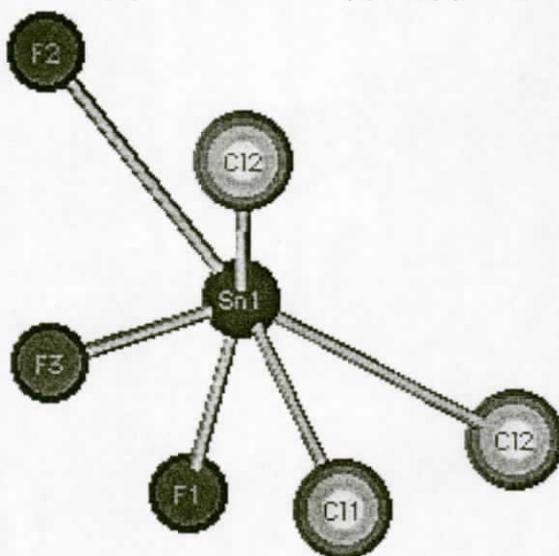


Figure 2a: Environnement octaédrique de l'étain Sn(1).

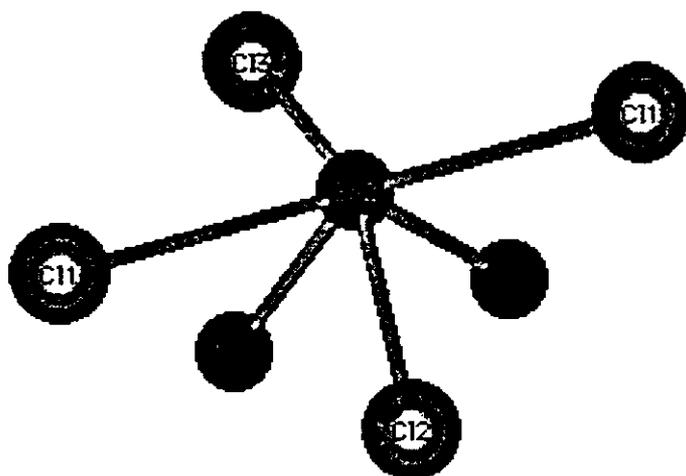


Figure 2b: Environnement octaédrique de l'étain Sn(2).

Leur environnement est alors du type SnX_5E . Les deux atomes d'étain (Sn(1) et Sn(2)) s'associent par l'intermédiaire du fluor F(1) pour former le dimère $[\text{Cl}(1)\text{F}(3)\text{Sn}(1)\text{F}(1)\text{Sn}(2)\text{F}(2)\text{Cl}(2)]$ (sous la forme $\text{Sn}_2\text{X}_5\text{E}_2$), figure 3a.

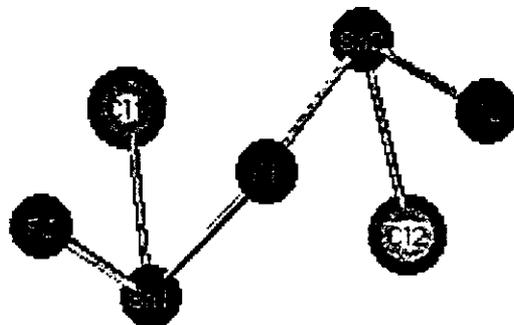


Figure 3a: Dimère $\text{Cl}(1)\text{F}(3)\text{Sn}(1)\text{F}(1)\text{Sn}(2)\text{F}(2)\text{Cl}(2)$.

La projection de ces dimères sur le plan (a, c), montre que ces derniers sont situés à $a = \frac{1}{4}$ et $a = \frac{3}{4}$ approximativement (figure 3b). La figure 3c montre les détails de la couche située à $a = \frac{3}{4}$ en projection sur le plan (b, c).

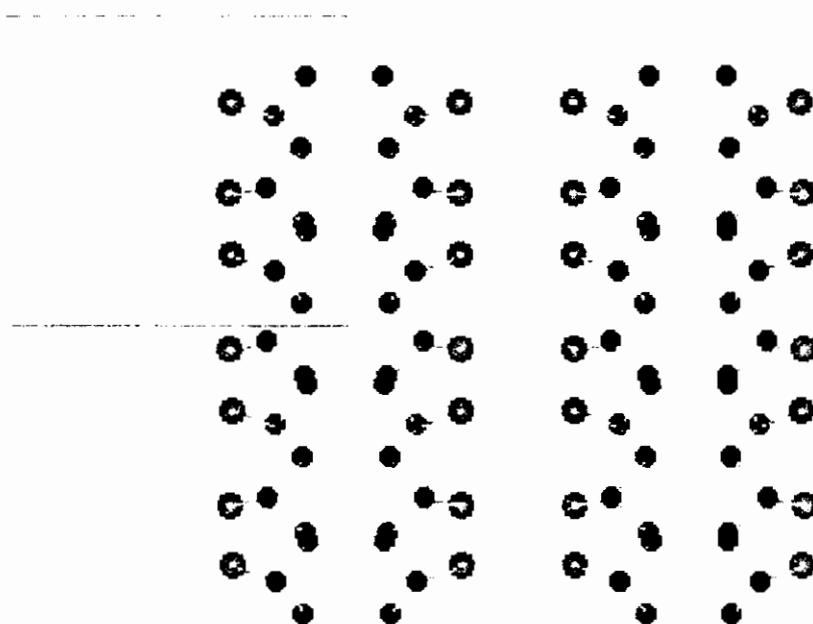


Figure 3b: Projection des dimères $\text{Cl}(1)\text{F}(3)\text{Sn}(1)\text{F}(1)\text{Sn}(2)\text{F}(2)\text{Cl}(2)$ sur le plan (a, c).

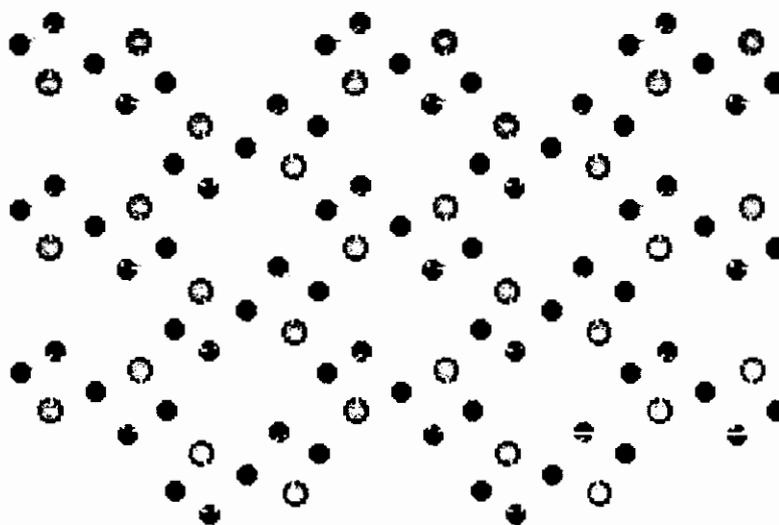


Figure 3c: Projection de la couche de dimères $\text{Cl}(1)\text{F}(3)\text{Sn}(1)\text{F}(1)\text{Sn}(2)\text{F}(2)\text{Cl}(2)$ située à $a = \frac{1}{4}$ en projection sur le plan (b, c).

Environnement des atomes de sodium:

On distingue deux types d'atomes de sodium:
Na(1) et Na(3) :

Na(1) et Na(3) possèdent tous deux une coordination 7, ils sont liés à 6 fluor et un chlore chacun (figures 4a et 4b).

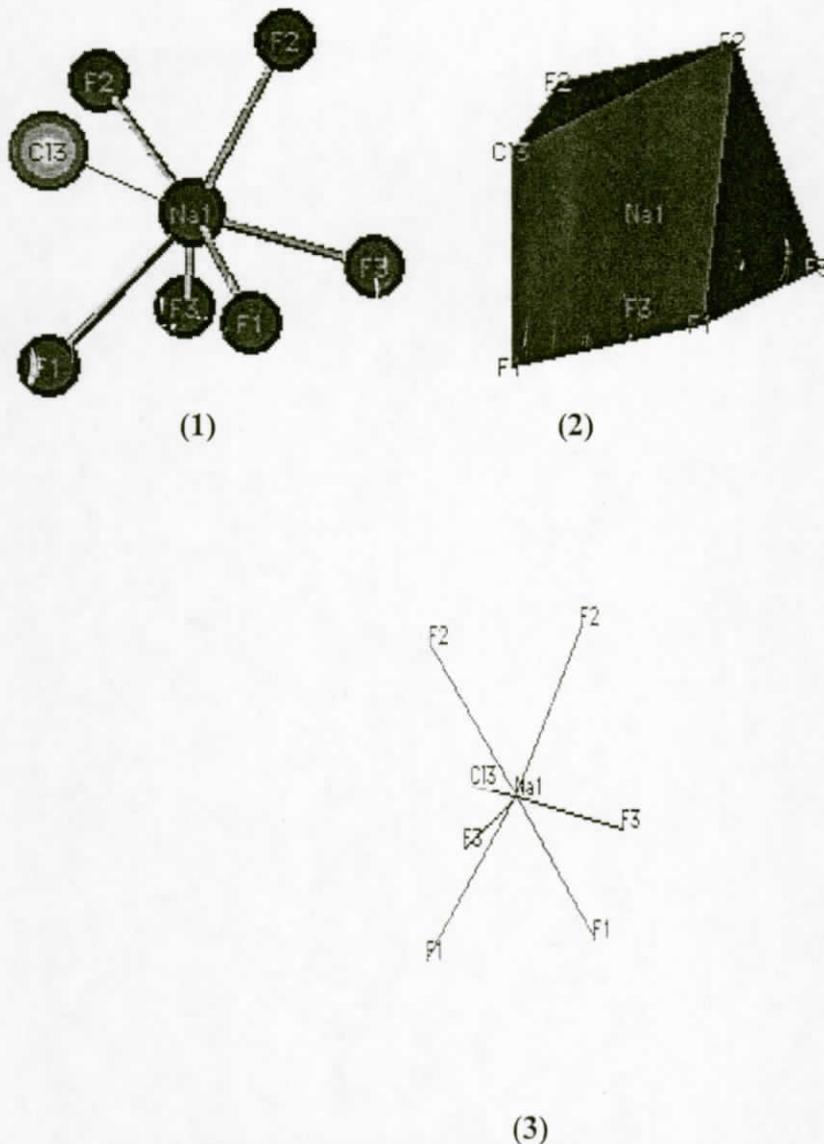
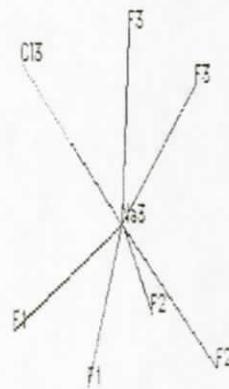
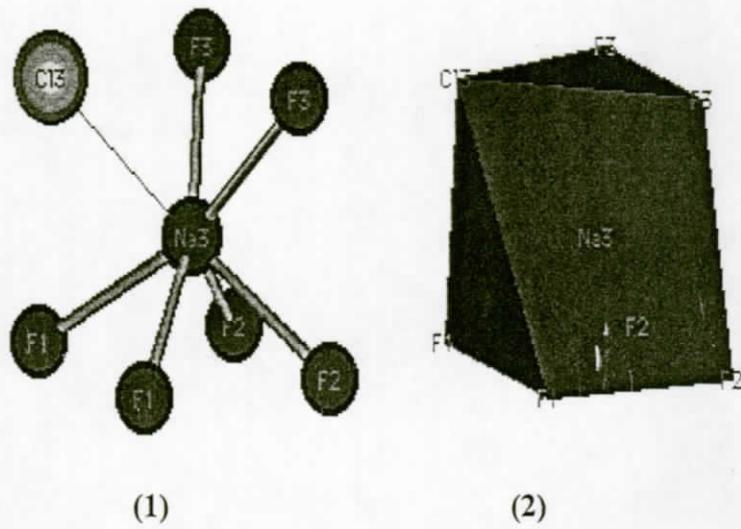


Figure 4a: Environnement de l'atome de sodium Na(1).

(1)- Model éclaté montrant un environnement 7 pour Na(1).

(2)- Polyèdre de coordination de Na(1) : prisme monocapé à base triangulaire.

(3)- Squelette de l'environnement de Na(1), montrant les différentes liaisons.



(3)

Figure 4b: Environnement de l'atome de sodium Na(3).

(1)- Model éclaté montrant un environnement 7 pour Na(3).

(2)- Polyèdre de coordination de Na(3) : prisme monocapé à base triangulaire.

(3)- Squelette de l'environnement de Na(3), montrant les différentes liaisons.

L'atome de chlore Cl(3) ponte les atomes de sodium Na(1) et Na(3) avec des longueurs de liaisons comparables :

$$\text{Na}(1) - \text{Cl}(3) = 2.739(8) \quad \text{et} \quad \text{Na}(3) - \text{Cl}(3) = 2.722(3)$$

D'autres parts, chaque atome de sodium (Na(1) et Na(3)) est lié à: 2 F(1), 2 F(2) et 2 F(3) donnant ainsi des liaisons dont les longueurs varient entre 2.539(1)Å et 2.295(1)Å (tableau 3).

Les polyèdres à atome central Na(1) s'enchaînent par les sommets [par l'intermédiaire du chlore Cl(3)] et par les arêtes [côtés F(1)-F(1), F(2)-F(2) ou F(3)-F(3)] (figure 4c et 4d). De même chaque polyèdre à atome central Na(3) s'associe par un sommet et 3 arêtes à 4 polyèdres Na(1)F₆Cl. Cet enchaînement bidimensionnel forme une couche parallèle au plan (b, c) (figure 4f). Cette couche (NaF₆Cl)_n va se répéter périodiquement le long de l'axe a (figure 4g).

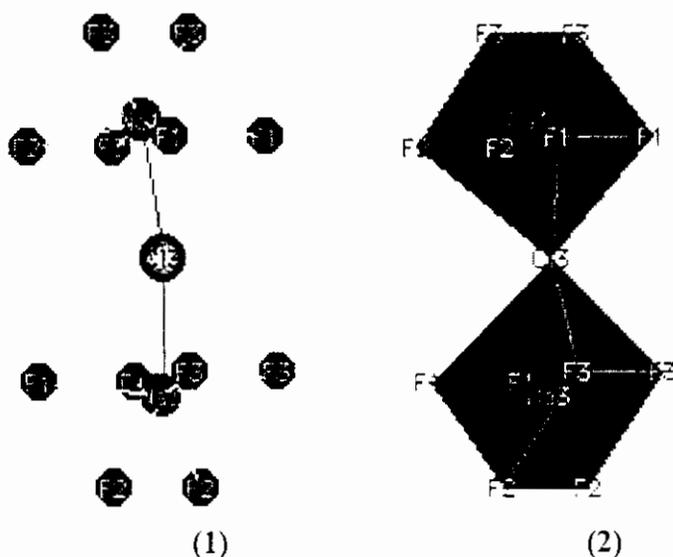
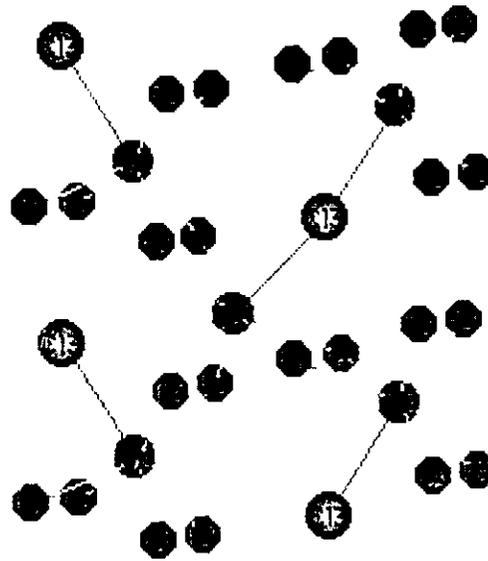


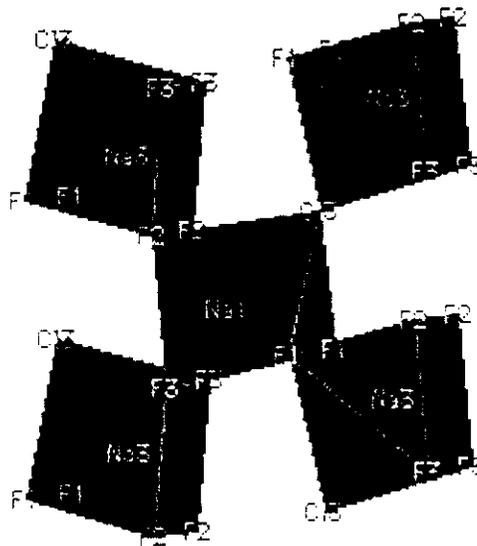
Figure 4c: Enchaînement de deux polyèdres NaF₆Cl par les sommets.

(1)- Model éclaté montrant la jonction des deux polyèdres par l'intermédiaire de Cl(3).

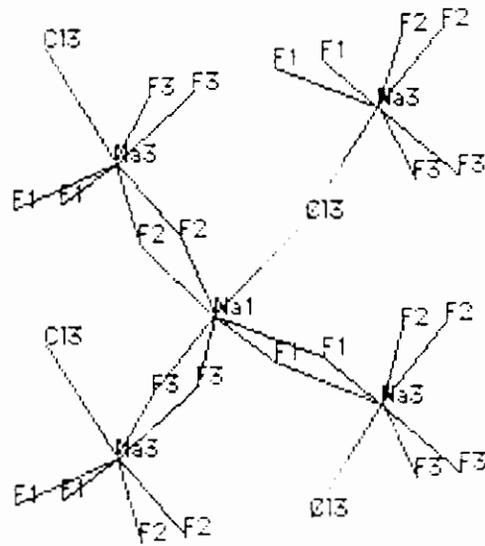
(2)- Polyèdres NaF₆Cl à sommet commun Cl(3).



(1)



(2)



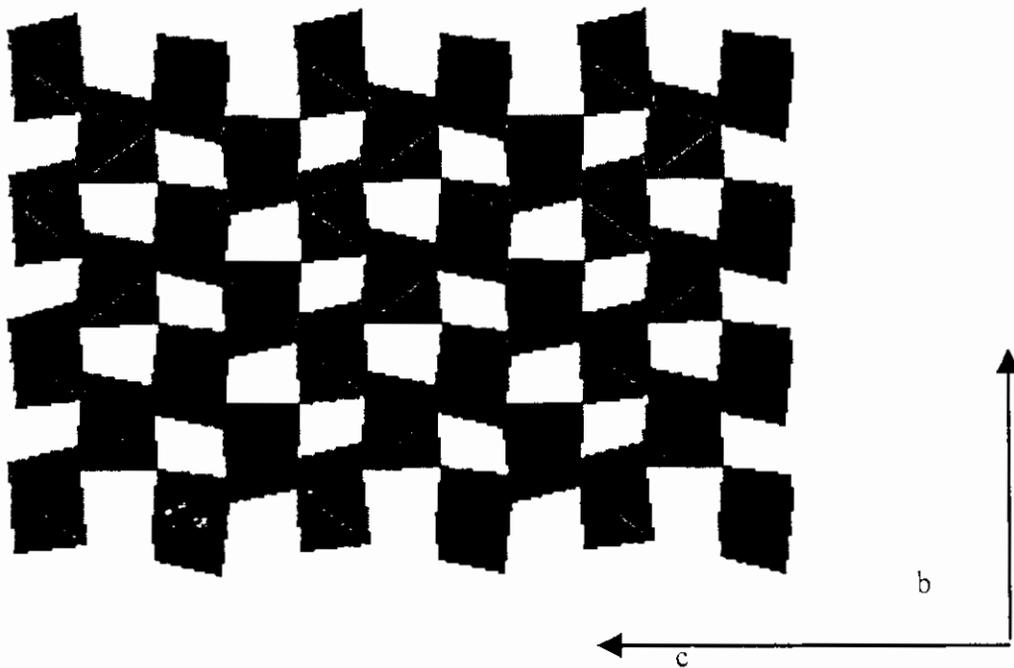
(3)

Figure 4d: Environnement du polyèdre $\text{Na}(1)\text{F}_6\text{Cl}$ par 4 polyèdres $\text{Na}(3)\text{F}_6\text{Cl}$.

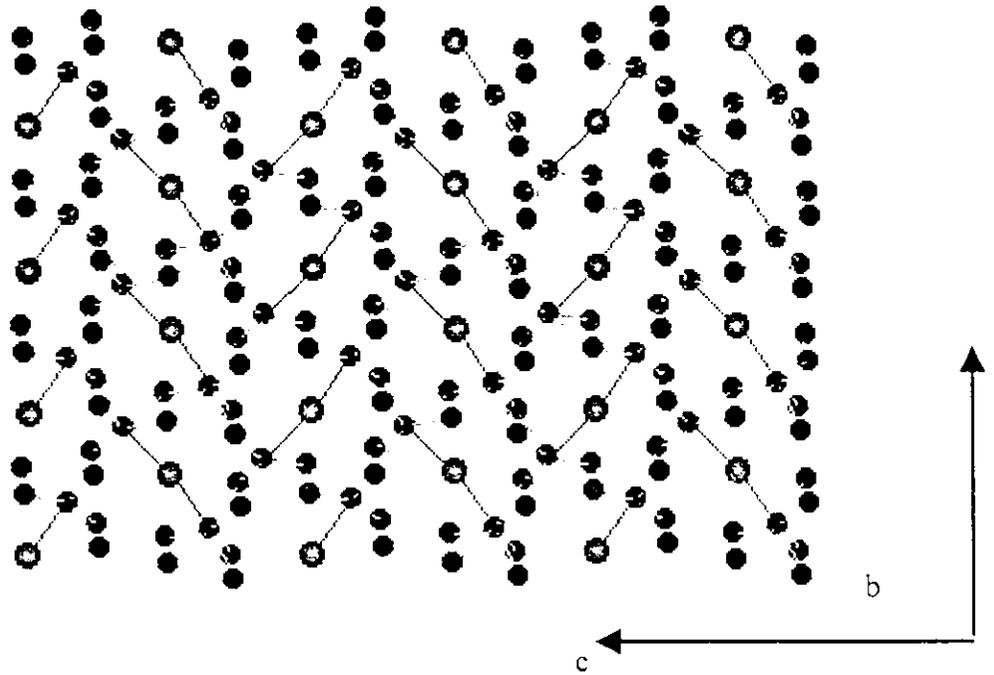
(1)- Model éclaté montrant les jonctions entre les polyèdres : par un sommets et par les arêtes.

(2)- Polyèdres NaF_6Cl à sommet et côtés communs.

(3)- squelette de l'environnement du polyèdre $\text{Na}(1)\text{F}_6\text{Cl}$.



(1)



(2)

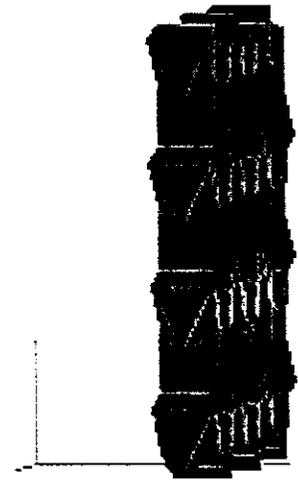
Figure 4f: Enchaînement des polyèdres $\text{Na}(1)\text{F}_6\text{Cl}$ et $\text{Na}(3)\text{F}_6\text{Cl}$ par les sommets et les arêtes.

(1)- Projection de la couche de polyèdres sur le plan (b, c).

(2)- Détail de la couche $(\text{NaF}_6\text{Cl})_n$.



(1)



(2)



(3)

Figure 4g:

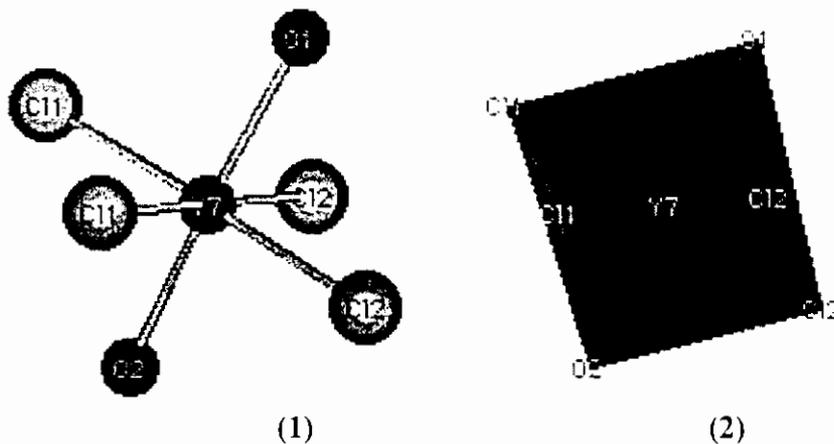
- (1)- Projection de la couche de polyèdres $(\text{NaF}_6\text{Cl})_n$, située à $a = 0$, sur le plan (b, c) .
 (2)- Vue en perspective de la couche $(\text{NaF}_6\text{Cl})_n$, située à $a = 0$.
 (3)- Succession de couches $(\text{NaF}_6\text{Cl})_n$, le long de l'axe a .

Na(2) a un environnement octaédrique (coordination 6). Il est lié à 4 chlore et deux oxygène (2 molécules d'eau).

Les longueurs de liaisons sont comparables:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ Na}(2) - \text{Cl}(1) = 2.810(7) \quad \text{et} \quad 2 \text{ Na}(2) - \text{Cl}(2) = 2.805(7) \\ \text{ Na}(2) - \text{O}(1) = 2.417(8) \quad \quad \quad \text{et} \quad \text{ Na}(2) - \text{O}(2) = 2.372(8). \end{array}$$

Les angles de liaisons (tableau 3) montrent que l'octaèdre $\text{Na}(2)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ est légèrement déformé (figure 5a).

**Figure 5a:** Environnement de l'atome de sodium Na(2).

- (1)- Model éclaté montrant un environnement octaédrique pour Na(2).
 (2)- Polyèdre de coordination de Na(2) : octaèdre légèrement déformé.

Les figures 5b, 5c et 5d, montrent les projections de ces octaèdres $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ sur les plans (a, c), (b, c) et (a, b) respectivement.

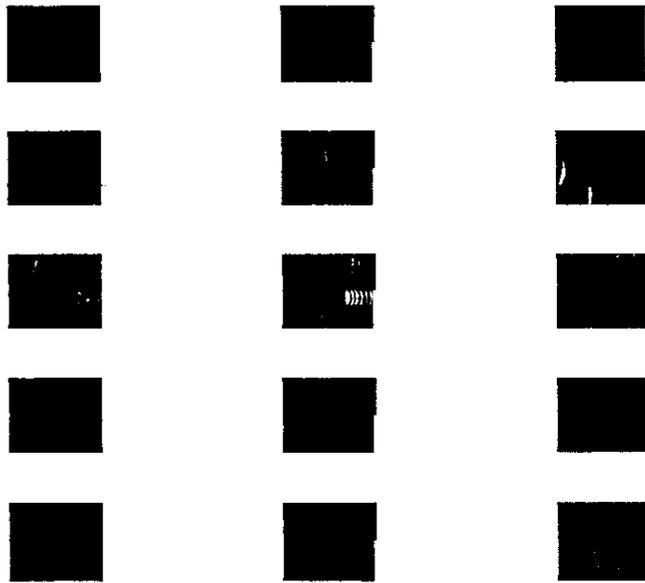


Figure 5b: Projection des octaèdres $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, sur le plan (a, c).

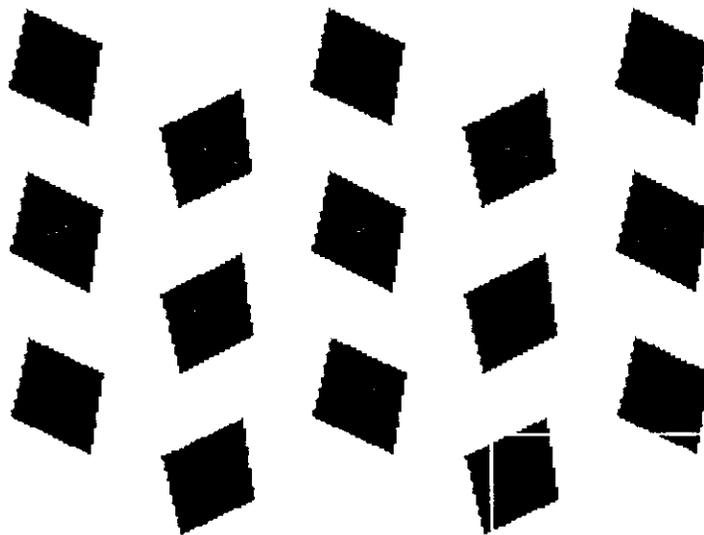


Figure 5c: Projection des octaèdres $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, sur le plan (b, c).

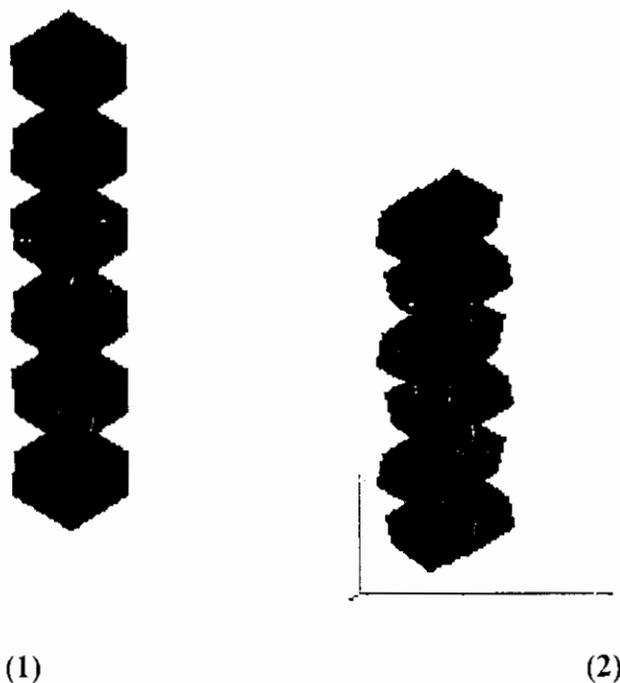


Figure 5d: Projection des octaèdres $[\text{Na}(2)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, sur le plan (a, b).

Vu que les atomes de fluor F(1), F(2) et F(3) sont communs aux étains et aux sodium Na(1) et Na(3); Nous avons représenté en figure 6a, l'unité asymétrique qui résulte de la mise en commun de ces fluor; il s'agit de l'entité anionique $(\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6)^-$. Ces entités anioniques $(\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6)^-$ s'associent entre elles au moyen des fluor F(2) et F(3) pour donner une couche anionique $(\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6)^-_n$ (figures 6b, 6c et 6d).

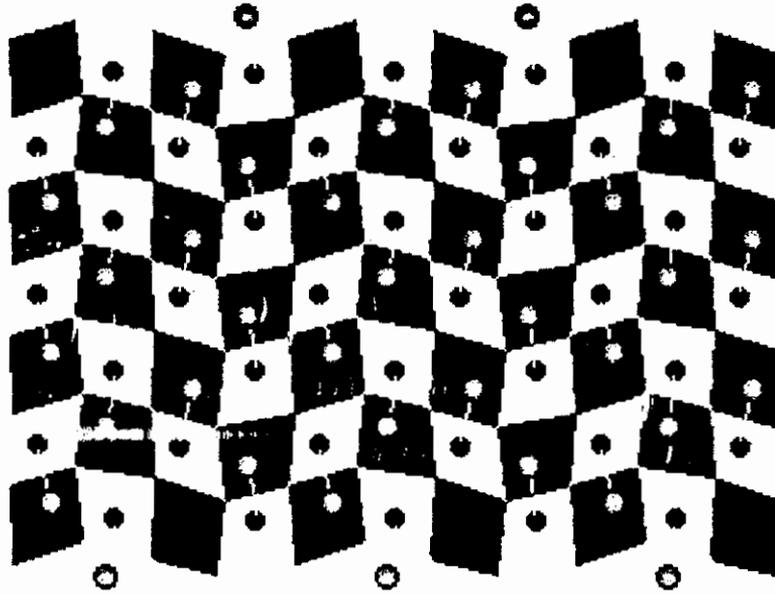


Figure (6b) : Enchaînement des entités anioniques $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]^-$ et formation de la couche anionique $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]_n^-$
Projection de la couche située à $a = 0$ sur le plan (b,c).

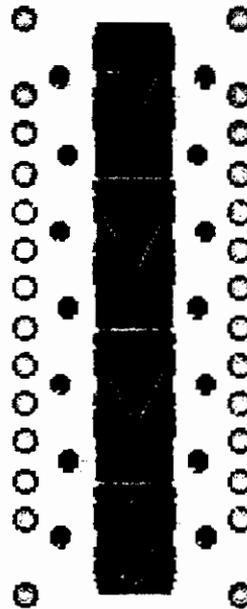


Figure (6c) : Projection de la couche anionique $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]_n^-$ sur le plan (a,b).

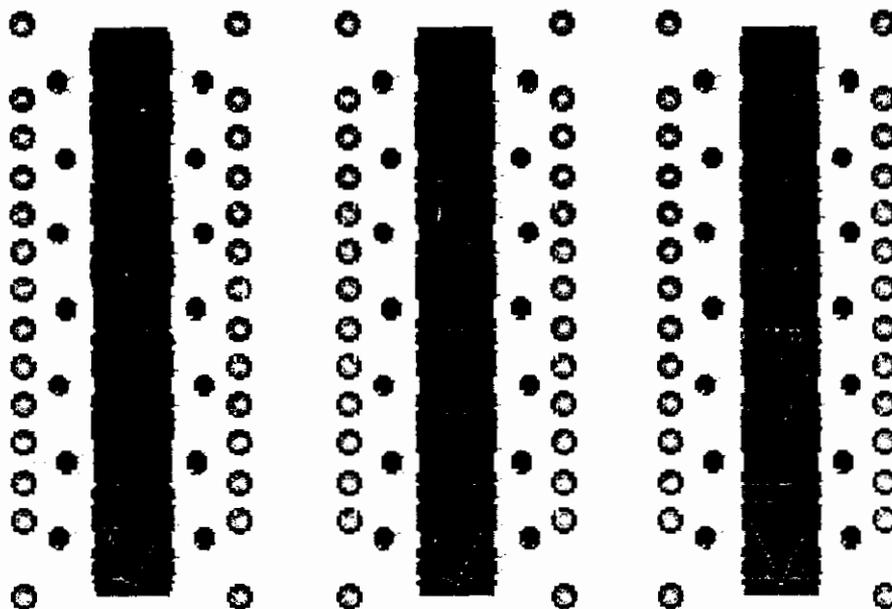


Figure (6d): Succession de couches anionique $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]^-$, le long de l'axe
a

Les couches anioniques $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]^-$ parallèles au plan (b,c) vont se répéter dans le réseau périodiquement le long de l'axe a.

(figure 6d). Entre ces couches anioniques $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]^-$, viennent se placer les couches cationiques $[\text{Na}(2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n^+$ pour former un réseau de couches de $[\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Nous n'avons pas pris en compte les chlore Cl(1) et Cl(2) qui constituent avec les molécules d'eau l'environnement octaédrique de $[\text{Na}(2)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans l'hypothèse de l'entité cationique $[\text{Na}(2)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, car ces chlore ont déjà été comptabilisés dans l'hypothèse de l'entité anionique $[\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6]^-$.

La structure est donc constituée de deux couches voisines, l'une anionique et l'autre cationique. Ces couches se reproduisent dans le réseau périodiquement le long de l'axe a. (Figure 7a). La projection de la structure sur le plan (b,c) est représentée en figure 7b.

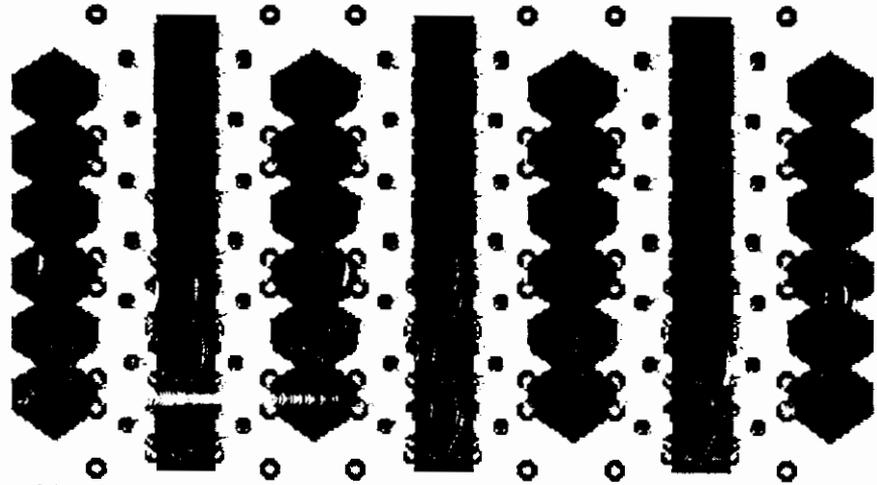


Figure (7a) : Projection de la structure sur le plan (a,b)

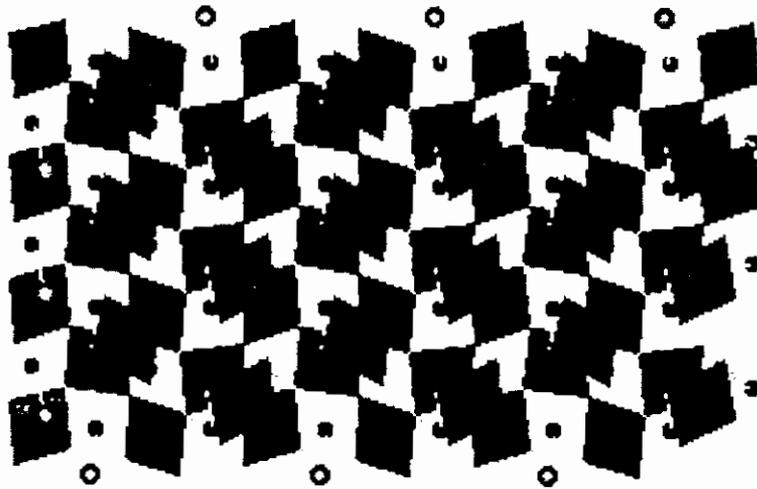
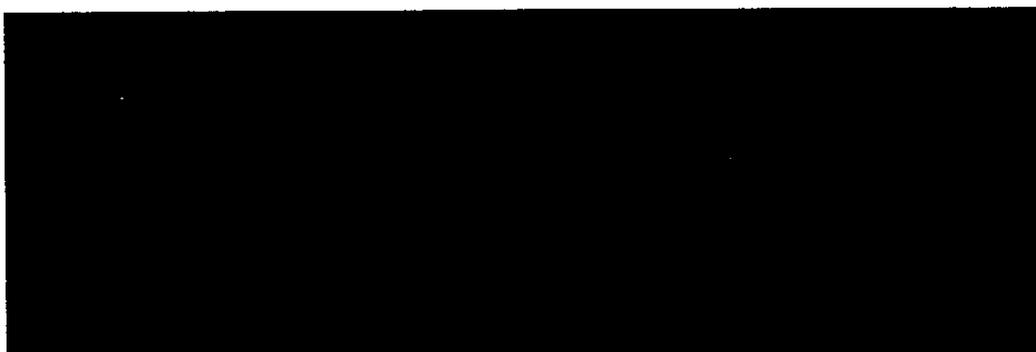


Figure (7b) : Projection de la structure sur le plan (b,c)



Structure du composé $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$

I- INTRODUCTION:

Les composés à base d'étain (II) présentent la particularité de l'influence de la paire libre sur son environnement quand celle-ci est stéréoactive.

On décrit dans ce chapitre un composé à base d'étain (II) et de césium de formule $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$. La géométrie des différents étains est fortement déformée à cause de l'influence de la paire libre E.

II- PARTIE EXPERIMENTALE:

Préparation:

La méthode de synthèse est celle illustrée par G. Denes, décrite dans le chapitre I de cette partie. Ces cristaux ont été obtenus dans les rapports $\text{SnF}_2/\text{CsCl} = 0.5, 1$. Ils sont blancs, de forme cubique et cristallisent dans le système monoclinique.

Résolution de la structure

La localisation des atomes lourds a été réalisée par les méthodes directes en utilisant la chaîne de programmes " MolEN".

L'affinement final de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit à un facteur de fiabilité non pondéré de 6.1% et pondéré de 7.6%, l'estimée de la variance étant de 2.46. Le schéma de pondération utilisé est celui d'IBERS.

La différence de fourier finale révèle un pic de densité électronique de 1.21 \AA^3 et qui est "fantôme" de l'atome de Cs

Les tableaux.2 regroupe les positions atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotropes .

D'après les coordonnées des atomes on remarque qu'ils sont tous en position $4i$ du groupe d'espace $C_{2/c}$ de multiplicité 0.5. La formule du composé avec ces multiplicités est $[\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{12}]^-$, l'électroneutralité n'est pas vérifiée, l'excès d'une charge négative nous impose de revoir la formule de ce composé en éliminant un atome de fluor. Dans ce groupe d'espace une multiplicité de 0.25 pour un des atomes de fluor résout ce problème de charge.

Sur les six atomes fluor de la structure, les coordonnées de F(5) et F(6) sont tout deux proches des positions spéciales **2a** et **2b** de multiplicités 0.25.

Nous avons fixé la multiplicité de F(5) à 0.25 pour les raisons suivantes:

1- Contrairement à F(5), l'affinement de l'atome de F(6) avec la multiplicité de 0.25 donne des facteurs d'agitation thermique anisotropes négatifs.

2- La fourrier différence. après affinement de l'atome de fluor F(6), révèle un pic de densité $1.24 \text{ e}/\text{\AA}^3$ distant de 0.493 \AA de ce dernier; alors que celle après affinement de F(5) ne révèle aucun pic significatif autour de ce dernier.

Tableau 1: Données cristallographiques du composé $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$

Formule	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$
Masse Moléculaire	222.63
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	22.4372(5)
b (Å)	4.3009(2)
c (Å)	10.2137(4)
β (°)	103.214(1)
V(Å ³)	958.4(1)
z	2
Dcalc (g/cm ³)	2.718
Dimensions du cristal (mm)	0.18 x 0.12 x 0.40
Groupe d'espace, N°	C2/c, 15
F ₀₀₀	1140
Facteur d'absorption, μ (Cm ⁻¹)	54.791
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ (Å)	MoK α . 0.71073
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	$0.65+0.47\text{tg}\theta$
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1702
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1280
Nombre de paramètres	69
R(a)	0.061
Rw(b)	0.076
G. O. F. (Estimée de la variance)	2.46
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Tableau 2: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$

Atome	x	y	z	B(A ²)	mu
Cs	0.84612(4)	0.000	0.04327(8)	2.20(1)	0.5
Sn(1)	0.01471(4)	0.500	0.18113(9)	2.40(2)	0.5
Sn(2)	0.76063(5)	0.500	-0.3370(1)	3.31(2)	0.5
Sn(3)	0.89336(5)	-0.500	0.43253(9)	3.16(2)	0.5
Cl1	0.8584(2)	0.000	-0.2941(5)	4.7(1)	0.5
Cl2	0.000	0.000	0.500	5.5(2)	0.25
F(1)	0.9168(4)	-0.500	0.2504(8)	2.7(2)	0.5
F(2)	0.7734(4)	0.500	-0.1361(8)	2.7(2)	0.5
F(3)	0.8521(5)	0.000	0.356(1)	4.1(2)	0.5
F(4)	0.7887(6)	0.500	0.316(1)	5.4(3)	0.5
F(5)	0.987(1)	0.000	0.133(2)	1.7(2)	0.25
F(6)	0.9442(4)	-0.500	0.0007(8)	3.7(2)	0.5

III- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE:

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$

Environnement de l'atome d'étain Sn(1):

Sn(1) - F(1) = 2.460(9)	2F(1) - Sn(1) - F(5) = 80.82(5)
2Sn(1) - F(5) = 2.2624(3)	F(1) - Sn(1) - F(6) = 73.50(3)
Sn(1) - F(6) = 2.130(7)	F(1) - Sn(1) - F'(6) = 143.1(3)
Sn(1) - F'(6) = 2.258(9)	F(5) - Sn(1) - F(5) = 143.81(4)
	2F(5) - Sn(1) - F(6) = 72.49(3)
	2F(5) - Sn(1) - F'(6) = 88.15(6)
	F(6) - Sn(1) - F'(6) = 69.6(3)

Environnement de l'atome d'étain Sn(2):

Sn(2) - F(2) = 2.005(8)	F(2) - Sn(2) - F(3) = 88.8(3)
Sn(2) - F(3) = 2.49(1)	2F(2) - Sn(2) - F(4) = 82.6(3)
2Sn(2) - F(4) = 2.450(7)	2F(3) - Sn(2) - F(4) = 62.3(3)
2Sn(2)...Cl(1) = 3.029(3)	F(4) - Sn(2) - F(4) = 122.7(4)
	Cl(1) - Sn(2) - Cl(1) = 90.45(9)
	2Cl(1) - Sn(2) - F(2) = 85.80(2)
	2Cl(1) - Sn(2) - F(3) = 134.32(7)
	2Cl(1) - Sn(2) - F(4) = 72.00(3)
	2Cl(1) - Sn(2) - F(4) = 159.50(3)

Environnement de l'atome d'étain Sn(3):

Sn(3) - F(1) = 2.047(9)	2F(1) - Sn(3) - F(3) = 82.20(3)
2Sn(3) - F(3) = 2.399(4)	F(1) - Sn(3) - F(4) = 88.80(4)
Sn(3) - F(4) = 2.37(1)	F(3) - Sn(3) - F(3) = 127.3(3)
2Sn(3)...Cl(2) = 3.171(8)	F(3) - Sn(3) - F(4) = 64.80(2)
	Cl(2) - Sn(2)- Cl(2) = 85.40(3)
	2Cl(2) - Sn(2) - F(1)= 81.80(2)
	2Cl(2) - Sn(2) - F(3)= 71.20(2)
	2Cl(2) - Sn(2) - F(3)= 153.2(3)
	2Cl(2) - Sn(2) - F(4)= 135.86(8)

Environnement de l'atome de Cs:

2Cs - F(1) = 3.170(3)	F(1) - Cs - F(1) = 85.4(3)
2Cs - F(2) = 3.041(3)	2F(1) -Cs- F(2) = 92.1(3)
Cs - F(3) = 3.163(3)	2F(1) -Cs- F(2) = 175.0(3)
Cs - F(5) = 3.07(3)	2F(1)-Cs- F(2) = 97.6(3)
2Cs - F(6) = 3.18(3)	2F(1)-Cs- F(3) = 55.2(3)
	2F(1)-Cs- F(5) = 58.8(3)
	2F(1)-Cs- F(6) = 51.5(3)
	2F(1)-Cs- F(6) = 107.2(3)
	F(2)-Cs- F(2) = 90.0(3)
	2F(2)-Cs- F(2) = 78.5(3)
	2F(2)-Cs- F(3) = 119.9(3)
	2F(2)-Cs- F(5) = 123.3(3)
	2F(2)-Cs- F(6) = 74.4(3)
	2F(2)-Cs- F(6) = 133.4(3)
	2F(2)-Cs- F(3) = 61.3(3)
	2F(2)-Cs- F(5) = 145.5(3)
	2F(2)-Cs- F(6) = 136.9(3)
	F(3)-Cs- F(5) = 84.3(3)
	2F(3)-Cs- F(6) = 105.7(3)
	2F(5)-Cs- F(6) = 49.1(3)
	F(6)-Cs- F(6) = 85.2(3)

L'atome d'étain Sn(1) est sous forme de cycles à quatre côtés (Sn_2F_4 formés par 2Sn(1) et 2F(6) avec les liaisons Sn(1)-F(4) s'alternant longues et courtes (figure 1 et tableau IV). A chaque étain, Sn(1), sont liés deux autres atomes de fluor F(5) et F(1) en plus des deux F(6).

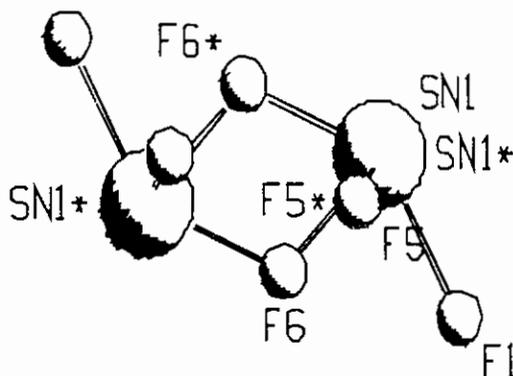


Figure 1: Géométrie de l'atome d'étain Sn(1)

D'après le tableau (IV), on remarque pour l'atome Sn(1) une distance relativement courte de (2.13Å), une distance moyenne de (2.258Å) et une distance longue de (2.46Å). Cette variation de distances est due à la stéréoactivité de la paire libre qui est opposée à F(6) est décalée du côté de F(1) et F(5) (figure 2). La présence de la paire libre crée une gêne stérique qui cause la fermeture des angles entre les atomes qui lui sont adjacents.

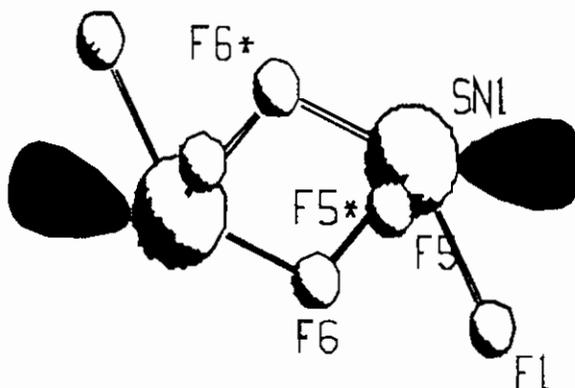


Figure 2: représentation des paires libres pour Sn(1)

IV-6- Discussion:

Notre structure se rapproche de celle d'Abrahams et al^[83] L'étude approfondie de leur travail révèle des lacunes et certaines hypothèses cristallographiques hasardeuses (problème de multiplicité) et la comparaison de la formule et des paramètres cristallins avec notre structure (tableau X) fait ressortir des points communs.

Tableau X: Comparaisons des données cristallographiques de notre structure et celle d'Abrahams et al

	Présent travail	Abrahams et al
Formule	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$
paramètres	a = 22.4372 Å b = 4.3009 Å c = 10.2137 Å $\beta = 103.4923^\circ$	a = 22.856(7) Å b = 4.370(3) Å c = 10.229(4) Å $\beta = 103.94(3)^\circ$
volume	v = 958.4	v = 991.4 Å ³
Z	2	2
SG	C2/c	C2/c

(tableau XI) et une absence de jonction entre ces derniers. On observe donc des doubles chaînes intercalées par des chaînes de cycles dans $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ qui n'apparaissent pas dans $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$.

La notion de la paire, qui à notre avis influence sur la géométrie de l'étain tel un atome, n'est pas prise en considération par ces auteurs dans la géométrie des différents atomes de Sn.

Tableau XI: comparaison des géométries des Sn dans $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ et $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$

	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ Présent travail	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$ Abrahams et Al
Sn(1)	SnF ₄ E	SnF ₃ E
Sn(2) et Sn(3)	SnF ₄ E	SnF ₂ E

⁸³Isaac Abrahams, John D. Donaldson and Suan M. Grimes. *J.Chem.Soc. Dalton Tran* 1992, 669.

Les distances à l'intérieur du cycles (Sn_2F_2) formé par l'atome d'étain Sn(1) dans les composés $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ et $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$ sont pratiquement identiques (tableau XII). La distance Sn(1)-F(1) n'a pas été reportée sur l'article.

Tableau XII: comparaison des distances de Sn(1) et de son environnement dans $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ et $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$

		$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$	$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Br}_3\text{F}_{11}$
Atome1	Atome2	Distance	Distance
Sn(1)	F(5)	2.2624(3)	2.30(1)
Sn(1)	F(6)	2.130(7)	2.11(1)
Sn(1)	F(1)	2.460(9)	-----
Sn(1)	F(6)	2.258(9)	2.27(1)

Conclusion:

Nous avons, dans ce chapitre, résolu un problème de charge et décrit la structure du composé $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$. La structure de ce dernier est essentiellement constituée d'un enchaînement d'entités (Sn_6F_{11}) parallèlement au plan (101). La jonction entre ces entités est assurée par les interactions Sn...Cl et F...Cs.

**ETUDE STRUCTURALE DE
Sn₄ClF₇**

Tableau 1: Données cristallographiques du composé Sn₄CIF₇

Formule	Sn ₄ CIF ₇
Masse Molaire	651.21
Système cristallin	Quadratique
a (Å)	7.7742(1)
c (Å)	13.0358(4)
Z	4
Dcalc (g/cm³)	5.490
Dimensions du cristal (mm)	0.1 x 0.1 x 0.05
Groupe d'espace, N°	P42/nm, 92
F000	1136
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα, 0.71073
Angle de balayage	0.6+0.53tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1404
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	509
Nombre de paramètres	31
R	0.030
Rw	0.036
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.092
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04
Coefficient d'absorption	130.064

Tableau 2: Positions atomiques et facteurs de température pour Sn_4ClF_7 .

Atome	X	Y	Z	B(Å ²)
Cl	0.750	0.750	0.250	2.44(4)
Sn(1)	0.10426(3)	-0.10426(3)	0.14409(4)	1.544(7)
Sn(2)	-0.064(1)	-0.064(1)	0.37595(3)	1.792(5)
F(1)	0.1226(4)	-0.1226(4)	0.3245(3)	1.81(5)
F(2)	0.1168(4)	0.1168(4)	0.500	2.13(5)
F(3)	0.750	0.250	0.5026(5)	3.25(8)
He(1)	0.106(4)	-0.106(4)	0.223(3)	4*
He(2)	0.942(4)	-0.942(4)	0.318(3)	4*

* Valeurs non affinées.

N.B. Les atomes He (1) et He (2) représentent ici les paires libres de l'étain que nous avons localisées pour la première fois en les assimilant à He.

III- Description de la structure:

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans Sn₄ClF₇.

Environnement des atomes d'étain:

Environnement de l'atome d'étain Sn(1):

2 Sn(1) - F(1) = 2.167(3)	F(1) - Sn(1) - F(1) = 80.60(3)
Sn(1) - F'(1) = 2.361(4)	2F(1) - Sn(1) - F'(1) = 75.50(1)
Sn(1)...F(3) = 2.443(5)	2F(1) - Sn(1) - F(3) = 69.90(1)
2 Sn(1) ... Cl = 3.283(1)	F'(1) - Sn(1) - F(3) = 134.10(1)
	2 Cl - Sn(1) - F(1) = 67.09(1)
	2 Cl - Sn(1) - F'(1) = 136.10(1)
	2 Cl - Sn(1) - F(1) = 68.75(4)
	2 Cl - Sn(1) - F(3) = 123.13(8)
	Cl - Sn(1) - Cl = 113.70(2)

Environnement de l'atome d'étain Sn(2):

2 Sn(2) - F(1) = 2.156(9)	2F(1) - Sn(2) - F(2) = 85.60(1)
2 Sn(2) - F(2) = 2.183(8)	F(1) - Sn(2) - F(3) = 159.20(2)
Sn(2)...F(3) = 2.634(4)	F(2) - Sn(2) - F(2) = 72.10(8)
2 Sn(2)...Cl = 3.278(3)	2F(2) - Sn(2) - F(3) = 77.60(1)
	Cl Sn(2) Cl = 113.92(1)
	2Cl Sn(2) - F(1) = 68.92(8)
	2Cl Sn(2) - F(2) = 78.97(6)
	2Cl Sn(2) - F(2) = 142.70(1)
	2Cl Sn(2) - F(3) = 118.87(4)

$$F(1) - F(1) = 2.802(3)$$

$$F(1) - F(1) = 2.775(5)$$

$$F(1) - F(2) = 2.949(3)$$

$$F(1) - F(3) = 2.653(7)$$

$$F(2) - F(2) = 2.567(3)$$

$$F(2) - F(2) = 2.930(3)$$

$$F(2) - F(3) = 3.034(3)$$

$$Cl - F(1) = 3.212(3)$$

L'atome d'étain Sn(1) est lié à quatre atomes de fluor par l'intermédiaire de deux liaisons moyennes [$2\text{Sn}(1)\text{-F}(1)=2.167(3)\text{\AA}$] et de deux liaisons longues

[$\text{Sn}(1)\text{-F}'(1)=2.361(4)\text{\AA}$] et [$\text{Sn}(1)\text{-F}(3)=2.443(5)\text{\AA}$] ; son environnement est donc du type SnF_4E (Figure 1a).

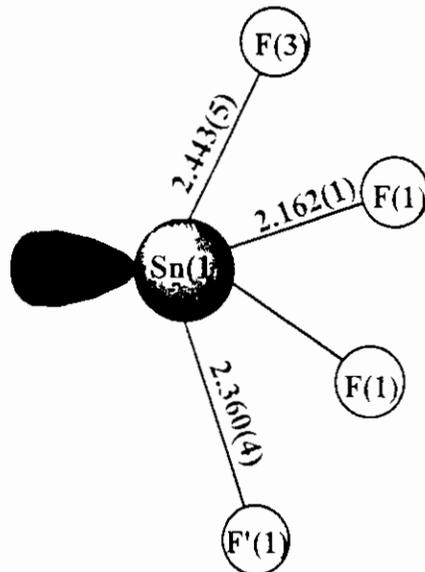


Figure 1a : Environnement de l'étain Sn(1):
Longueurs des liaisons (Å)

Les angles F-Sn-F de la bipyramide à base triangulaire sont comparables à ceux trouvés dans ce type d'environnement et traduisent l'influence stéréochimique du doublet électronique de l'étain (II) (Figure 1b).

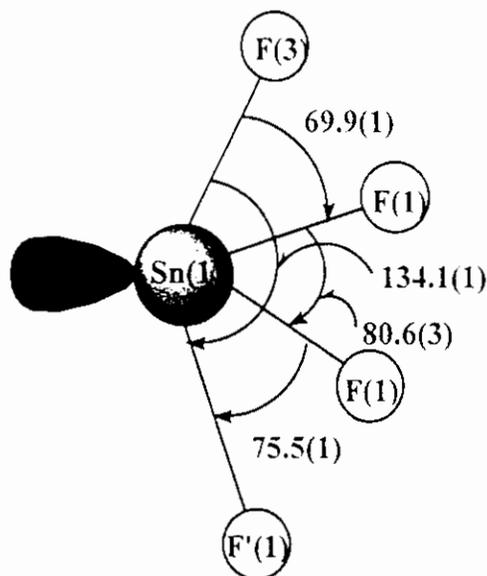


Figure 1b: Environnement de l'étain Sn(1):
Angles de liaisons (°)

A plus longue distance, l'étain Sn(1) interagit avec deux ions chlorures
 chlorures
 [2Sn(1)...Cl=3.283(1)Å] (Figure 1c) pour compléter son environnement octaédrique SnF₄Cl₂.

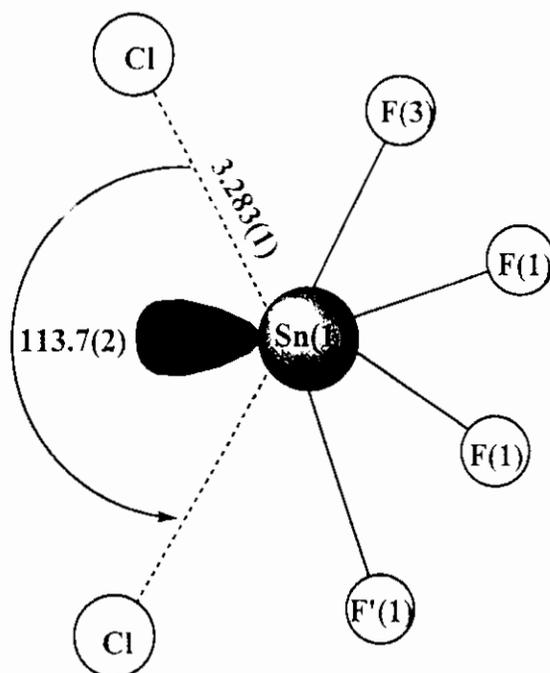


Figure 1c: Interactions Sn(1)...Cl et environnement octaédrique de l'étain.

Quatre entités SnF₄E s'associent pour donner naissance à un polyèdre inédit [SnF₄E₄]. Les doublets libres de l'étain (II) sont orientés vers le fluor F(3), ce qui explique la longueur de la liaison Sn(1)-F(3). Ce polyèdre est bicapé (du haut et du bas) par le fluor F(3) qui pontre deux Sn(1) diamétralement opposés (Figures 1c et 1d).

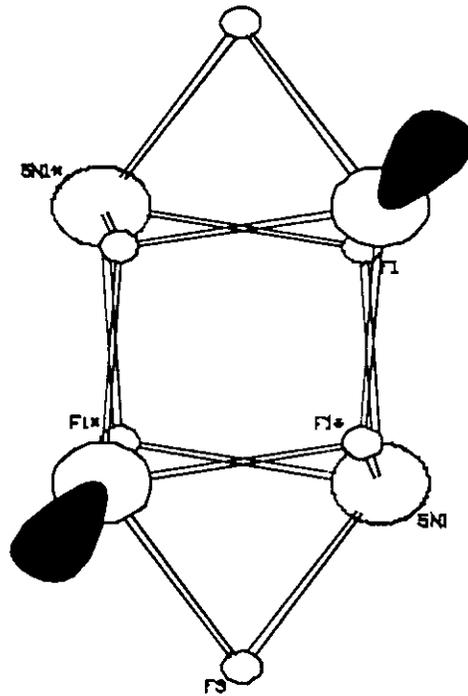


Figure 1d: Projection du polymère bicapé $[\text{Sn}(1)4\text{F}(1)4\text{F}(3)2\text{E}_4]^{2+}$ sur le plan (b,c).

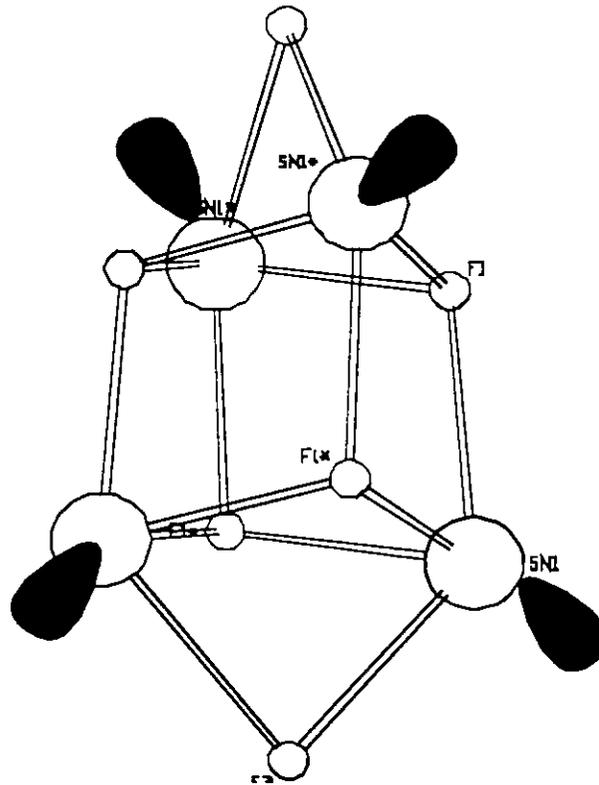


Figure 1e: Vue en perspective du polymère bicapé $[\text{Sn}(1)4\text{F}(1)4\text{F}(3)2\text{E}_4]^{2+}$

La disposition des polyèdres bicapés dans le réseau est représentée en figures: 1f, 1g et 1h.

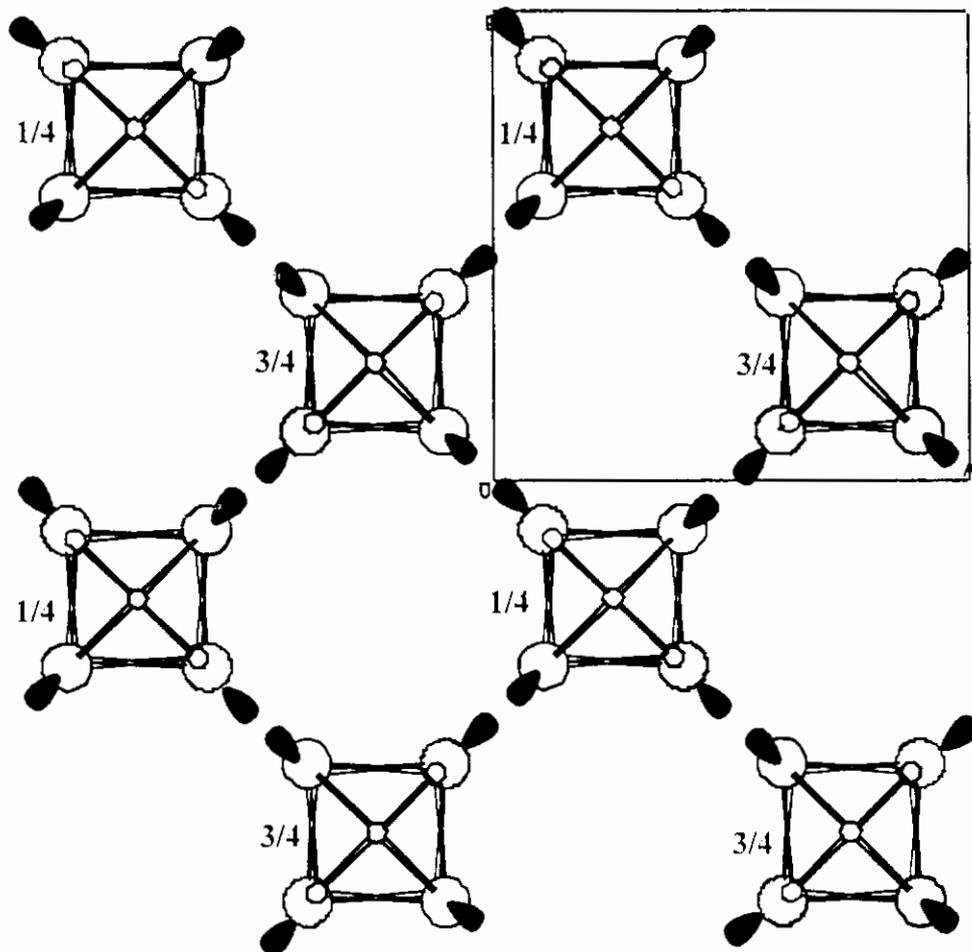


Figure 1f: Projection des polyèdres $[\text{Sn}(1)4\text{F}(1)4\text{F}(3)2]^{-2}$ dans le plan (a,b): Agencement des polyèdres à $c=1/4$ et $c=3/4$.

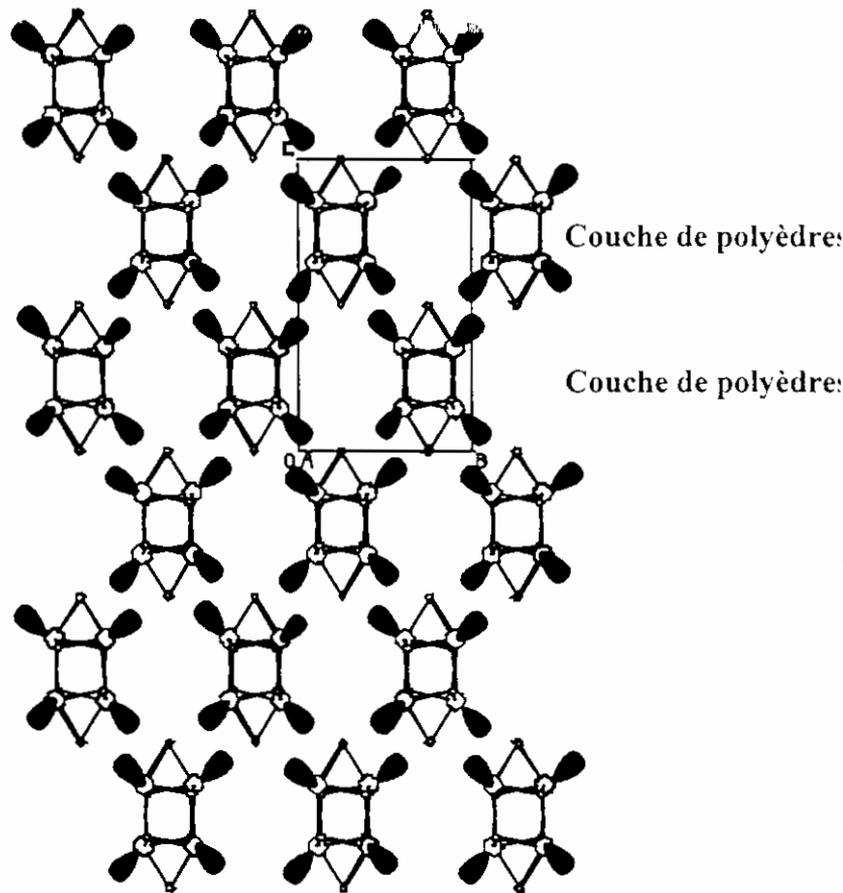


Figure 1g: Projection des polyèdres $[\text{Sn}(1)_4\text{F}(1)_4\text{F}(3)_2]^{1+2}$ dans le plan (b,c): Superposition des couches de polyèdres à $c=1/4$ et $c=3/4$.

Environnement de l'étain Sn(2):

L'étain Sn(2) est entouré par trois Fluors à des distances compatibles avec la formation d'une liaison [$2\text{Sn}(2)\text{-F}(2) = 2.183(8)$ et $\text{Sn}(2)\text{-F}(1) = 2.156(9)$], il est du type SnF_3E (Figure 2a).

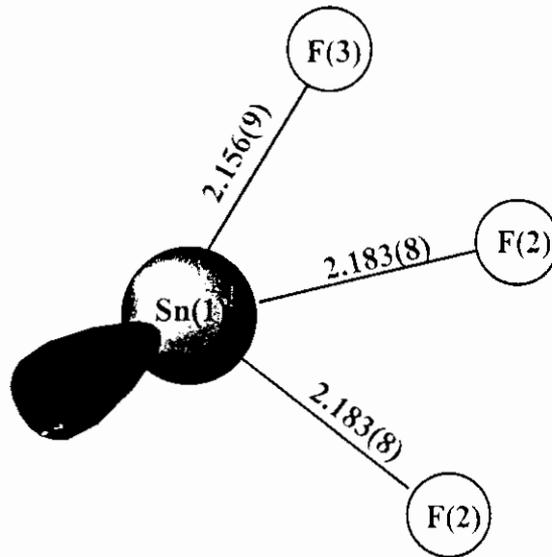


Figure 2a: Environnement de l'étain Sn(2):
Longueurs des liaisons (Å)

A plus longue distance, il interagit avec le fluor F(3) [$\text{Sn}(2)\cdots\text{F}(3) = 2.634(4)\text{Å}$] et deux ions chlorures [$2\text{Sn}(2)\cdots\text{Cl} = 3.2780(3)\text{Å}$] pour devenir du type $[\text{SnF}_4\text{Cl}_2]$ (Figure 2b).

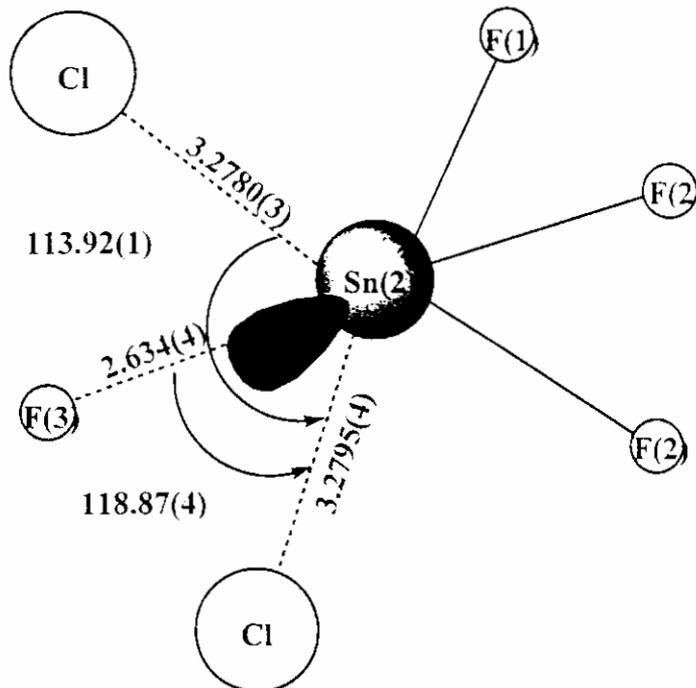


Figure 2b: Environnement octaédrique de l'étain Sn(2):
Longueurs et angles des liaisons (Å)

Deux entités $\text{Sn}(2)\text{F}_3\text{E}$ se regroupent pour former un cycle $[\text{Sn}(2)_2\text{F}(2)_2\text{F}(1)_2]$. Les liaisons $\text{Sn}(2)\text{-F}(1)$ sont pratiquement normales au plan du cycle $[\text{F}(2)\text{-Sn}(2)\text{-F}(1) = 85.7(1)^\circ]$ (Figure 2c).

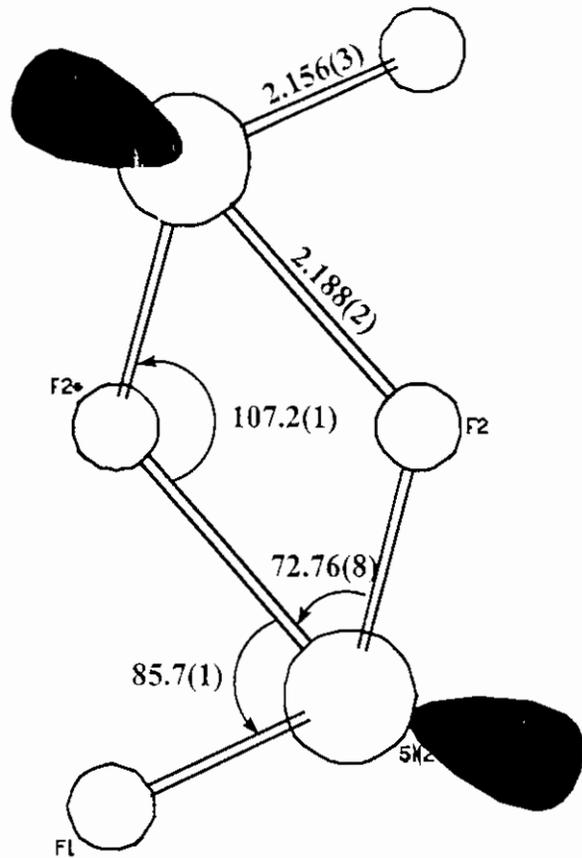


Figure 2c: Cycle $[\text{Sn}(2)_2\text{F}_4]$:
Longueurs des liaisons (Å) et angles interatomiques ($^\circ$)

La répartition des cycles (Sn_2F_4) dans une portion du réseau est représentée en figures 2d et 2e.

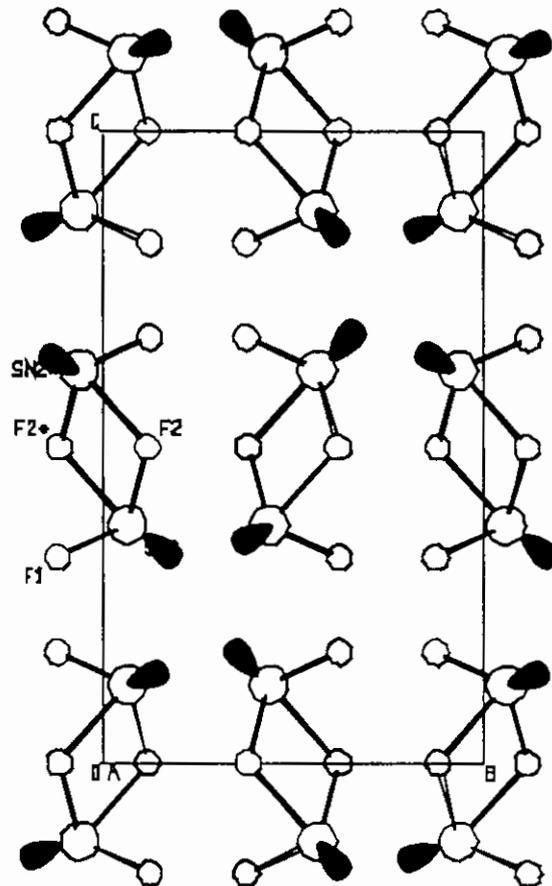


Figure 2d: Projection des cycles $[\text{Sn}(2)_2\text{F}(2)_4]$ dans le plan (b,c).

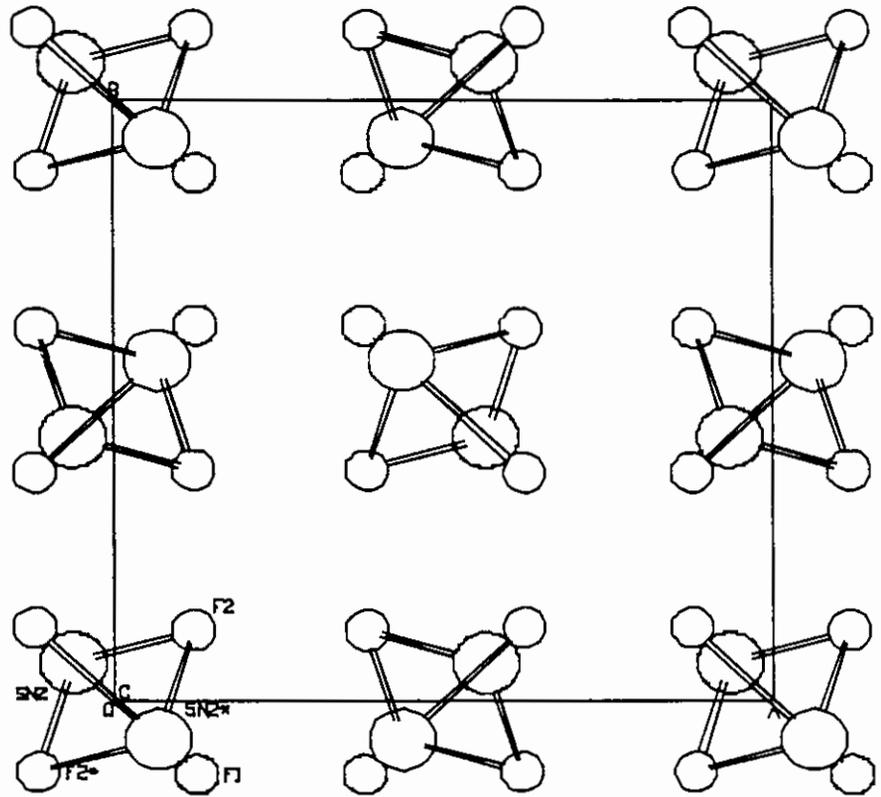


Figure 2e: Projection des cycles $[\text{Sn}(2)_2\text{F}(2)_4]$ dans le plan (a,b).

La jonction entre le polyèdre bicapé $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^{2+}$ et les cycles $[\text{Sn}(2)_2\text{F}(1)_2\text{F}(2)_2]$ se fait par l'intermédiaire du fluor F(1) qui est commun aux deux entités. Chaque polyèdre se trouve alors entouré par quatre cycles (Sn_2F_4) (Figure 3a) donnant une entité $[\text{Sn}_8\text{F}_{14}]^+$.

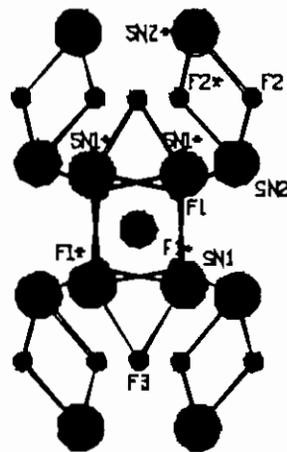


Figure 3a: Polyèdre $[\text{Sn}(1)_4\text{F}(1)_4\text{F}(3)_2]$, entouré par 4 cycles $[\text{Sn}(2)_2\text{F}(2)_4]$.

Comme le montre la figure 3b, le réseau cationique est formé d'une succession de couches de polyèdres intercalés par des couches de cycles $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$.

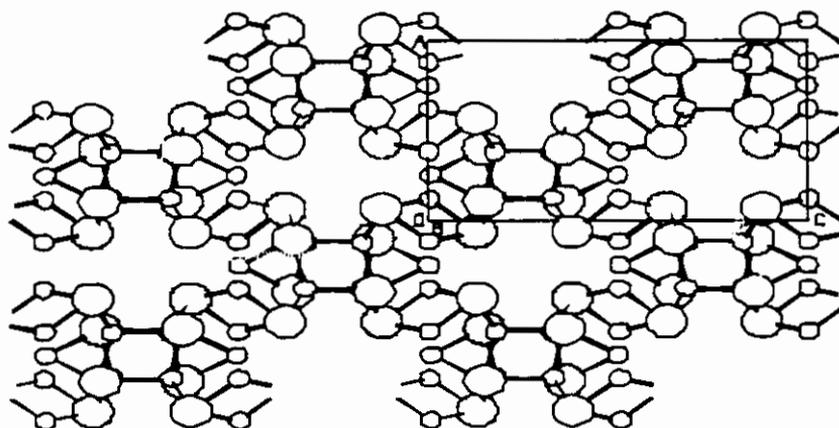


Figure 3b: Projection des polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$ dans le plan (a,c)

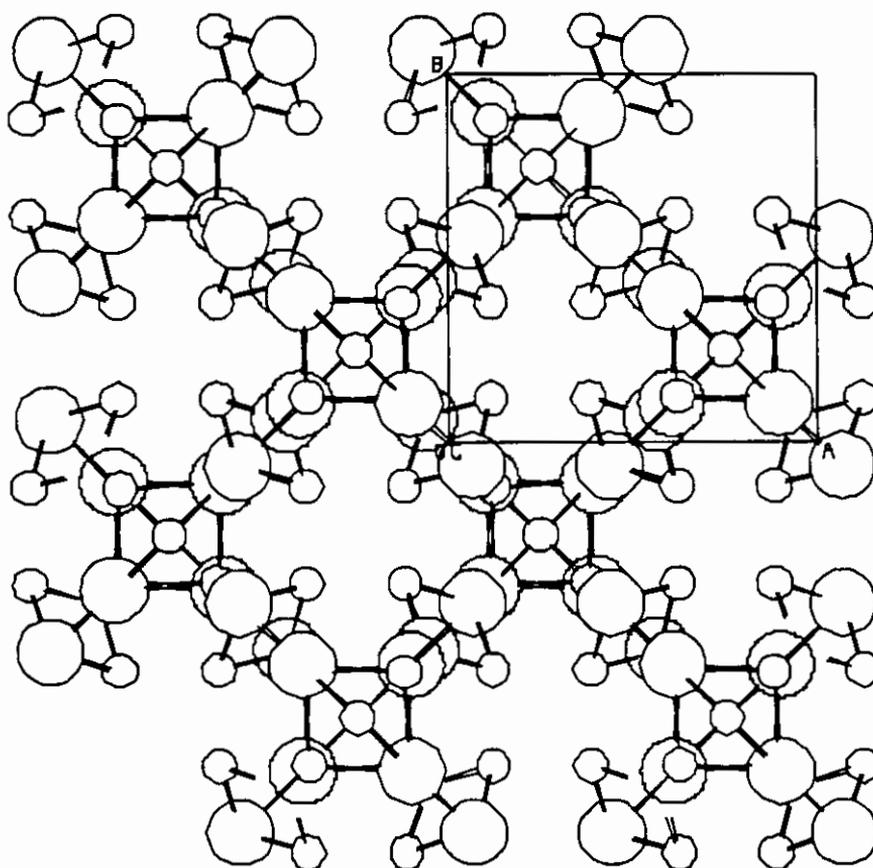


Figure 3c: Projection des polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$ dans le plan (a,b)

Cet agencement engendre un enchaînement tridimensionnel de la partie cationique $[\text{Sn}_8\text{F}_{14}]^+$, en effet, on peut imaginer cette partie cationique comme étant la répartition le long de l'axe c , d'une double couche de polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$ à $c = 1/4$ et $c = 3/4$ (Figures 1g et 1f) reliées entre elles par des cycles $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$ (Figures 3b et 3c).

Comme le montre la figure 3b, le réseau cationique est formé d'une succession de couches de polyèdres intercalés par des couches de cycles $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$.

On remarque également dans la figure 3b une succession de couches:

- à $z = 0$: couches d'atomes de fluor F(2) et F(3).
- à $z = 1/6$: couche d'atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) et de fluors F(1).
- à $z = 1/3$: couche d'atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) et de fluors F(1).
- à $z = 1/2$: couche d'atomes de fluor F(1) et F(2).

La figure 1f montre l'agencement des polyèdres $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^{2+}$ dans le plan (a,b), on distingue deux couches de polyèdres l'une à $c = 1/4$ et l'autre à $c = 3/4$. Les deux couches sont identiques et on passe de l'une à l'autre par une translation de $(1/2, 1/2, 1/2)$.

La figure 1g confirme cette disposition de couches de polyèdres et montre leur succession le long de l'axe c . La figure 1h montre une vue en perspective du contenu de la maille élémentaire en polyèdre $[\text{Sn}_4\text{F}_6]^{2+}$.

En considérant l'interaction des ions chlorures avec les étains Sn(1), on peut constater que les étains de la couche de polyèdres situés à $c = 1/4$ interagissent avec les ions chlorures $([\text{Sn}_4\text{F}_6]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-)_{2n}$ (Figure 4a). En effet chaque polyèdre $[\text{Sn}_4\text{F}_6]^{2+}$ est entouré par quatre ions Cl^- , mais comme un ion Cl^- est commun à deux polyèdres, on aura la formulation $([\text{Sn}_4\text{F}_6]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-)$ c'est à dire une entité neutre $(\text{Sn}_4\text{F}_6 \cdot 2\text{Cl})$. De même les atomes d'étains Sn(1) appartenant à la couche de polyèdres à $c = 3/4$ interagissent avec les ions chlorures situés à la même côte ($c = 3/4$); $(\text{Sn}_4\text{F}_6 \cdot 2\text{Cl})$ la figure 1j montre la superposition des deux couches $(\text{Sn}_4\text{F}_6 \cdot 2\text{Cl})$ se trouvant à $c = 1/4$ et $c = 3/4$.

La superposition de plusieurs couches $(\text{Sn}_4\text{F}_6 \cdot 2\text{Cl})$ engendre des tunnels tapissés de doublets libres dans lesquels s'empilent les ions chlorures (figures 4b et 4c).

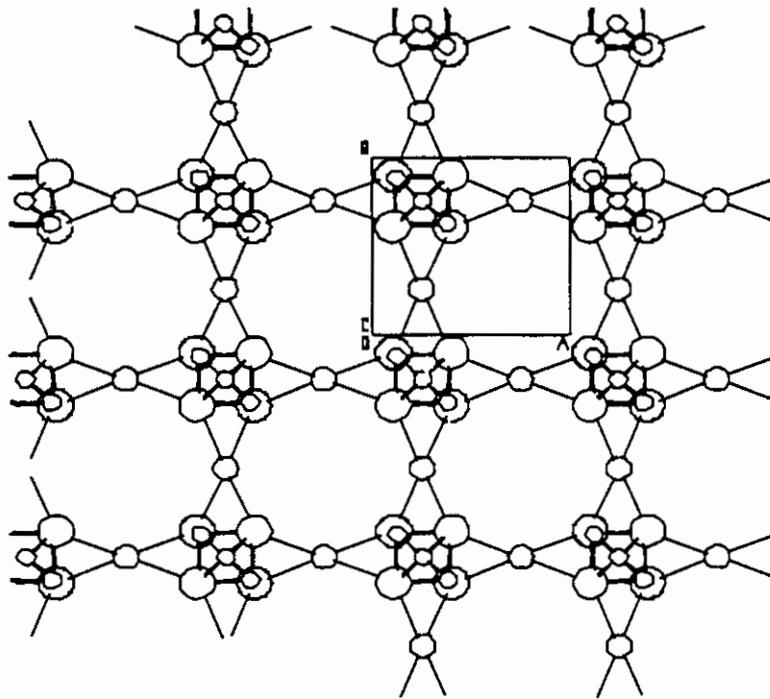


Figure 4a: Environnement des polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$ par les ions chlorures.

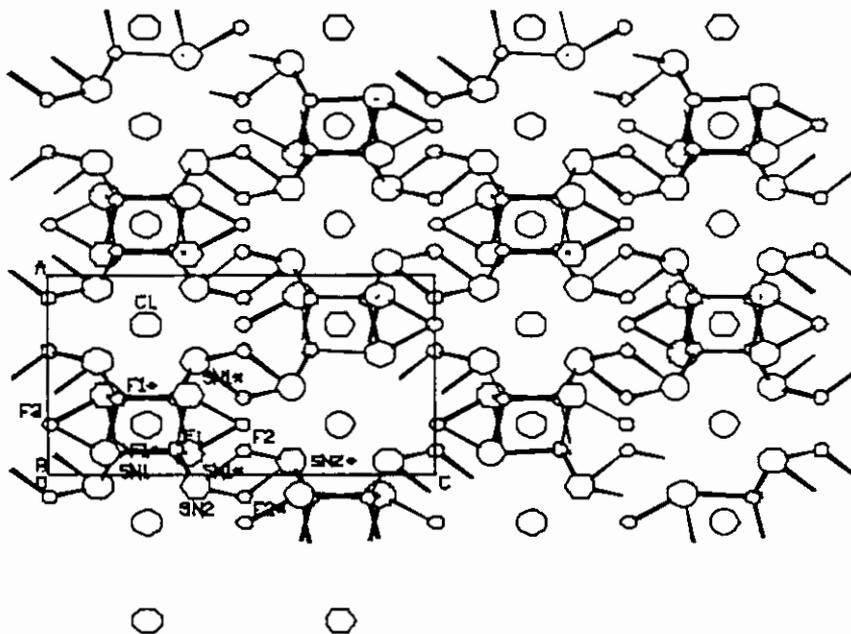


Figure 4b: Projection dans le plan (a,c), des polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$, avec les tunnels occupés par les ions chlorures.

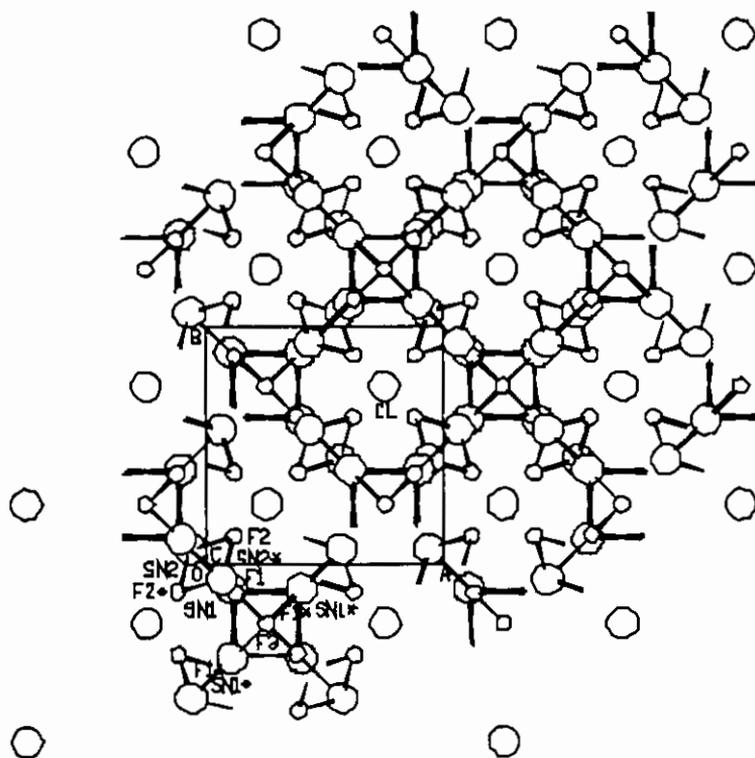


Figure 4b: Projection dans le plan (a,c), des polyèdres bicapés $[\text{Sn}_4(1)\text{F}_4(1)\text{F}_2(3)]^+$, avec les tunnels occupés par les ions chlorures.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE:

La tendance à la polymérisation des fluoro-halogénures d'étain est très marquée. En effet nous avons recensé un certain nombre de structures rapportées par la littérature (tableau 4).

Tableau 4 :

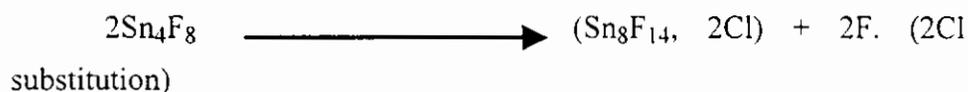
Type de cation	Structure	Description
Sn_3F_5^+	Sn_3BrF_5	Tétramères $(\text{Sn}_3\text{F}_5)_4$ liés entre eux pour former des couches bidimensionnelles.
Sn_4F_6^+	$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	Ensemble $(\text{Sn}_4\text{F}_6)_n^{2n+}$ se développent pour former une chaîne infinie.
Sn_2F_3^+	$\text{Sn}_2\text{F}_3\text{Cl}$	Ensemble $(\text{Sn}_2\text{F}_3)_n^{n+}$ tridimensionnel.
	Sn_3F_8	Ensemble $(\text{Sn}_2\text{F}_3)_n^{n+}$ formant une chaîne infinie.
	$(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SnClF}_4$ $\text{K}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$	

Cette polymérisation n'existe pas pour les anions fluorés sauf pour SnF_3^- dans $\text{KSnF}_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

La formulation du composé Sn_4ClF_7 nous fait penser à Sn_4F_8 qui est en fait une forme polymérisée de SnF_2 (ref 2,3 et 4).

Sn_4ClF_7 n'est-il pas issu de Sn_4F_8 par substitution d'un fluor par un chlore?

Si cette hypothèse est vraie cela suppose que cette substitution affecte le tétramère Sn_4F_8 qui doit subir un réarrangement très profond en l'occurrence le passage du tétramère isolé Sn_4F_8 au polyèdre bicapé $[\text{Sn}_4\text{F}_6]$ ou à l'entité $(\text{Sn}_3\text{F}_{14}, 2\text{Cl})$.



Ceci n'étant pas une réaction mais un simple mécanisme. Dans une première étape, un premier tétramère Sn_4F_8 se réarrange pour donner le polyèdre bicapé $(\text{Sn}_4\text{F}_6)^{2+}, 2\text{F}^-$.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES A BASE D'ETAIN (IV)

**STRUCTURE CRISTALLINE
DE
K₂SnF₆.H₂O**

Tableau 1: Données cristallographiques du composé $K_2SnF_6 \cdot H_2O$

Formule	$K_2SnF_6 \cdot H_2O$
Masse Moléculaire	328.90
Système cristallin	Orthorhombique
a (Å)	11.6789(1)
b (Å)	13.7388(2)
c (Å)	17.6259(1)
V(Å³)	2828.2(3)
z	16
Dcalc (g/cm³)	3.090
Dimensions du cristal (mm)	0.50 x 0.30 x 0.60
Groupe d'espace, N°	Fddd, 70
F000	2432
Facteur d'absorption, μ (Cm⁻¹)	48.544
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoK α , 0.71073
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	0.40+0.47tg θ
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1192
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	846
Nombre de paramètres	48
R	0.026
Rw	0.034
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.371
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et leurs écarts-type ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents. Les distances et angles de liaisons sont données dans le tableau 3.

TABLEAU 2: Coordonnées Atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	B(Å ²)
Sn(1)	0.5000	0.21769(1)	0.5000	1.06(4)
K(1)	0.2500	0.2500	0.37193(6)	2.05(1)
K(2)	0.31054(8)	0.5000	0.5000	1.68(1)
F(1)	0.3787(2)	0.3135(2)	0.5038(1)	3.44(4)
F(2)	0.6134(2)	0.1138(2)	0.4910(1)	3.24(4)
F(3)	0.5203(2)	0.2118(2)	0.6100(1)	3.23(4)
O	0.5000	0.5000	0.6009(3)	5.20(2)

Environnement de l'atome d'étain :

L'atome d'étain est lié à six fluors [2 F(1), 2 F(2) et 2 F(3)], son environnement est octaédrique (figure 1a). Les ions $[\text{SnF}_6]^{2-}$ forment des octaèdres peu déformés (tableau 3). Les valeurs des distances et angles de liaisons sont en très bon accord avec ce qu'on peut trouver par ailleurs dans la littérature pour $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁴, NaSnF_6 ⁸⁵, CsSnF_6 ⁸⁵ ou $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{84, 85 et 86} (M = Mn, Co, Fe, Ni et Zn) par exemple.

⁸⁴- G. Denes, A. Mousser and H. Merazig, Hyp. Inter. 90, 423-427 (1994).

⁸⁵- H. Merazig, A. Mousser, N. Benali-Cherif et G. Denes, « Etude de la structure des fluorures mixtes de l'étain et de métaux de transition M (M = Mn, Co, Ni, Fe et Zn), I^{ères} Journées Nationales de Chimie, Institut de Chimie, Université de Constantine, Constantine, Algérie (17-20 octobre 1993).

⁸⁶ - G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser; 78th Canadian Society for Chemistry Conference and exhibition ; May 29-31, 1995, Guelph, Ontario - Canada.

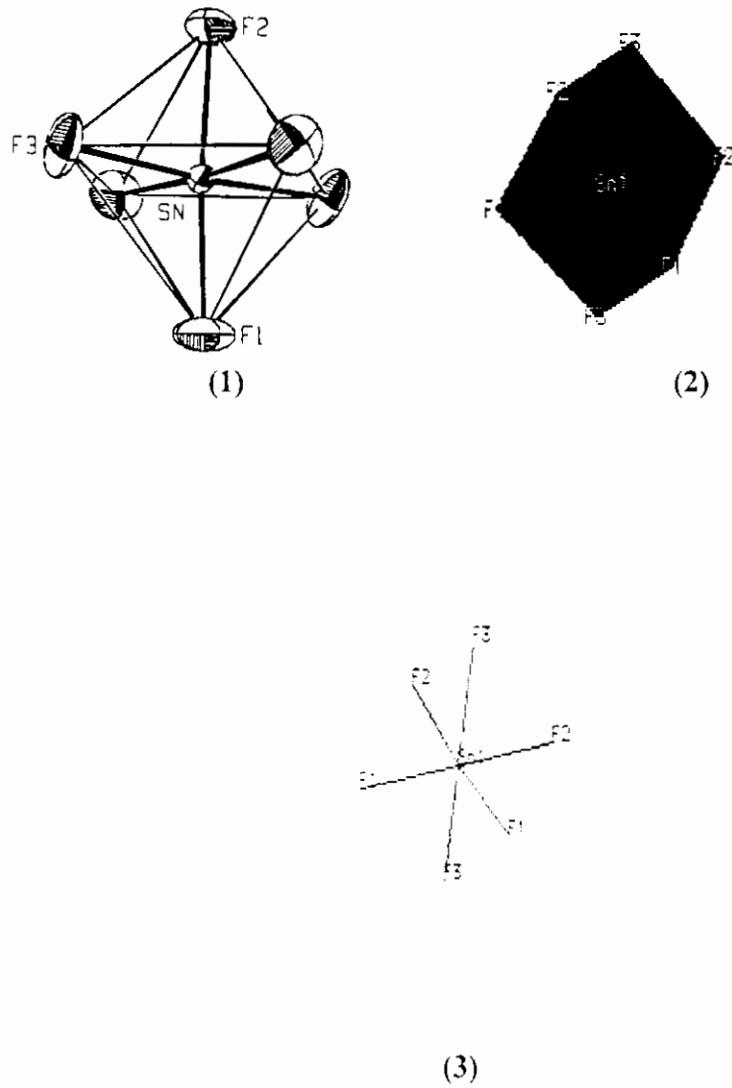
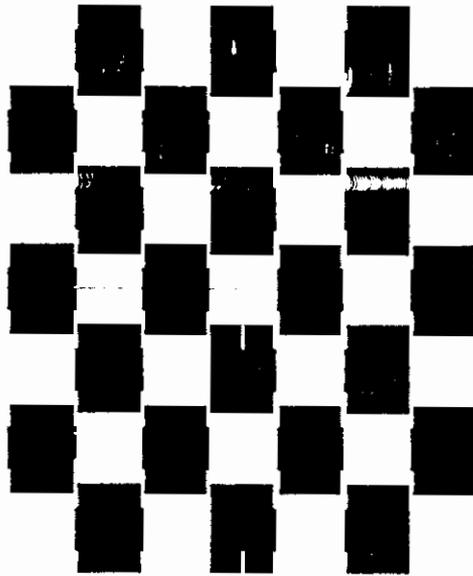


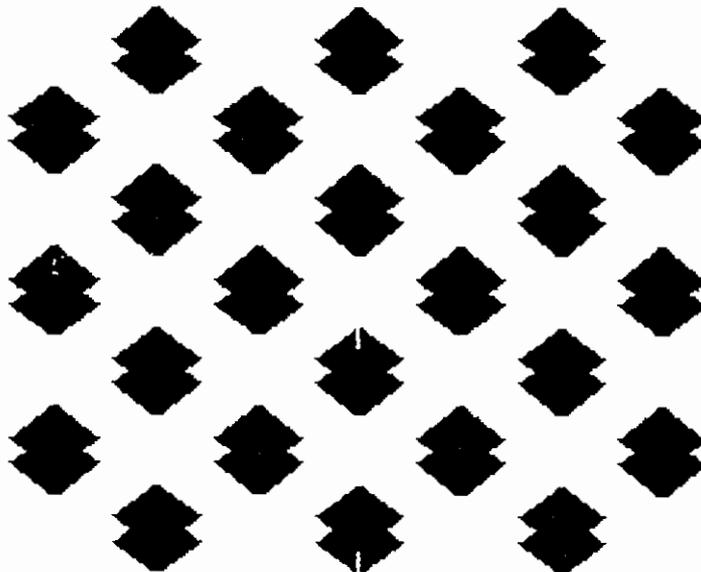
Figure 1a: Environnement octaédrique de l'atome d'étain.

- (1)- Model éclaté : environnement 6 de Sn.
- (2)- Polyèdre de coordination de Sn : octaèdre.
- (3)- Squelette, montrant l'environnement de Sn.

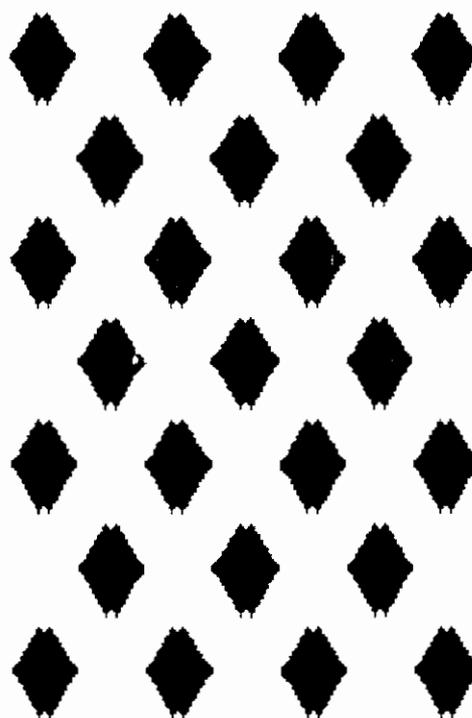
L'agencement des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ dans le réseau est représentée en figure 1b.



(1)



(2)



(3)

Figure 1b: Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ sur le plan :

- (1)- (a,b)
- (2)- (b,c)
- (3)- (a,c).

**TABLEAU 3: Distances interatomiques(Å) et angles de liaisons(°)
dans le composé K₂SnF₆.H₂O**

Environnement de l'atome d'étain Sn :

2 Sn - F(1) = 1.935(2)	F(1) - Sn- F(1) = 94.20(1)
2 Sn - F(2) = 1.953(2)	2 F(1) - Sn- F(2) = 175.00(9)
2 Sn - F(3) = 1.954(2)	2 F(1) - Sn- F(2) = 89.90(9)
	2 F(1) - Sn- F(3) = 94.71(9)
	2 F(1) - Sn- F(3) = 88.53(9)
	2 F(1) - Sn- F(3) = 88.18(9)
	2 F(1) - Sn- F(3) = 88.36(9)
	F(3) - Sn- F (3)= 175.30(1)
	F(2) - Sn- F (2)= 86.09(9)

Environnement de l'atome de potassium K(1) :

2 K(1) - F(1) = 2.903(2)	F(1) - K(1)- F(1)= 73.56(7)
2 K(1) - F(2) = 2.856(2)	2 F(1) - K(1)- F(2) = 98.84(6)
2 K(1) - F'(2) = 3.086(2)	2 F(1) - K(1)- F(2) = 164.30(6)
2 K(1) - F(3) = 2.753(2)	2 F(1) - K(1)- F(2) = 131.97(6)
2 K(1) - F'(3) = 2.927(2)	2 F(1) - K(1)- F(2) = 121.95(6)
	2 F(1) - K(1)- F(3) = 108.35(6)
	2 F(1) - K(1)- F(3) = 57.30(6)
	2 F(1) - K(1)- F(3) = 110.76(7)
	2 F(1) - K(1)- F(3) = 78.50(6)
	2 F(2) - K(1)- F(2) = 63.72(6)
	F(2) - K(1)- F(2) = 83.19(6)
	F(2) - K(1)- F(2) = 91.64(7)
	2 F(2) - K(1)- F(2) = 53.16(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) =126.98(7)
	2 F(2) - K(1)- F(3) = 74.54(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) = 53.68(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) =118.97(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) = 64.65(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) = 56.16(6)
	2 F(2) - K(1)- F(3) =115.36(7)
	2 F(2) - K(1) - F(3) = 117.15(6)
	F(3) - K(1) - F(3) = 166.68(7)
	2 F(3) - K(1) - F(3) = 74.93(6)
	2 F(3) - K(1) - F(3) = 106.06(6)
	F(3) - K(1) - F(3) = 171.73(7)

Environnement de l'atome de potassium K(2) :

2 K(2) - F(1) = 2.683(2)	2 F(1) - K(2) - F(2) = 73.04(6)
2 K(2) - F(2) = 2.788(2)	2 F(1) - K(2) - F(3) = 86.62(7)
2 K(2) - F(3) = 2.694(2)	2 F(1) - K(2) - F(3) = 105.47(7)
2 K(2) - O = 2.839(3)	2 F(1) - K(2) - O = 77.56(5)
	2 F(1) - K(2) - O = 75.70(5)
	F(1) - K(2) - F(1) = 145.49(8)
	F(2) - K(2) - F(2) = 68.62(7)
	2 F(1) - K(2) - F(2) = 141.43(7)
	2 F(2) - K(2) - O = 127.46(7)
	2 F(2) - K(2) - F(3) = 76.57(7)
	2 F(2) - K(2) - F(3) = 69.73(6)
	F(3) - K(2) - F(3) = 139.00(7)
	2 F(3) - K(2) - O = 72.48(8)
	2 F(3) - K(2) - O = 147.88(8)
	O - K(2) - O = 77.6(1)

Environnement des atomes de potassium :**Environnement de K(2)**

L'atome de potassium K(2) possède une coordinence 8 : il est entouré par six atomes de fluor à des distances variant entre 2.683(2) et 2.788(2)Å, et deux atomes d'oxygène à 2.839(3)Å. La figure 2a montre l'environnement de K(2) qui consiste en un prisme trigonal bicaillé (prisme bicaillé à base triangulaire).

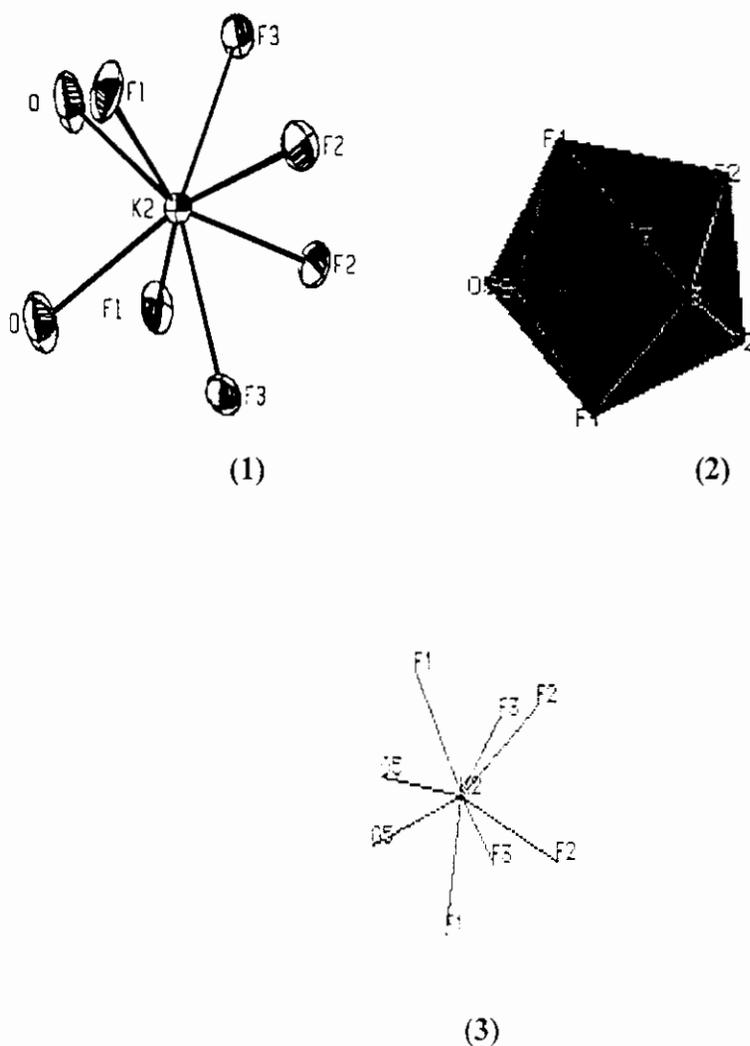


Figure 2a:

- (1)- Model éclaté : environnement 8 de K(2).
 (2)- Polyèdre de coordination de K(2) : Prisme trigonal bicapé.
 (3)- Squelette, montrant l'environnement de K(2).

Les polyèdres $K(2)F_6(H_2O)_2$ s'associent par l'arête O-O pour former le couple $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$, figure 2b.

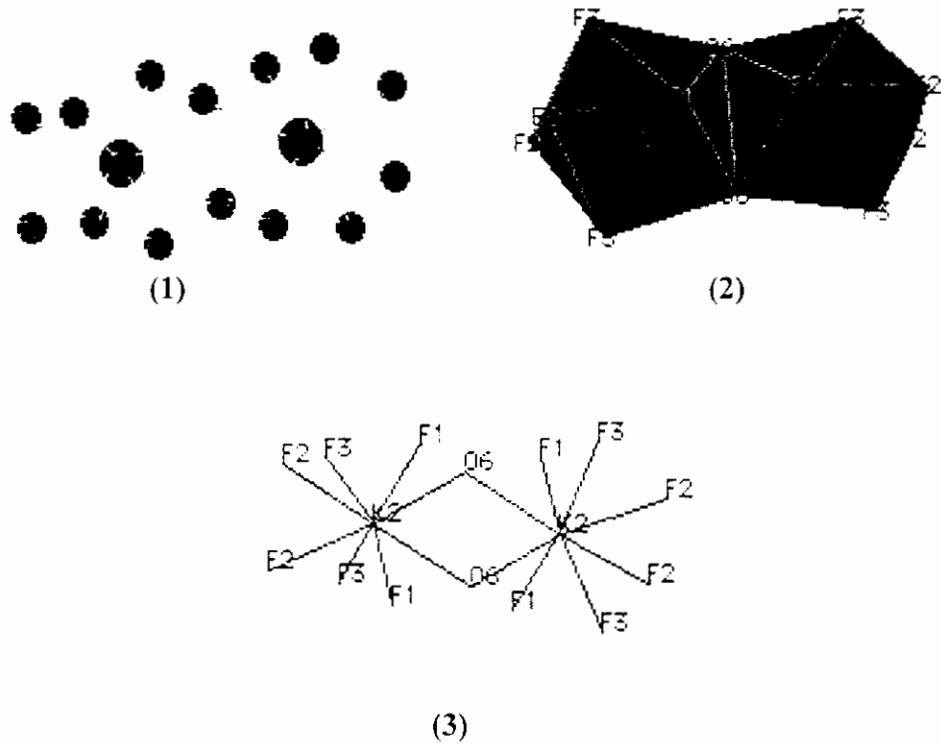


Figure 2b: couple $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$

(1)- Model éclaté

(2)- Couple de Prismes trigonal bicapés.

(3)- Squelette, montrant la jonction O-O.

Ces couples $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$ se disposent en couches parallèles au plan (a, b), comme le montre la figure 2c. Sur la même figure, nous avons représenté cette couche en projection sur le plan (a, b). La figure 2d, montre la projection de plusieurs couches de couples $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$, sur les plans (a, b), (b, c) et (a, c).

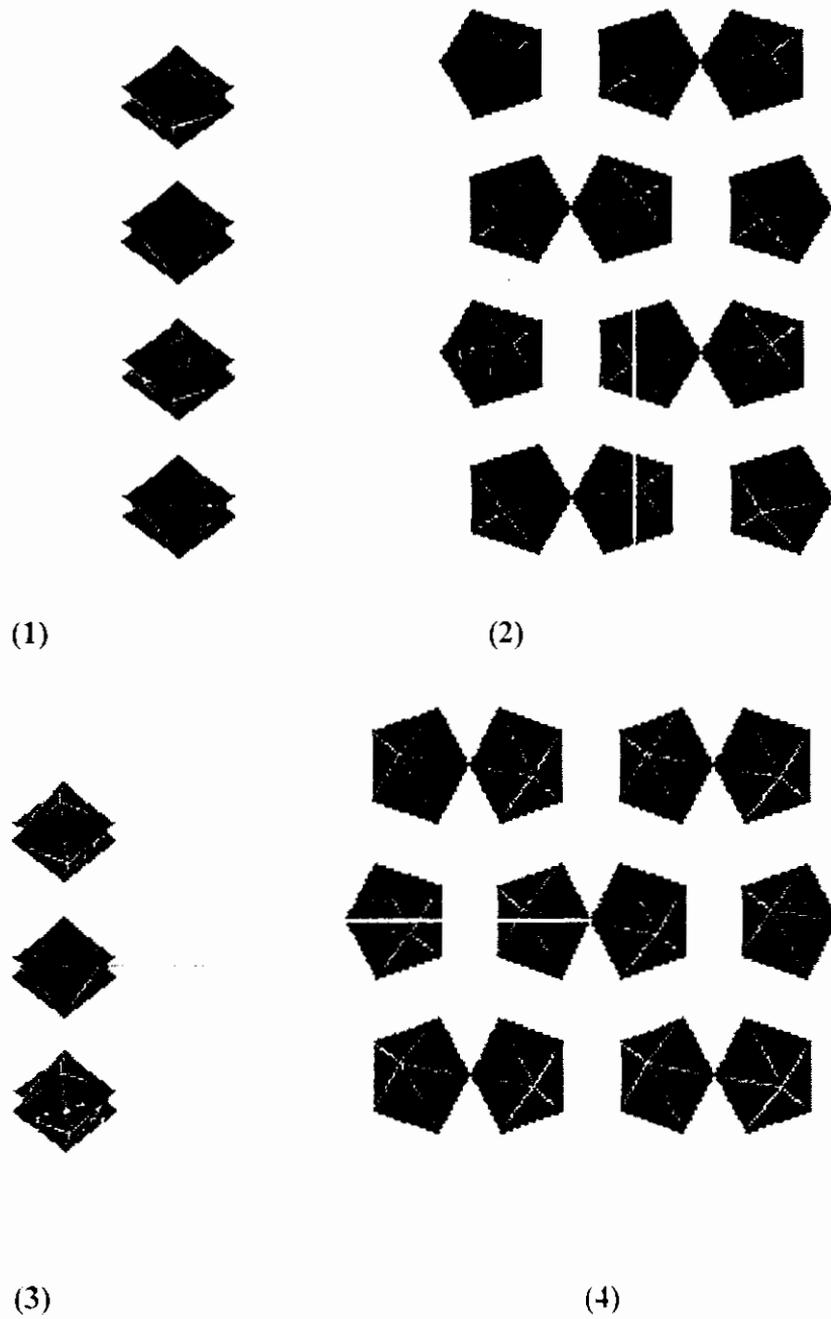
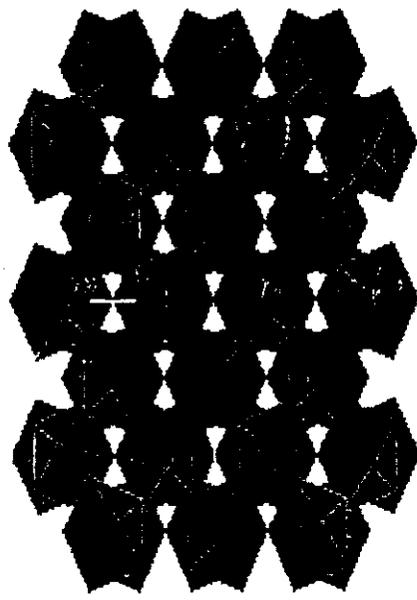
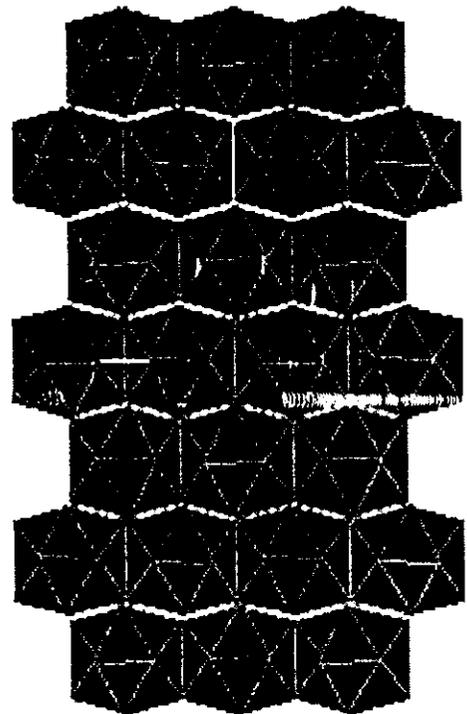


Figure 2b: Couches de couple $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$

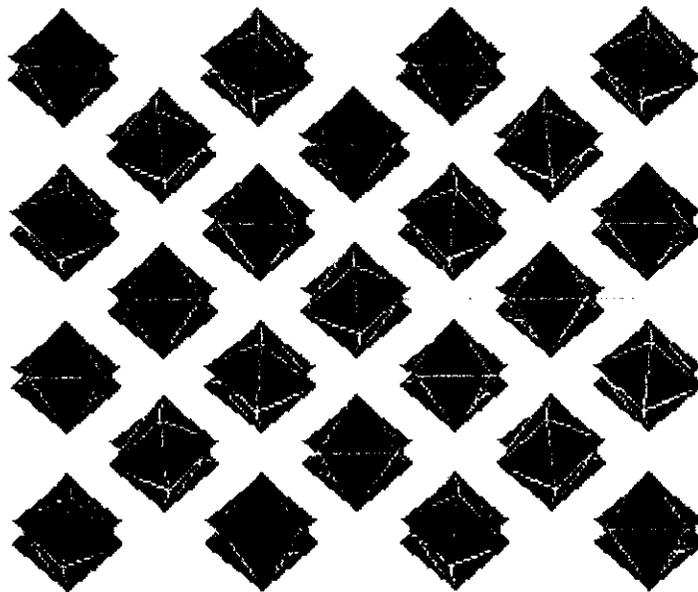
- (1)- Projection sur le plan (b, c) : couche à $c = \frac{1}{4}$.
 (2)- Projection sur le plan (a, b) : couche à $c = \frac{1}{4}$.
 (3)- Projection sur le plan (b, c) : couche à $c = \frac{3}{4}$.
 (4)- Projection sur le plan (a, b) : couche à $c = \frac{3}{4}$.



(1)



(2)



(3)

Figure 2b: Projection de plusieurs couches de couple $[K(2)F_6]_2(H_2O)_2$

(1)- Sur le plan (a, b).

(2)- Sur le plan (a, c).

(3)- Sur le plan (b, c).

La jonction entre les différents couples $[\text{K}(2)\text{F}_6]_2(\text{H}_2\text{O})_2$, dans une même couche, est assurée par les octaèdres $[\text{SnF}_6]$, comme le montre la figure 3a.

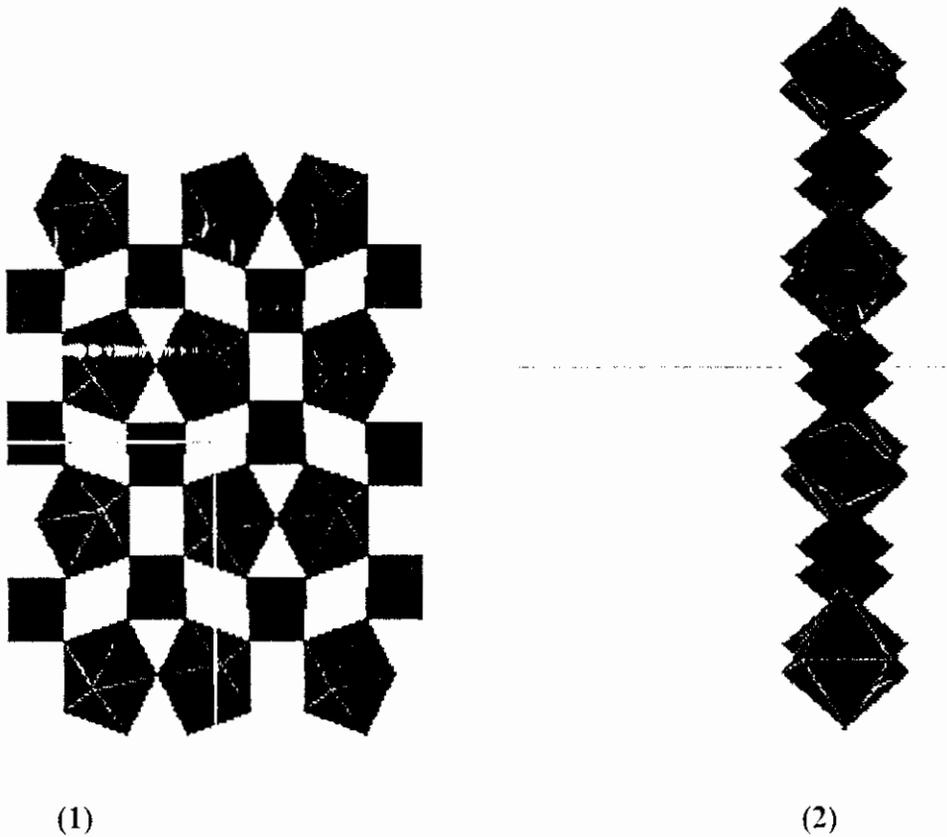


Figure 3a: Projection de la couche de couple $[\text{K}(2)\text{F}_6]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ située à $c = \frac{1}{4}$ et les octaèdres $[\text{SnF}_6]$ qui assurent leur jonction.

(1)- Sur le plan (a, b), (2)- Sur le plan (b, c).

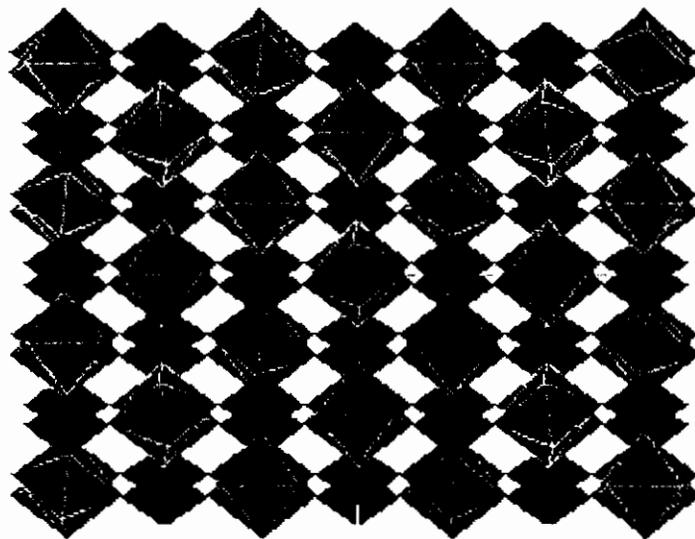


Figure 3b: Projection sur le plan (b, c) de plusieurs couches de $([\text{K}(2)\text{F}_6]_2(\text{H}_2\text{O})_2, [\text{SnF}_6])_n$.

Environnement de K(1)

L'atome de potassium K(1) possède une coordination 10 : il est entouré par six atomes de fluor à des distances variant entre 2.753(2) et 2.927(2)Å (nous n'avons considéré que les distances inférieures ou égales à 3.000Å). La figure 4a montre l'environnement de K(1) qui consiste en un prisme à base carré bicapé (prisme bicapé à base carrée ou rectangulaire très déformée).

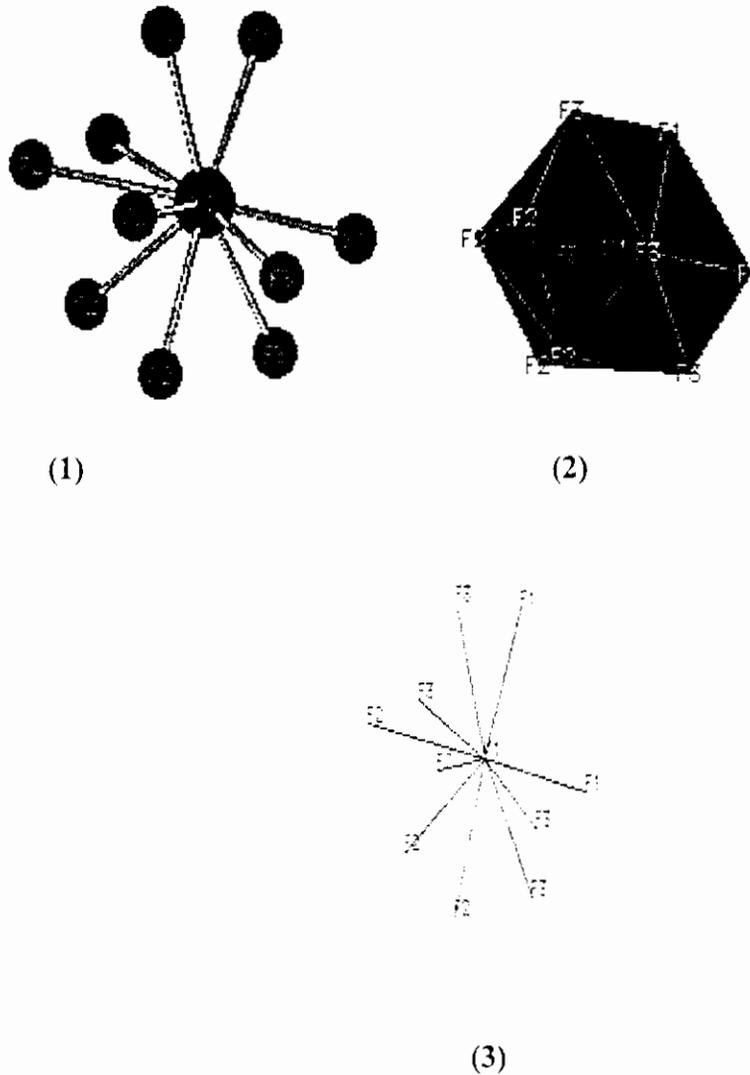


Figure 4a:

(1)- Model éclaté : environnement 10 de K(1).

(2)- Polyèdre de coordination de K(1) :

(3)- Squelette, montrant l'environnement de K(1).

La projection de la couche $([K(2)F_6]_2(H_2O)_2, [SnF_6])$, sur le plan (a, b) [figure 3a-(1)], engendre des vides de trois types : vides rectangulaires, en losanges et triangulaires. On peut observer, en figure 4b, que les potassium K(1) vont se loger dans les vides rectangulaires et en forme de losange. Les vides triangulaires restent vacants.

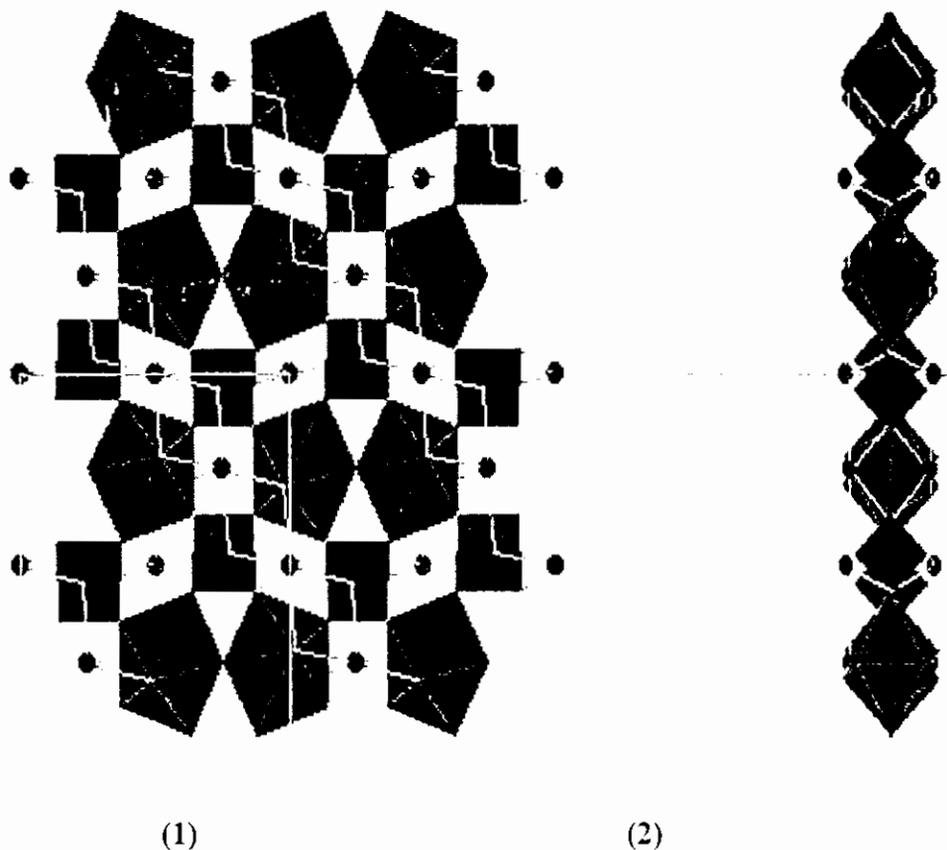
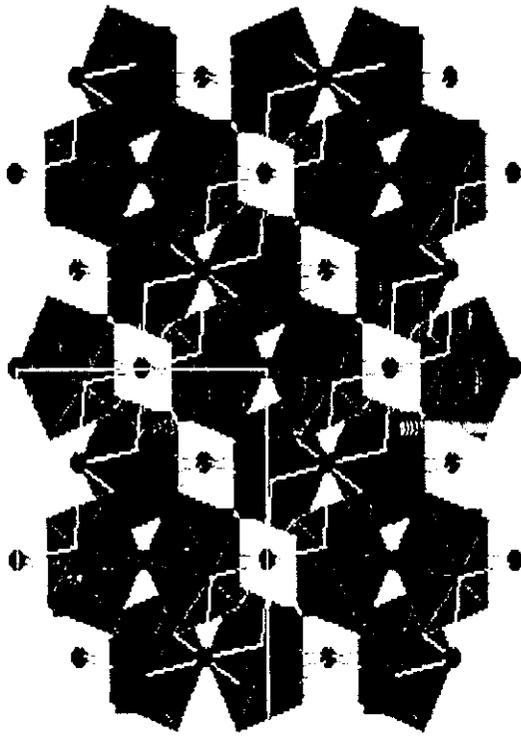


Figure 4b:
 (1)- Model éclaté : environnement 10 de K(1).
 (2)- Polyèdre de coordination de K(1) :

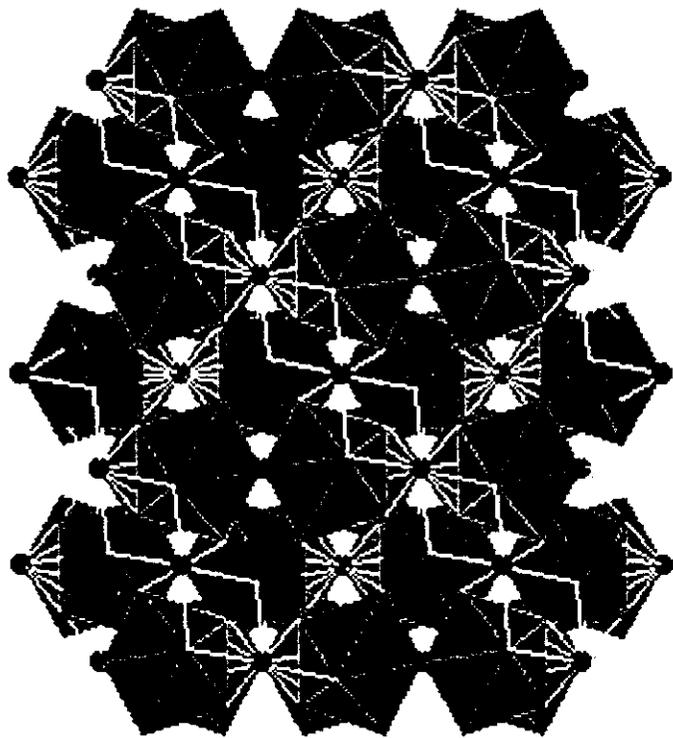
La figure 4c. montre la superposition de deux couches de polyèdres $[Sn, K(1), K(2)]$, en projection sur les plans (a, b) et (b, c).



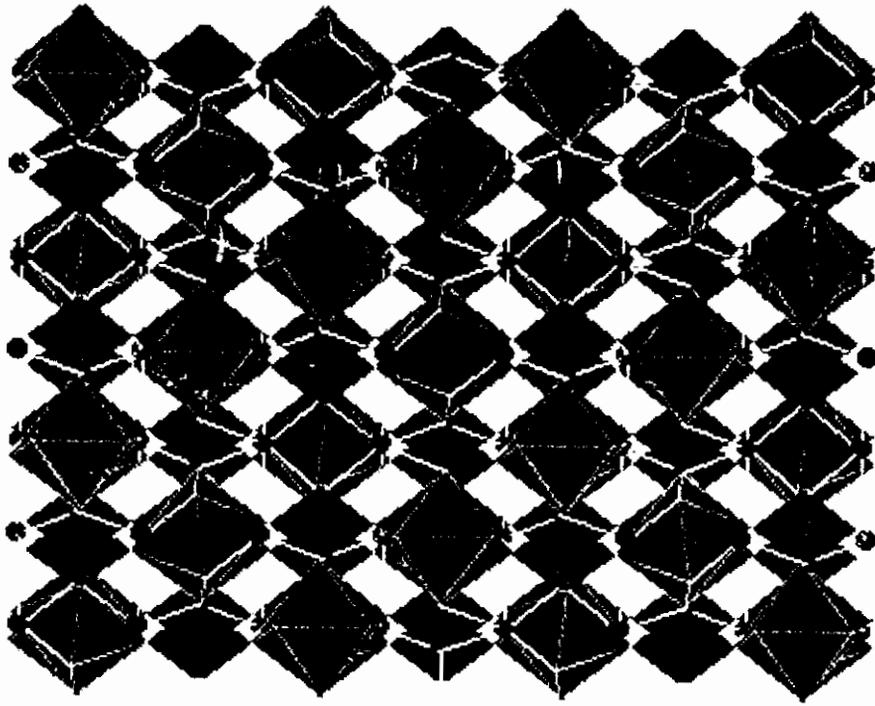
(1)



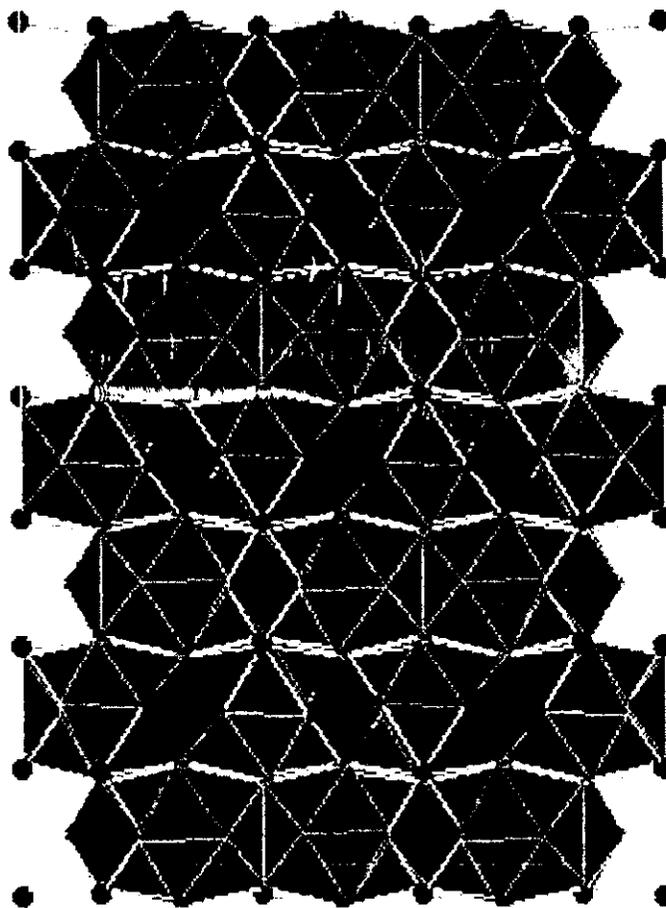
(2)



(3)



(4)



(5)

Figure 4c: Structure de $K_2SnF_6.H_2O$.

- (1)- Superposition de deux couches, en projection sur le plan (a, b).
- (2)- Superposition de deux couches, en projection sur le plan (b, c).
- (3)- Projection de la structure sur le plan (a, b).
- (4)- Projection de la structure sur le plan (b, c).
- (5)- Projection de la structure sur le plan (a, c).

**ETUDE STRUCTURALE
DE L'HEXAFLUOROSTANNATE (IV)
DE CUIVRE TETRAHYDRATE
 $\text{CuSnF}_6,4\text{H}_2\text{O}$**

Etude structurale de l'hexafluorostannate (IV) de cuivre tétrahydraté: $\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

I- Introduction:

Dans le cadre de l'étude des systèmes MF_2/SnF_2 (M = métal de transition), nous avons isolé un certain nombre de composés dont nous avons résolu les structures cristallines, il s'agit

d'hexafluorostannates (IV) des métaux M (M = Mn, Fe, Co, Ni et Zn) hexahydratés. Ils sont isostructuraux et cristallisent tous dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ (148). Nous avons obtenus les hexafluorodistannates (II) de métaux de transition M (M = Fe, et Co) hexahydratés qui sont aussi isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ (2). L'hexafluorostannate (IV) au cuivre n'a pu être obtenu par cette voie, alors nous avons entamé d'autres synthèses afin d'isoler l'hexafluorostannate de cuivre hexahydraté pour compléter la série.

II- Partie expérimentale:

L'hexafluorostannate (IV) de cuivre tétrahydraté $\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les proportions (0.5:1) dissous dans une solution de HF à 45% chauffée à 80°C. Un refroidissement lent nous a permis d'obtenir des cristaux verts-bleus de forme hexagonale. Ce composé a déjà été préparé par H.Worzda et F.Zentrum^[87], en dissolvant du carbonate de cuivre CuCO_3 et du SnF_2 dans une solution de HF. L'indexation du diffractogramme de poudre a donné une maille identique à celle que nous avons obtenue (Tableau 1), cependant la structure n'avait pas encore été résolue.

Un cristal de dimensions $(0.02 \times 0.04 \times 0.02) \text{mm}^3$ a été utilisé pour déterminer les paramètres cristallins à partir de 25 réflexions indépendantes ($2^\circ < \theta < 15^\circ$). L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué dans la demi-sphère (-h, -k, l) (h: -7 à 7, k: -14 à 0, l: 0 à 10). Trois réflexions standards ont été utilisées pour contrôler l'intensité toutes les deux heures (variation < 1%). Les conditions d'enregistrement et les paramètres cristallins sont rassemblés dans le tableau 1. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd.

A l'issue de l'affinement des coordonnées atomiques en considérant des facteurs d'agitation thermique isotropes, une correction d'absorption ($\mu = 55.746 \text{ cm}^{-1}$) a été faite en utilisant le programme DIFABS. Les atomes d'hydrogène ont été obtenus par interprétation de séries de fourier différences. L'affinement final des coordonnées atomiques en considérant des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été réalisé en tenant compte des atomes hydrogène.

⁸⁷- H. Worzda, F. Zentrum. Anorganische polymere, Berlin, Germany, ICDD

Tableau 1: Données cristallographiques du composé $\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	Ce travail	[87]
Formule	$\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Masse Molaire	368.28	368.28
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
a (Å)	5.596(8)	5.6095(4)
b (Å)	9.988(1)	9.9848(8)
c (Å)	7.526(9)	7.5285(6)
β (°)	104.049(8)	104.039(6)
V(Å³)	408.08(4)	409.07
Z	2	2
Dcalc	2.998	2.990
Dimensions du cristal (mm)	0.02 x 0.04 x 0.02	poudre
Groupe d'espace, N°	P2 ₁ /c, 14	P2 ₁ /c, 14
F000	692	
Facteur d'absorption, μ (cm⁻¹)	54.791	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	diff.poudre
Radiation, λ(Å)	MoK α , 0.71073	CuK α , 1.54056
Monochromateur	Graphite	
Angle de balayage	0.79+0.68tg θ	
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$	
Limite en θ (°)	2-30	
Nombre de réflexions mesurées	1384	
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	687	
Nombre de paramètres	58	
R	0.026	
Rw	0.034	
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.087	
Schéma de pondération	1	
Facteur d'ignorance (p)	0.04	

III- Description de la structure:

Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes.

Tableau 2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé $\text{CuSnF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atome	x	y	z	Mu	$B(\text{Å}^2)$
Sn	0.500	0.000	0.500	0.5	1.169(7)
Cu	0.000	0.000	0.000	0.5	1.40(1)
F(1)	0.3706(6)	0.1472(3)	0.6234(4)	1	2.40(7)
F(2)	0.7330(6)	0.1252(4)	0.4316(4)	1	2.67(7)
F(3)	0.2619(6)	0.0454(5)	0.2762(4)	1	3.02(8)
O(1)	0.7697(7)	0.1238(4)	0.0743(5)	1	2.00(7)
O(2)	0.1311(7)	0.1544(4)	0.8918(5)	1	2.15(8)
H(1)	0.7686	0.1236	0.1799	1	4.0462
H(1')	0.7635	0.1973	0.0308	1	3.5355
H(2)	0.2325	0.2345	0.9823	1.	9.7265
H(2')	0.1985	0.1465	0.8215	1	8.5194

L'atome d'étain est lié à six fluors, son environnement est octaédrique (figure 1a). Les ions $[\text{SnF}_6]^{2-}$ présentent une très grande régularité géométrique et forment des octaèdres quasi parfaits (tableau 3). Les valeurs des distances et angles de liaisons sont en très bon accord avec ce qu'on peut trouver par ailleurs dans la littérature pour $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁸, NaSnF_6 ⁸⁹, CsSnF_6 ⁹⁰ ou $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Co, Fe, Ni et Zn) par exemple.

⁸⁸ - Marseglia, E.A and Brown, I.D., Acta Cryst. B29, 1352-1354 (1973).

⁸⁹ - Hebecxer, Ch., Van Schnering, H.G. and Hope, R., Naturwissenschaften, 53, 154-157 (1966)

⁹⁰ - Durand, J., Galigné, J.L., and Lari-Lavassani, A., J.Solid State Chem., 16, 157-163 (1976)

Tableau 3: Distances (Å) et angles (°) de liaisons caractéristiques de l'entité anionique $[\text{SnF}_6]^{2-}$

2 Sn - F(1) = 1.970(3)	F(1) - Sn - F(1) = 180.(0)
2 Sn - F(2) = 1.967(4)	2 F(1) - Sn - F(2) = 89.6(1)
2 Sn - F(3) = 1.929(3)	2 F(1) - Sn - F(2) = 90.4(1)
	2 F(1) - Sn - F(3) = 89.0(1)
	2 F(1) - Sn - F(3) = 91.0(1)
	F(2) - Sn - F(2) = 180.(0)
	2 F(2) - Sn - F(3) = 88.7(1)
	2 F(2) - Sn - F(3) = 91.3(1)
	F(3) - Sn - F(3) = 180.(0)
2 Cu - F(3) = 2.281(2)	F(3) - Cu - F(3) = 180(0)
2 Cu - O(1) = 1.956(3)	F(3) - Cu - O(1) = 86.6(1)
2 Cu - O(2) = 1.957(3)	F(3) - Cu - O(1) = 93.4(1)
	F(3) - Cu - O(2) = 90.1(1)
	F(3) - Cu - O(2) = 89.9(1)
	F(3) - Cu - O(1) = 93.4(1)
	F(3) - Cu - O(2) = 86.6(1)
	F(3) - Cu - O(2) = 89.9(1)
	F(3) - Cu - O(2) = 90.1(1)
	O(1) - Cu - O(1) = 180.0(0)
	O(1) - Cu - O(2) = 92.2(1)
	O(1) - Cu - O(2) = 87.8(1)
F(1) - F(2) = 2.774(4)	
F(1) - F(2) = 2.793(4)	
F(1) - F(3) = 2.733(4)	
F(1) - F(2) = 2.781(4)	
F(1) - O(2) = 2.686(4)	
F(1) - O(2) = 2.766(4)	
F(2) - F(3) = 2.724(4)	
F(2) - F(3) = 2.785(4)	
F(2) - O(1) = 2.746(4)	
F(2) - O(1) = 2.720(4)	
F(3) - O(1) = 2.916(4)	
O(1) - O(2) = 2.819(4)	
O(1) - O(2) = 2.713(5)	

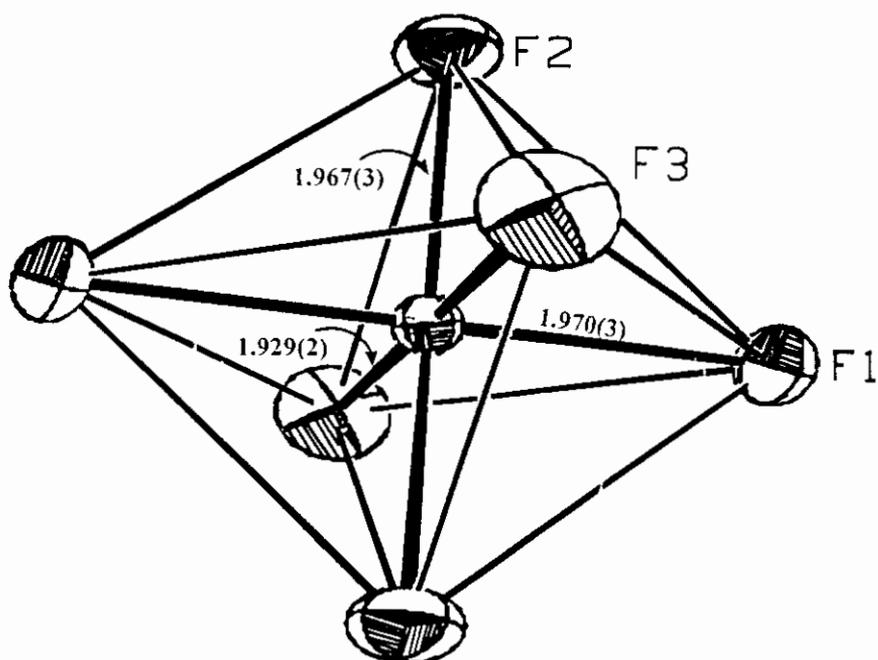


Figure 1a : Environnement octaédrique de l'atome d'étain.

La figure 1b représente la projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) .
On distingue deux files d'octaèdres parallèles à l'axe (\vec{a}) , l'une à $y = 0$ et $z = 1/2$,
l'autre à $y = 1/2$ et $z = 0$.

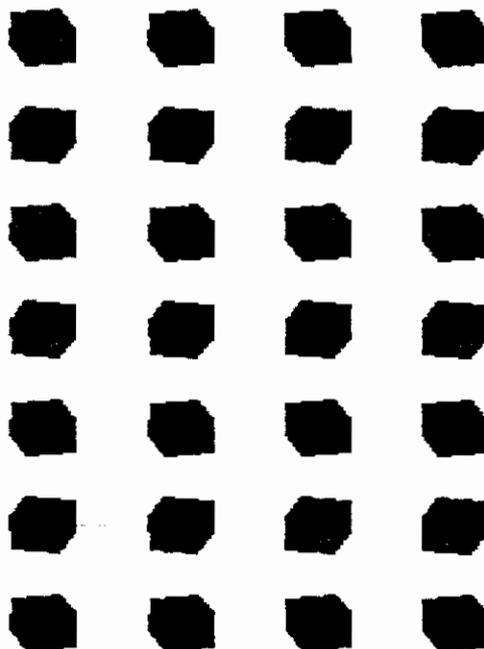


Figure 1b : Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La figure 1c montre une vue en perspective de ces octaèdres $[\text{SnF}_6]$ et suggère une succession de couches à $z = 0$ et $z = 1/2$. (Les couches sont discontinues car les octaèdres ne sont pas connectés les uns aux autres).

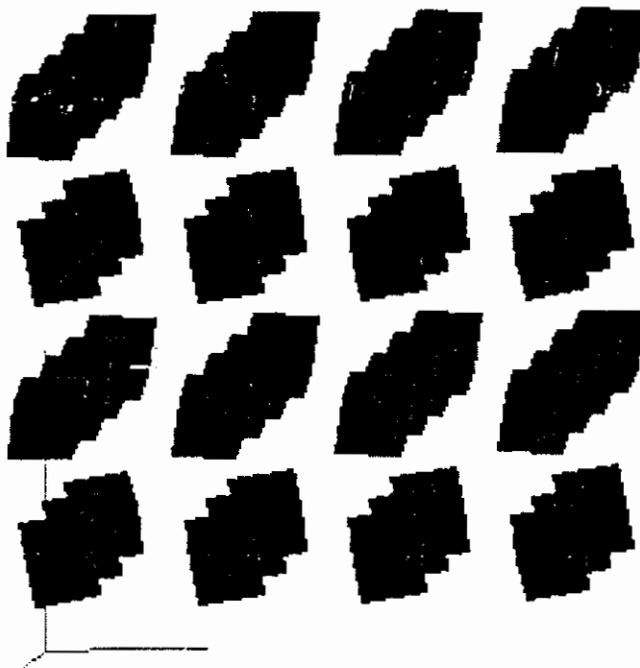


Figure 1c : Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnF}_6]$.

L'atome de cuivre est entouré par quatre molécules d'eau et forme l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ qui est plan carré. Il est également lié (à plus longue distance) à deux fluors F(3) ($\text{Cu-F}(3) = 2.281(2)\text{Å}$), son environnement devient alors octaédrique fortement déformé (figure 2a). La distance $\text{Cu-F}(3)$ est nettement plus longue que la liaison normale Cu-F .

($d_{\text{Cu-F}} = 1.93 \text{ Å}$)_trouvée dans $\text{CuF}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ⁹¹. La distorsion importante de l'octaèdre

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ peut être attribuée à l'effet Jahn-Teller (configuration électronique $3d^9$ de Cu^{2+}).

⁹¹- Geller, S. and Bond, W.L. (1958).J.Chem.phys.29, 925-930.

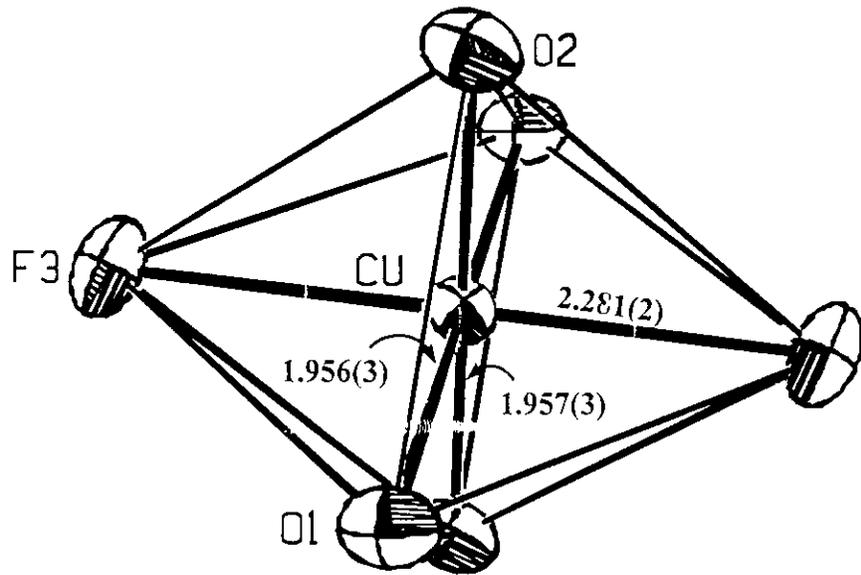


Figure 2a : Environnement octaédrique de l'atome de cuivre.

L'agencement des octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ dans le réseau est représenté en projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) (figure 2b). De même que pour les octaèdres $[\text{SnF}_6]$, on remarque la succession de couches d'octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ parallèles au plan (\vec{a}, \vec{b}) : à $z = 0$ et $z = 1/2$. La figure 2c représente une vue en perspective de ces octaèdres et montre bien l'empilement des couches à $z = 0$ et $z = 1/2$. On déduit à travers les figures 1 b et 2 b que chaque couche parallèle au plan (\vec{a}, \vec{b}) est formée par un assemblage d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ et d'octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ (figure 3a).

La cohésion entre les différents octaèdres est assurée par des liaisons hydrogène F...H (figure 3b).

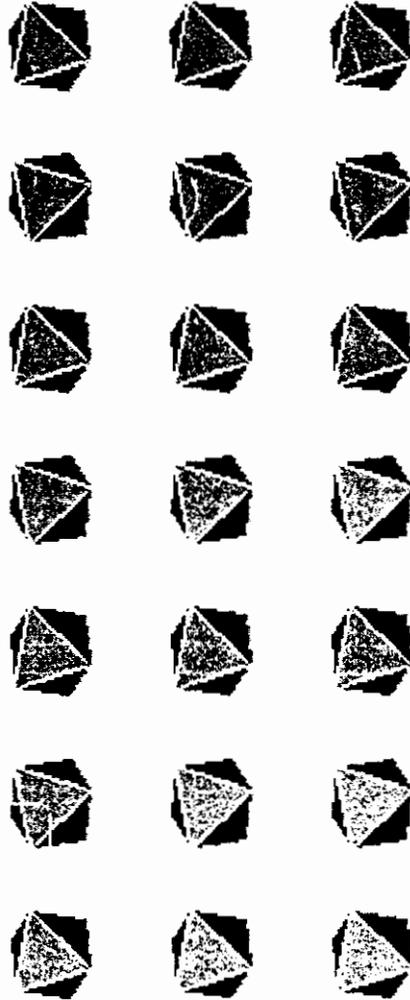


Figure 2b: Projection des octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

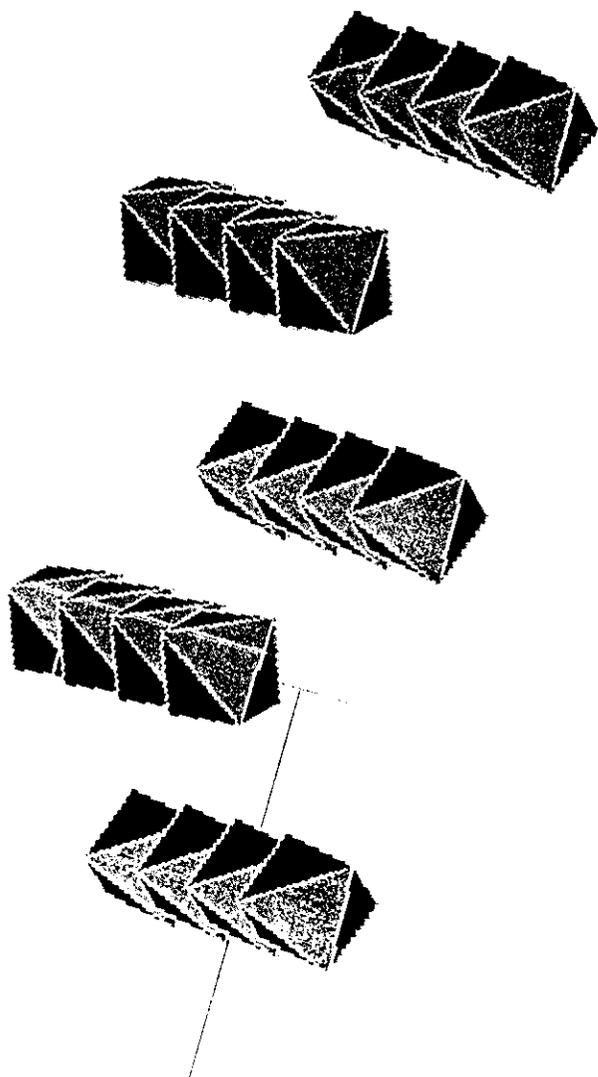


Figure 2c: Vue en perspective des files d'octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$.

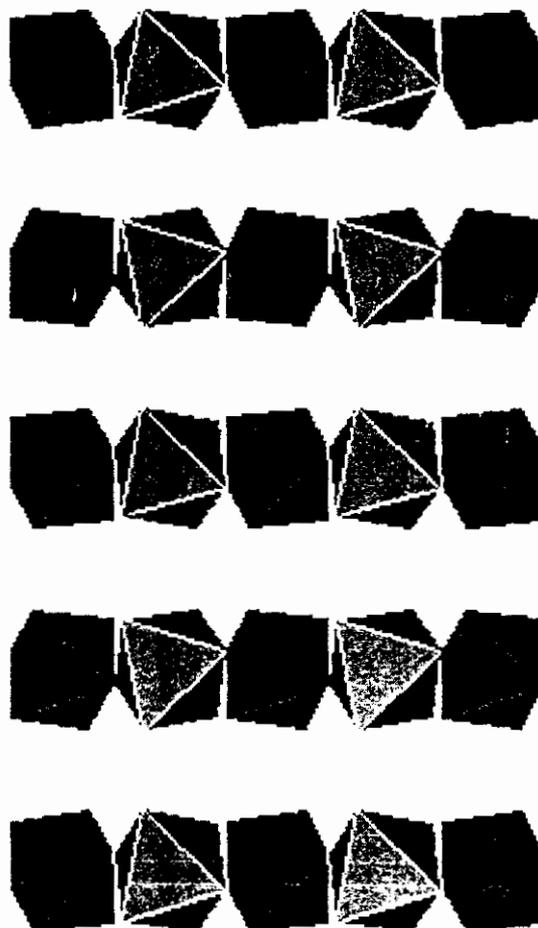


Figure 3a : Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La figure 3b. montre une projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) (les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté), on distingue l'enchaînement alterné des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$... à sommets communs (fluor F(3)). Ces enchaînements forment des files infinies $(\dots[\text{SnF}_6], [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]\dots)_n$ parallèles à l'axe $[101]$ de la maille élémentaire. Vu que ces files sont parallèles à l'axe $[101]$, il serait intéressant de représenter la projection sur le plan (101) (figure 3c).

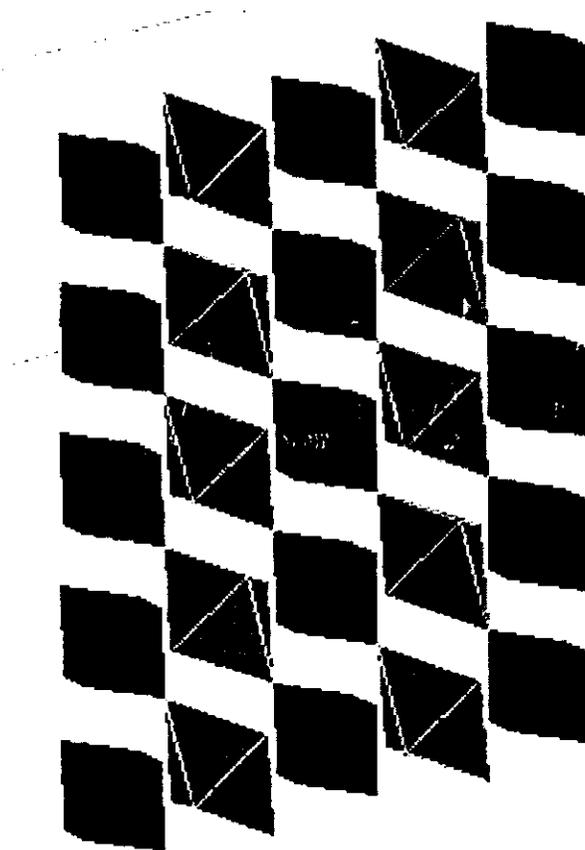


Figure 3b : Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

En effet cette disposition des files d'octaèdres alternés est confirmée par la figure 3c, qui représente une vue de la structure selon l'axe [101]: les files d'octaèdres alternés sont perpendiculaires au plan (010) et se développent parallèlement à l'axe [101] de la maille. Ces chaînes sont en zigzag (ne sont pas linéaires), vu que l'angle Cu- F(3)- Sn s'écarte beaucoup de 180° [Cu-F(3)-Sn= $154.6(1)^\circ$].

Sur la figure 3c, on remarque que chaque file d'octaèdres alternés est entourée par six autres chaînes parallèles entre elles. De même, cette figure, montre que ces files d'octaèdres alternés forment des couches perpendiculaires à l'axe b et qui se situent à $b = 0$ et $b = \frac{1}{2}$. La figure 3d, représente la couche située à $b = \frac{1}{2}$, en projection sur le plan (101) [figure 3d(1)], puis en projection sur le plan (a, c) [figure 3d(2)]. Les chaînes d'octaèdres alternés sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène fortes du type O-H...F (tableau 3). Chaque molécule d'eau met en commun ses deux hydrogènes avec deux atomes de fluor [F(1) et F(2)] de deux octaèdres [SnF₆] appartenant à deux chaînes voisines (figure 3d).

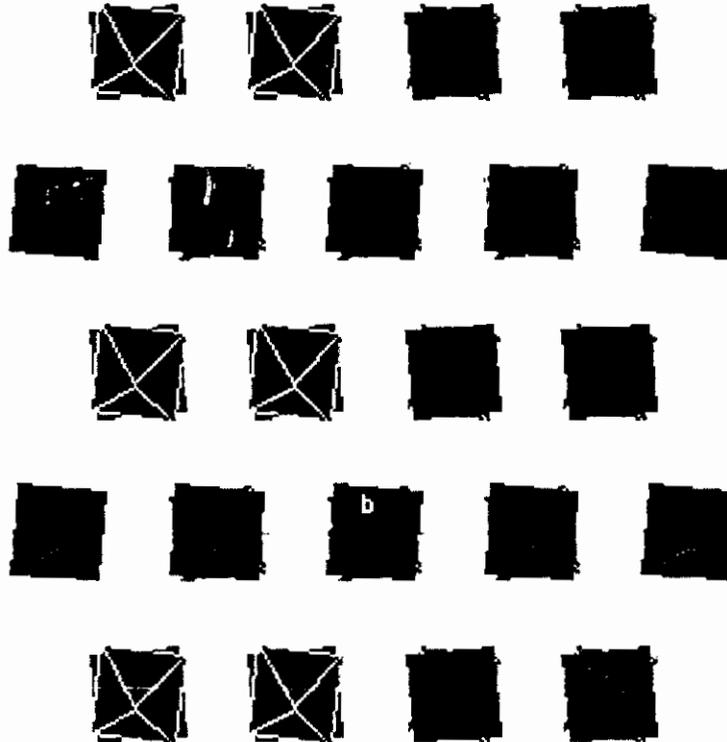
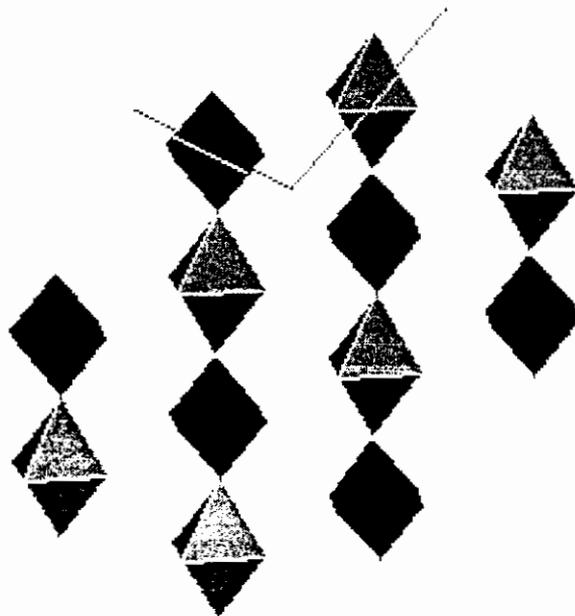


Figure 3c: Projection de la structure selon l'axe [101].

La figure 3e reproduit la figure 3d en model "éclaté" afin de distinguer les noms des atomes.



(1)



(2)

Figure 3d:

- (1)- Projection de la couche d'octaèdres alternés situés à $b = \frac{1}{2}$ selon l'axe [101].
- (2)- Projection de la couche d'octaèdres alternés situés à $b = \frac{1}{2}$ selon l'axe [010].

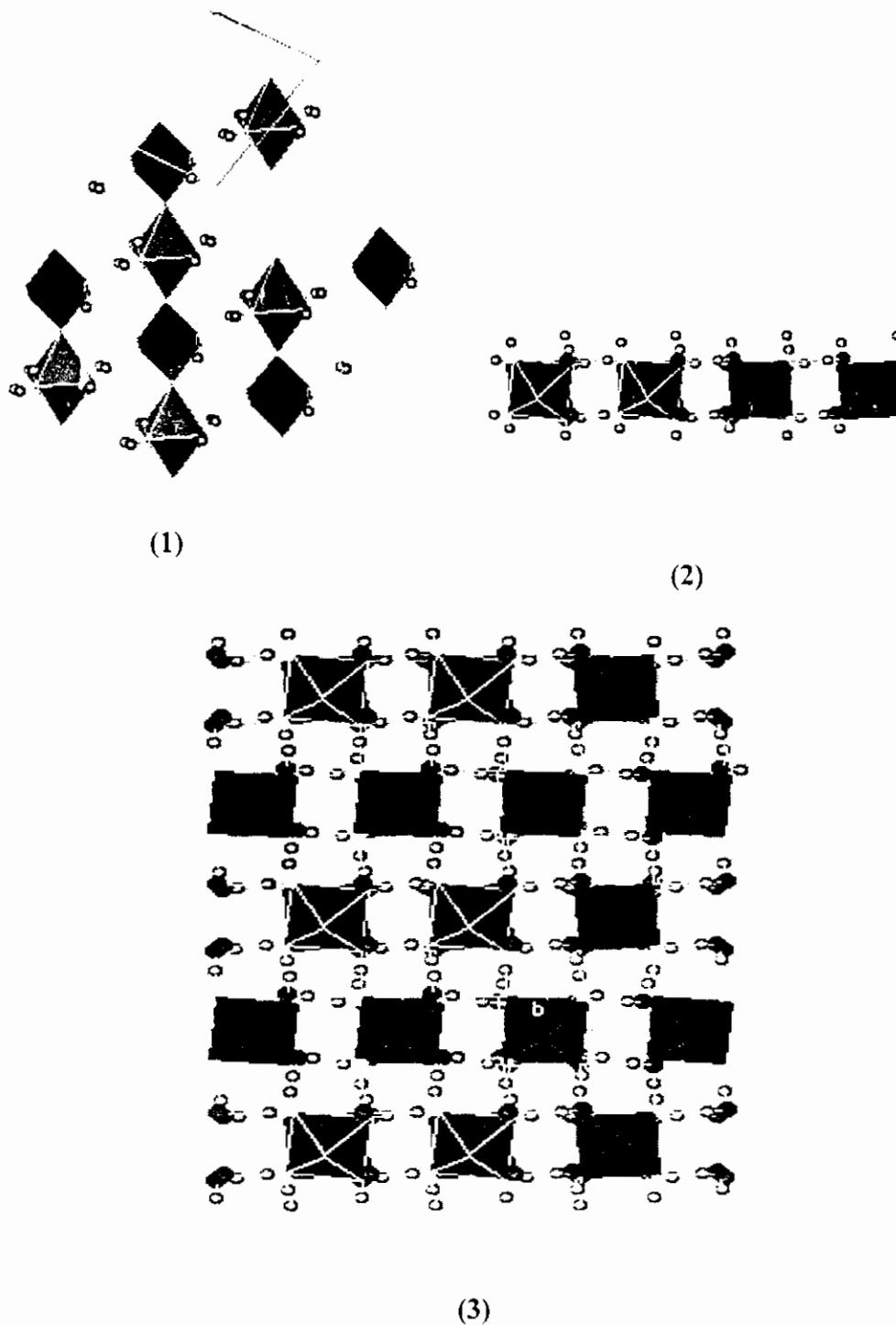
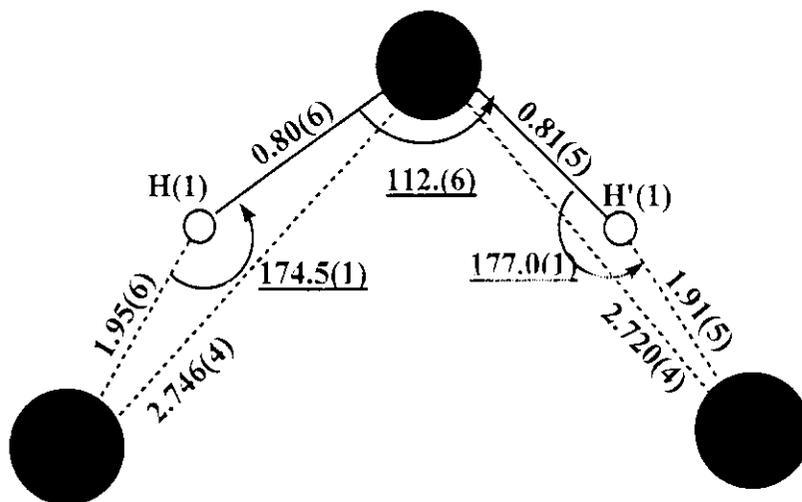


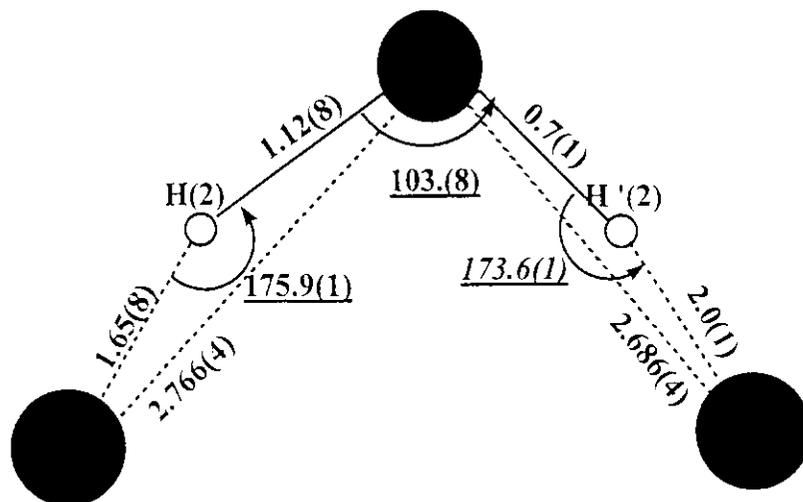
Figure 3d:

- (1)- Projection de la couche d'octaèdres alternés situés à $b = \frac{1}{2}$ selon l'axe [101], montrant les liaisons hydrogène O-H..F.
- (2)- Projection de la couche d'octaèdres alternés situés à $b = \frac{1}{2}$ selon l'axe [010], montrant les liaisons hydrogène O-H..F.
- (3)- Projection de la structure selon l'axe [101], montrant les liaisons hydrogène O-H..F.

La structure peut être considéré comme étant formée d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ alternant avec les groupes $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ plan carré, ces derniers forment deux liaisons axiales Cu-F longues avec un fluor F de deux octaèdres $[\text{SnF}_6]$ pour former un octaèdre $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{F}_2]$ axialement très allongé par effet Jahan-Teller.



(1)



(2)

Figure 3e :

(1)- Environnement de l'atome d'oxygène O(1) (premiers et seconds voisins). Les valeurs des angles interatomiques sont soulignées.

(2)- Environnement de l'atome d'oxygène O(2) (premiers et seconds voisins). Les valeurs des angles interatomiques sont soulignées.

Une étude plus approfondie de la géométrie des chaînes permet de se rendre compte du rôle capital joué par les molécules d'eau dans la cohésion structurale. Ce sont elles qui assurent, par le biais de liaisons hydrogènes, la totalité des articulations de la structure, entre les anions $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et les cations $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. L'importance de leur rôle est d'ailleurs confirmé dans d'autres complexes par les résultats obtenus en analyse thermique où l'on voit le sel $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{SnF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se décomposer à partir de 353K et donner du dioxyde d'étain (IV) à 723K, ce qui montre bien que sans molécules d'eau, l'édifice cristallin ne peut exister.

**STRUCTURE CRISTALLINE
DE L'HEXAFLUOROSTANNATE
(IV)
DE POTASSIUM ET DE SODIUM
KNaSnF₆**

Structure cristalline de l'hexafluorostannate (IV) de Potassium et de Sodium KNaSnF_6

INTRODUCTION:

Méthode de synthèse:

Les réactifs utilisés dans cette synthèse sont SnF_2 , NaCl , KCl . La méthode de préparation est celle illustrée par G.Denes (décrite dans le chapitre I de cette partie).

Localisation de l'atome lourd:

La localisation de l'atome lourd (l'étain), a été réalisée par les méthodes directes utilisant la chaîne de programme "MULTAN".

L'affinement de cet atome (constante d'échelle) a conduit à un facteur de reliabilité non pondéré R de 31,24% et pondéré R_w de 36,04%. Les autres atomes ont été localisés par des séries de Fourier différence.

L'affinement des 9 atomes avec des facteurs d'agitation thermique isotropes a conduit à un facteur de reliabilité non pondéré R de 4,1% et pondéré R_w de 4,43%.

Un nouvel affinement en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit à un R de 3,4%, un R_w de 4,3% et un GOF de 1,428.

Tableau 1: Données cristallographiques du composé KNaSnF_6

Formule	KNaSnF_6
Masse Molaire	294.77
Système cristallin	Orthorhombique
a (Å)	11.7994(4)
b (Å)	5.9931(2)
c (Å)	8.1244(2)
V(Å ³)	574.5(3)
Z	4
Dcalc (g/cm ³)	3.42
Dimensions du cristal (mm)	0.02 x 0.03 x 0.02
Groupe d'espace, N°	$\text{Pna}2_1, 33$
F ₀₀₀	536
Facteur d'absorption, μ (cm ⁻¹)	54.791
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ (Å)	$\text{MoK}\alpha, 0.71073$
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	$0.75+0.70\text{tg}\theta$
Mode de Balayage	$\omega/2\theta$
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1053
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	773
Nombre de paramètres	81
R(a)	0.034
Rw(b)	0.043
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.428
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Tableau 2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes dans KNaSnF₆

Atome	x	y	z	B(Å ²)
Sn	0.86264(4)	0.04867(8)	0.034	0.817(7)
K	0.0414(2)	0.4641(3)	0.2767(3)	1.76(4)
Na	0.6494(3)	0.5525(6)	0.028(1)	1.41(6)
F(1)	1.0073(5)	0.2086(9)	-0.0062(6)	1.3(1)
F(2)	0.7907(6)	0.329(1)	-0.3333(3)	2.1(1)
F(3)	0.8591(5)	-0.046(1)	-0.1997(9)	2.0(1)
F(4)	0.9554(5)	-0.218(1)	0.0721(7)	1.7(1)
F(5)	0.7188(5)	-0.099(1)	0.0749(8)	2.0(1)
F(6)	0.8722(5)	0.144(1)	0.2595(7)	1.8(1)

Description de la structure:

Dans la structure de KNaSnF₆ les atomes de Sn et de Na présentent des géométries octaédriques: (SnF₆)²⁻ et (NaF₆)⁵⁻ légèrement déformées fig.1 et tableau III.

Le tableau 3 et les figures 1 et 2 montrent que l'octaèdre [NaF₆]²⁻ est fortement déformé (la distance Na-F varie de 2.191 à 2.519Å et les angles varient de 67.9 à 108.9° et de 154.6 à 171.0°) alors que l'octaèdre [SnF₆]²⁻ est beaucoup plus régulier (la distance Sn-F varient de 1.923 à 1.985Å et les angles varient de 85.1 à 95.1° et de 170.2 à 178.2°).

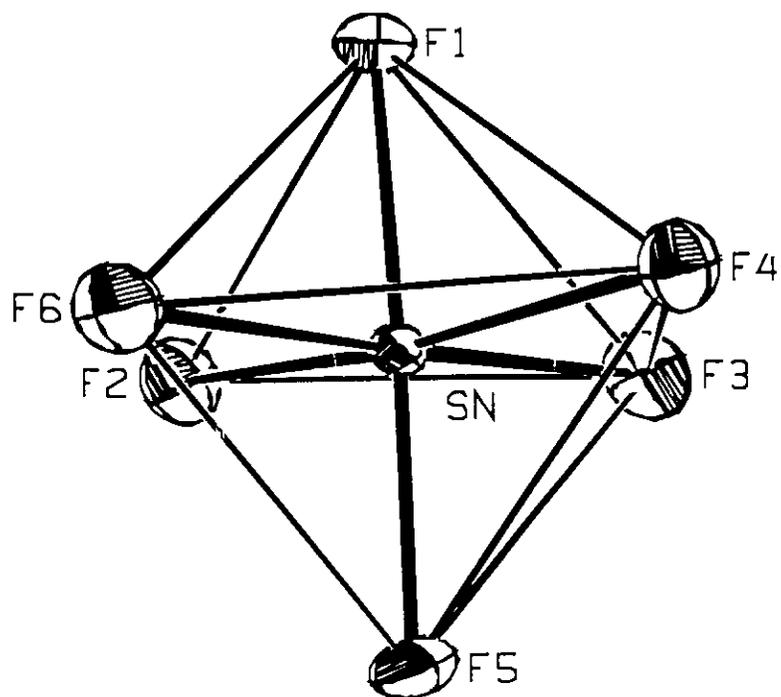


Figure 1: Environnement octaédrique de l'atome d'étain.

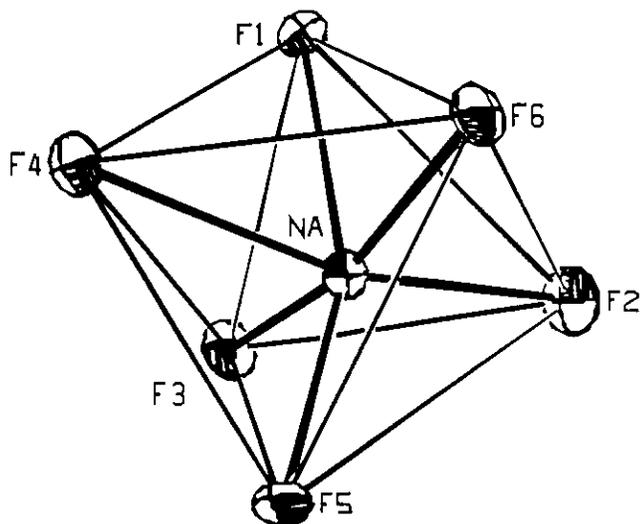


Figure 2: Environnement octaédrique de l'atome de sodium.

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans KNaSnF₆**Environnement de l'étain:**

Sn - F(1) = 1.985(5)	F(1) - Sn - F(2) = 85.1(3)
Sn - F(2) = 1.953(6)	F(1) - Sn - F(3) = 90.0(2)
Sn - F(3) = 1.982(7)	F(1) - Sn - F(4) = 86.5(2)
Sn - F(4) = 1.960(6)	F(1) - Sn - F(5) = 178.2(2)
Sn - F(5) = 1.943(6)	F(1) - Sn - F(6) = 87.9(2)
Sn - F(6) = 1.923(6)	F(2) - Sn - F(3) = 88.9(3)
	F(2) - Sn - F(4) = 170.2(3)
	F(2) - Sn - F(5) = 93.3(3)
	F(2) - Sn - F(6) = 91.4(3)
	F(3) - Sn - F(4) = 86.0(3)
	F(3) - Sn - F(5) = 90.8(3)
	F(3) - Sn - F(6) = 177.8(3)
	F(4) - Sn - F(5) = 95.1(3)
	F(4) - Sn - F(6) = 93.3(3)
	F(5) - Sn - F(6) = 91.3(3)

Environnement de l'atome de Sodium:

Na - F(1) = 2.310(6)	F(1) - Na - F(2) = 96.4(3)
Na - F(2) = 2.191(8)	F(1) - Na - F(3) = 84.8(3)
Na - F(3) = 2.29(1)	F(1) - Na - F(4) = 67.9(2)
Na - F(4) = 2.519(7)	F(1) - Na - F(5) = 154.6(3)
Na - F(5) = 2.275(7)	F(1) - Na - F(6) = 88.1(3)
Na - F(6) = 2.26(1)	F(2) - Na - F(3) = 94.8(3)
	F(2) - Na - F(4) = 164.3(3)
	F(2) - Na - F(5) = 108.9(3)
	F(2) - Na - F(6) = 91.4(4)
	F(3) - Na - F(4) = 85.7(3)
	F(3) - Na - F(5) = 95.2(4)
	F(3) - Na - F(6) = 171.0(3)
	F(4) - Na - F(5) = 86.7(2)
	F(4) - Na - F(6) = 86.6(3)
	F(5) - Na - F(6) = 88.8(3)

Environnement de l'ion Potassium:

K - F(1) = 2.700(6)	F'(1) - K - F(1) = 155.0(2)
K - F'(1) = 2.790(6)	F'(1) - K - F(2) = 143.3(2)
K - F(2) = 2.815(7)	F'(1) - K - F(3) = 67.8(2)
K - F(3) = 2.773(7)	F'(1) - K - F(4) = 80.1(2)
K - F(4) = 2.726(6)	F'(1) - K - F'(4) = 114.6(2)
K - F'(4) = 2.818(6)	F'(1) - K - F(5) = 77.4(2)
K - F(5) = 2.780(7)	F'(1) - K - F(6) = 58.3(2)
K - F(6) = 2.773(7)	F(1) - K - F(2) = 57.7(2)
	F(1) - K - F(3) = 134.5(2)
	F(1) - K - F(4) = 79.1(2)
	F(1) - K - F'(4) = 80.0(2)
	F(1) - K - F(5) = 109.5(2)
	F(1) - K - F(6) = 112.5(2)
	F(2) - K - F(3) = 93.5(2)
	F(2) - K - F(4) = 107.1(2)
	F(2) - K - F'(4) = 75.4(2)
	F(2) - K - F(5) = 70.7(2)
	F(2) - K - F(6) = 147.1(2)
	F(3) - K - F(4) = 146.3(2)
	F(3) - K - F'(4) = 57.5(2)
	F(3) - K - F(5) = 89.1(2)
	F(3) - K - F(6) = 71.5(2)
	F(4) - K - F'(4) = 153.0(2)
	F(4) - K - F(5) = 73.6(2)
	F(4) - K - F(6) = 100.7(2)
	F'(4) - K - F(5) = 130.2(2)
	F'(4) - K - F(6) = 71.9(2)
	F(5) - K - F(6) = 135.6(2)

Environnement des atomes de fluor:

Les octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{NaF}_6]^{2-}$ se regroupent par paire pour former l'unité de base de formule $[\text{NaSnF}_{10}]^{5-}$. Les figures 3a et 3b montrent la paire d'octaèdres ($[\text{SnF}_6]^{2-}$, $[\text{NaF}_6]^{2-}$) à arête commune [(F(1), F(4))], comme tous les fluors sont liés à l'étain, avec le quel ils forment très probablement des liaisons covalentes plus fortes que la liaison ionique avec le sodium et les fluors ponteurs F(1) et F(4). La position de ces deux atomes de fluor est déterminée par celle de Sn et s'accorde avec la position de Na, d'où les distorsions au niveau des liaisons. La liaison Na-F(1) (angle F(1)- Na- F(5) = 154.6° au lieu de 180°) et Na-F(4) (Na-F(4) = 2.519\AA alors que les autres distances Na-F varient de 2.20 à 2.30\AA). La distorsion de l'octaèdre $[\text{NaF}_6]^{2-}$ provient probablement aussi du fait que les deux fluors ponteurs sont commun à deux octaèdres de tailles significativement différentes.



Figure 3a : Paire d'octaèdres ($[\text{SnF}_6]^{1-2}$, $[\text{NaF}_6]^{1-2}$) à arête commune.



Figure 3b : Disposition de la paire d'octaèdres ($[\text{SnF}_6]^{1-2}$, $[\text{NaF}_6]^{1-2}$) à arête commune dans la maille élémentaire.

Ces paires d'octaèdres s'associent par les sommets [F(2), F(3)] pour former une double chaîne d'octaèdres (AX_4) type ReO_3 (figure 3c) qui se développe parallèlement à l'axe \vec{c} de la maille.

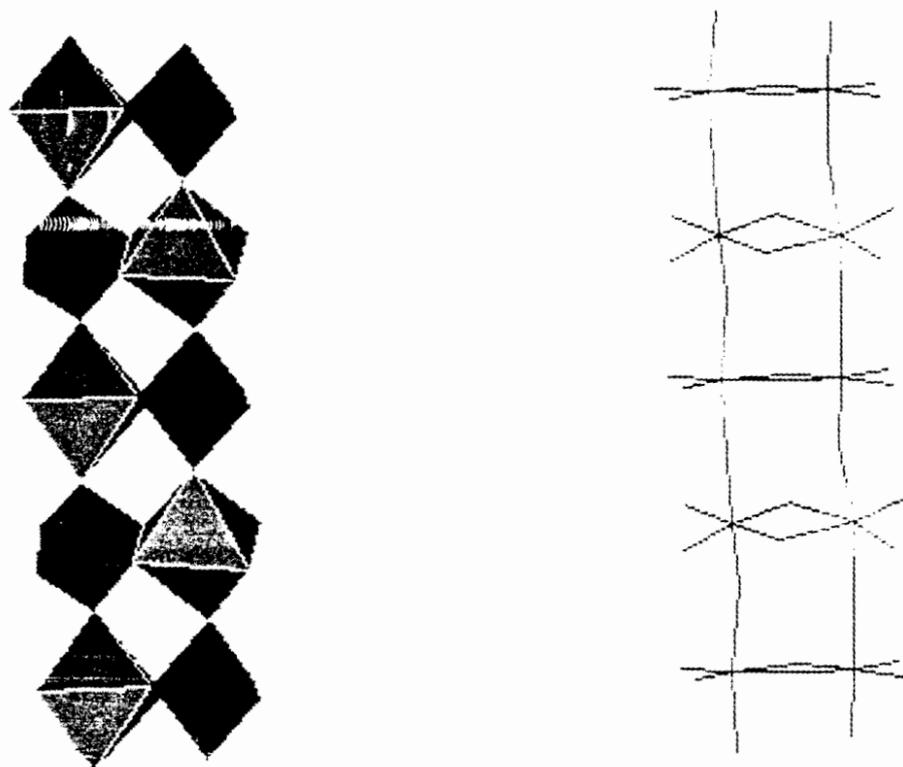


Figure 3c: Double chaîne d'octaèdres ($[SnF_6]^{2-}$, $[NaF_6]^{2-}$)
à sommets communs.

Ces double chaînes ReO_3 vont s'associer avec d'autres doubles chaînes similaires: le contact entre ces différentes doubles chaînes se fait par les sommets pour donner naissance à une charpente tridimensionnelle d'octaèdres (AX_4) (figures 3d, 3e et 3f). Chaque fluor (atome X) représentant le sommet commun est lié à deux atomes A (un atome d'étain et un atome de sodium), la formule est donc de la forme AX_4 .

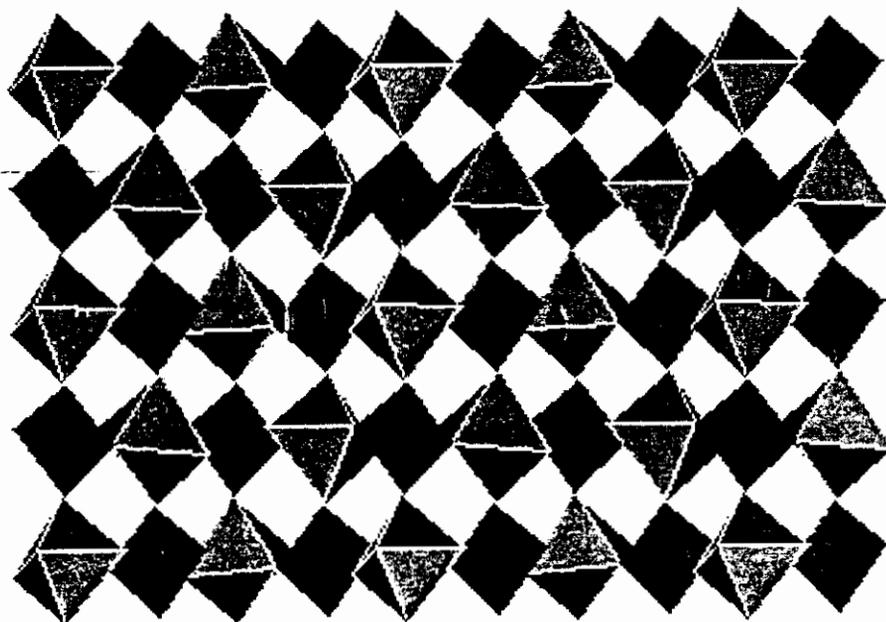


Figure 3d: Double chaîne d'octaèdres (AX_4), type ReO_3
en projection sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$.

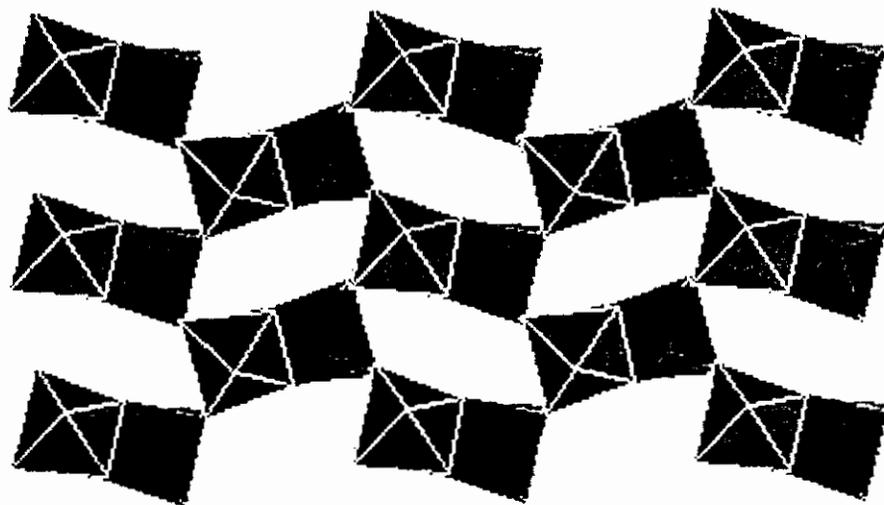


Figure.3e: Double chaîne d'octaèdres (AX_4), type ReO_3
en projection sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$.

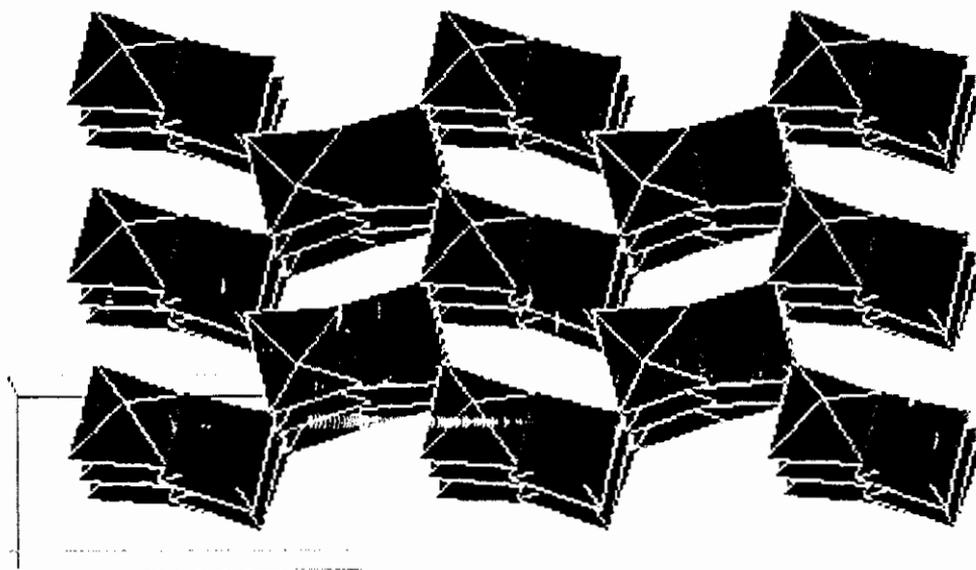


Figure 3f: Vue en perspective des doubles chaînes d'octaèdres (AX_4), type ReO_3 .

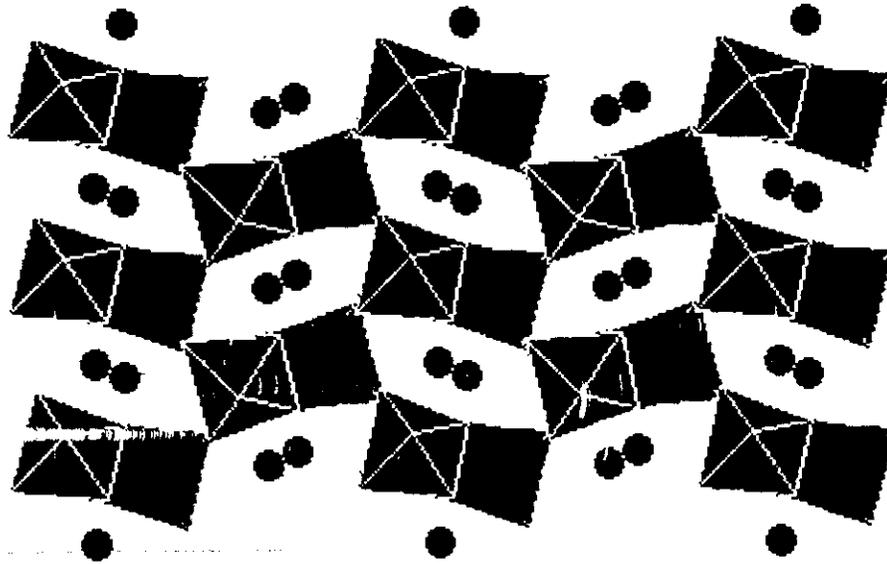
Il y a trois façons possibles pour l'arrangement des doubles chaînes d'octaèdres (AX_4)⁹²(figure 4), les représentations (b) et (c) n'étaient pas connues, tandis que la représentation (a) représente la structure cristalline de $CaTa_2O_6$ ⁹³. On ne peut pas s'attendre à trouver des structures de ce type c'est à dire basées sur des doubles chaînes d'octaèdres à sommets communs (AX_5) et à arêtes communes (AX_4) avec des octaèdres identiques, et ceci pour des raisons purement géométriques: les distances qui se répètent le long de ces deux chaînes ne sont pas les mêmes (elles sont de $2(AX)$ et (AX) respectivement, si (AX) représente la distance du centre au sommet des octaèdres AX_6). Cependant de telles structures sont possibles si les octaèdres sont de tailles différentes ou encore si les éléments A ont des états d'oxydation différents.

⁹². A.F.Wells., " Structural inorganic chemistry ", 5th Edition, Clarendon Press-Oxford (1984), p.222-223.

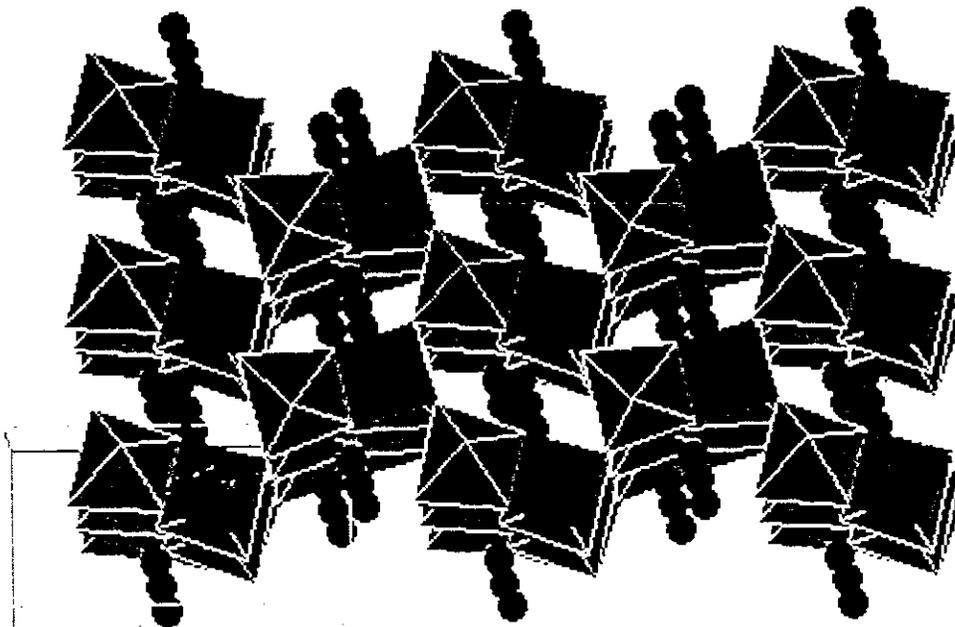
⁹³. L.Jahnberg, acta chem.Scand.17, 2548 (1963).

Figure 4: Trois charpentes de composition AX_3 basées sur des doubles chaînes ReO_3 , (a) est la projection de la structure de $CaTa_2O_6$.

La charpente tridimensionnelle d'octaèdres mixtes ($[SnF_6]$, $[NaF_6]$) présente des tunnels à section hexagonale parallèles à l'axe b de la maille élémentaire. Ces tunnels vont recevoir les ions potassium qui occupent ces vides en se disposant en zigzag le long de l'axe b (figures 5a et 5b).



(1)



(2)

Figure 5a: Les ions K^+ occupent les vides en tunnels à section hexagonale.

(1) - Projection sur le plan (a,b).

(2) - Vue en perspective.

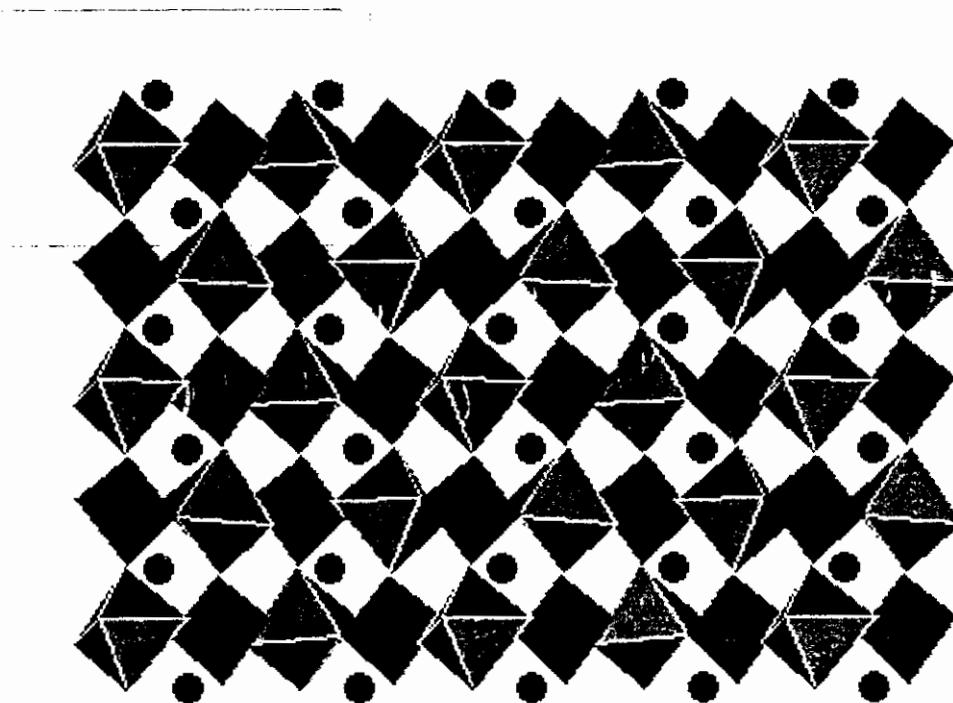


Figure 5b: Les ions K^+ se disposent en zigzag dans les vides de la charpente.

L'ion potassium possède une coordination huit, il est entouré par huit atomes de fluor à des distances s'échelonnant entre 2.700(6) et 2.818(6)Å (figure 6a); les huit fluor sont disposés aux sommets d'un prisme triangulaire bicappé (figure 6b). Les atomes de fluor entourant les ions potassium dans un tunnel à section hexagonale donné engendrent une file de prismes triangulaires bicapés à arête commune; cette file est parallèle à l'axe b de la maille (figure 6c).

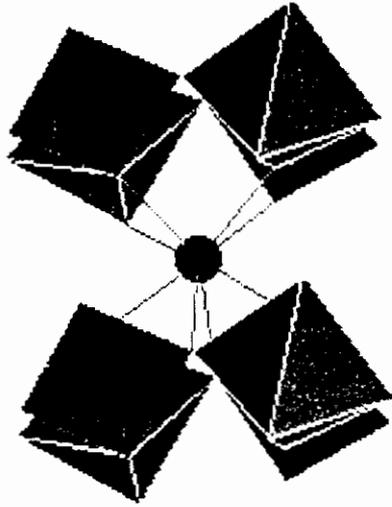
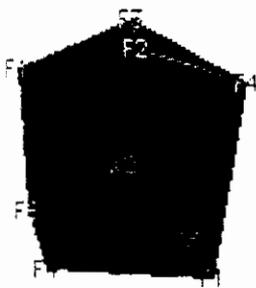
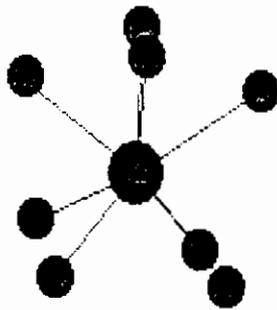


Figure 6a: L'ion K^+ occupe le vide entre les octaèdres (AX_4)



(a)



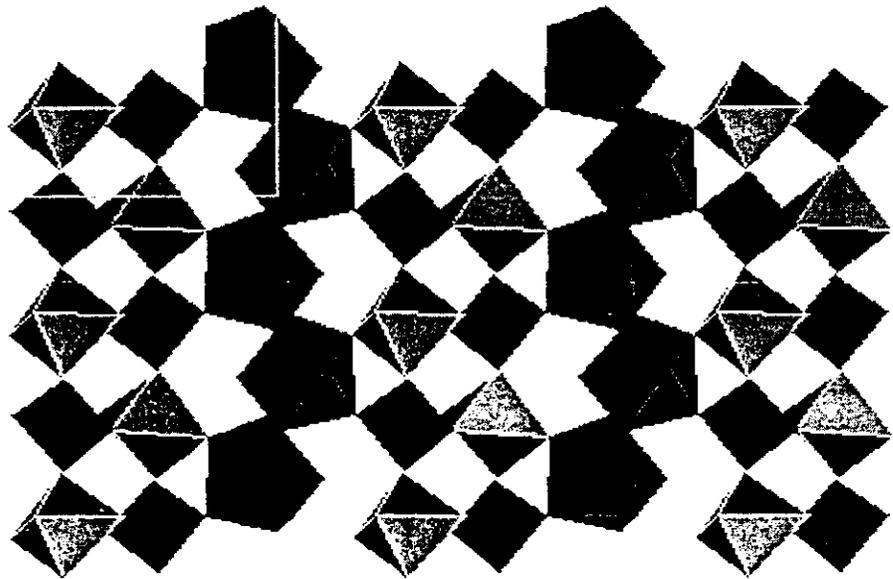
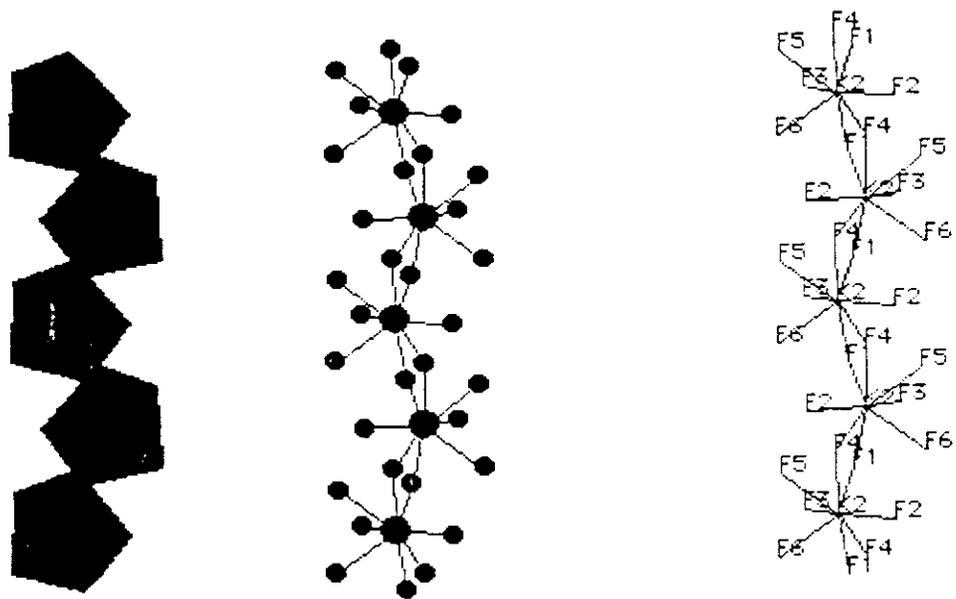
(b)



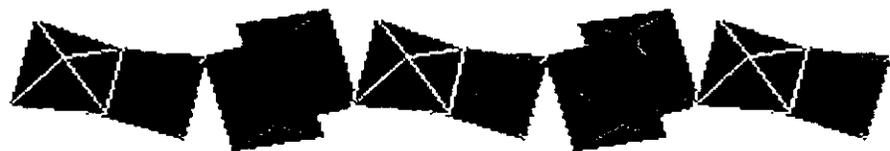
(c)

Figure 6b: (a)- Polyèdre de coordination du potassium: prisme trigonal bicappé.

(b) et (c) - Coordinnence 8 de l'ion potassium.



(1)



(2)

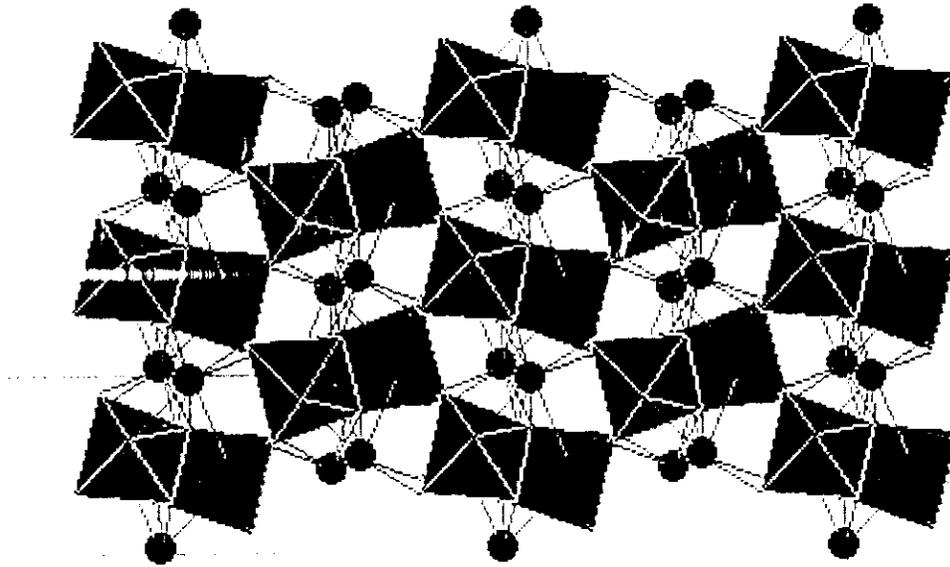
Figure 6c: File de prismes trigonaux bicapés

(1) Projection sur le plan (a,c).

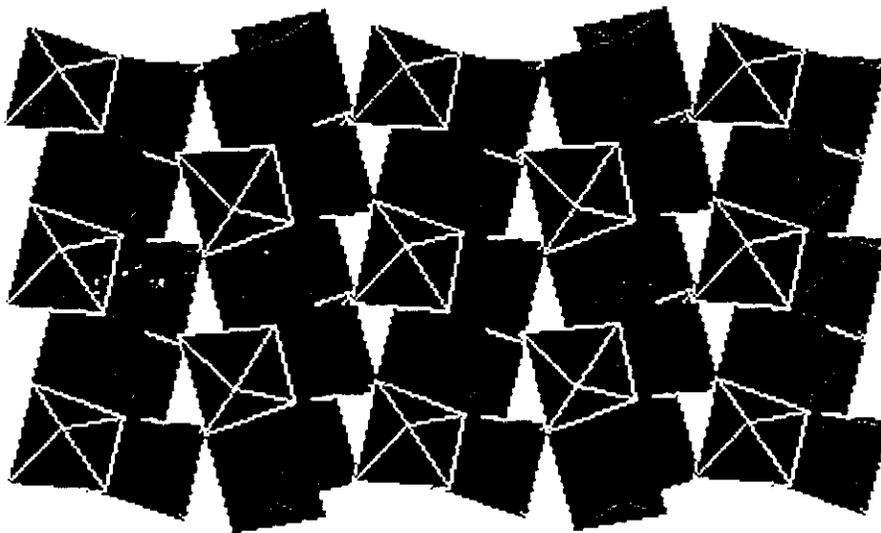
(2) Projection sur le plan (a,b).

parallèle à l'axe b .

Les figures 7a et 7b, montrent la projection de la structure sur les plans (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}, \vec{c}) respectivement.

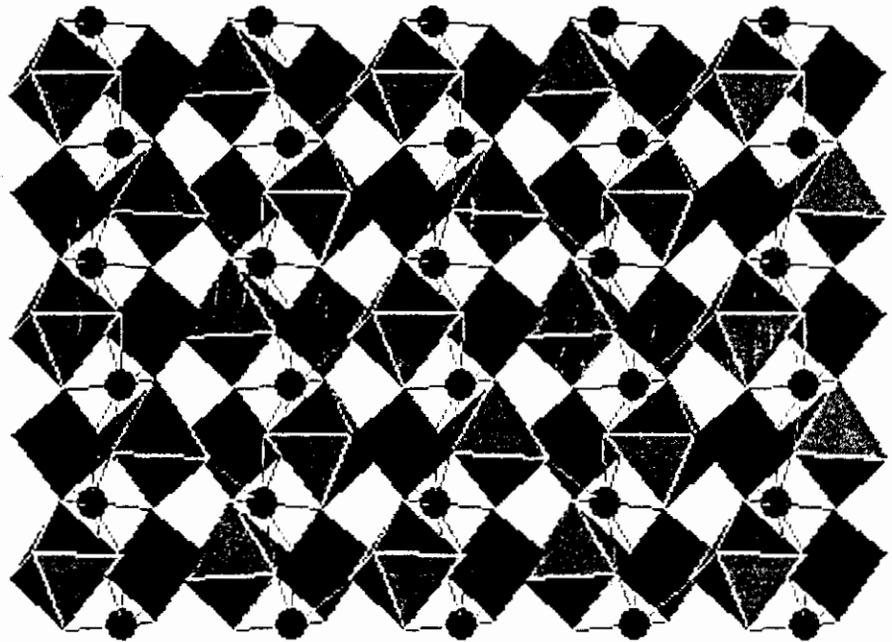


(1)

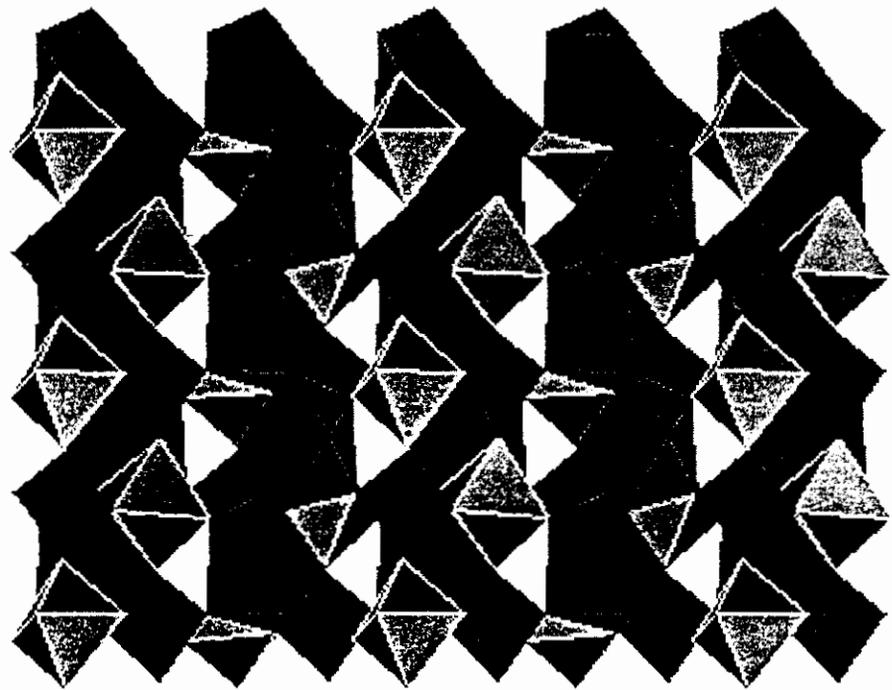


(2)

Figure 7a: Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) , les liaisons K-F ont été représentées.



(1)



(2)

Figure 7b: Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) , les liaisons K-F ont été représentées.

**STRUCTURE CRISTALLINE
DU
TRICHLORODIFLUOROSTANNATE
(IV)
DE POTASSIUM TETRAHYDRATE
 $\text{KSnCl}_3\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

**Structure cristalline du trichlorodifluorostannate (IV) de
Potassium tétrahydraté $\text{KSnCl}_3\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

III- Description de la structure:

Les atomes représentant l'unité asymétrique sont représentés en figure 1. Elle est constituée de deux entités $\text{SnF}(\text{H}_2\text{O})_2$, c'est à dire de deux atomes d'étain Sn(1) et Sn(2), lié chacun à un fluor et deux molécules d'eau (représentées sur la figure par les atomes d'oxygènes), de deux potassium K(1) et K(2) ainsi que de trois chlores Cl(1), Cl(2) et Cl(3).

Le tableau 1 résume les données cristallographiques et physique du composé. Le tableau 2 contient les coordonnées atomiques ainsi que leurs agitation thermique isotrope. Le tableau 3 donne les distances interatomiques et les angles de liaison.

Tableau 1: Données cristallographiques du composé

Formule	$\text{KSnCl}_3\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Masse Molaire	374.21
Système cristallin	Quadratique
a (Å)	12.0233(1)
b (Å)	12.0233(1)
c (Å)	11.8865(4)
V(Å ³)	1718.3
Z	8
Dcalc	2.893
Dimensions du cristal (mm)	0.08 x 0.12 x 0.4
Groupe d'espace, N°	P4 ₂ 2 ₁ 2. 194
F000	1424
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα. 0.71073
Angle de balayage	1-0.35tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	2948
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1016
Nombre de paramètres	70
R(a)	0.041
Rw(b)	0.053
G. O. F. (Estimée de la variance)(c)	1.631
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans $\text{KSnCl}_3\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **Environnement des atomes d'étain:****Environnement de l'étain Sn(1):**

$2\text{Sn}(1)\text{-F}(23) = 1.964(8)$	$\text{F}(23)\text{- Sn}(1)\text{-F}(23) = 91.1(5)$
$2\text{Sn}(1)\text{-O}(12) = 1.955(8)$	$2\text{F}(23)\text{- Sn}(1)\text{-O}(12) = 173.6()$
$2\text{Sn}(1)\text{-O}(21) = 1.955(6)$	$2\text{F}(23)\text{- Sn}(1)\text{-O}(12) = 88.0()$
	$2\text{F}(23)\text{- Sn}(1)\text{-O}(21) = 91.9()$
	$2\text{F}(23)\text{- Sn}(1)\text{-O}(21) = 92.6()$
	$\text{O}(12)\text{- Sn}(1)\text{-O}(12) = 93.6()$
	$2\text{O}(12)\text{- Sn}(1)\text{-O}(21) = 81.9()$
	$2\text{O}(12)\text{- Sn}(1)\text{-O}(21) = 93.7()$
	$\text{O}(21)\text{- Sn}(1)\text{-O}(21) = 173.6()$

Environnement de l'étain Sn(2):

$2\text{ Sn}(2)\text{-F}(13) = 1.957(7)$	$\text{F}(13)\text{- Sn}(2)\text{-F}(13) = 87.6(5)$
$2\text{ Sn}(2)\text{-O}(11) = 1.967(6)$	$2\text{F}(13)\text{- Sn}(2)\text{-O}(11) = 96.9()$
$2\text{ Sn}(2)\text{-O}(15) = 1.955(7)$	$2\text{F}(13)\text{- Sn}(2)\text{-O}(11) = 88.2()$
	$2\text{F}(13)\text{- Sn}(2)\text{-O}(15) = 89.7()$
	$2\text{F}(13)\text{- Sn}(2)\text{-O}(15) = 174.4()$
	$\text{O}(11)\text{- Sn}(2)\text{-O}(11) = 173.0()$
	$2\text{O}(11)\text{- Sn}(2)\text{-O}(15) = 87.9()$
	$2\text{O}(11)\text{- Sn}(2)\text{-O}(15) = 87.3()$
	$\text{O}(15)\text{- Sn}(1)\text{-O}(15) = 93.4()$

Environnement des atomes de Potassium:**Environnement du potassium K(1):**

$2\text{ K}(1)\text{- Cl}(1) = 3.050(2)$	$\text{Cl}(1)\text{-K}(1)\text{- Cl}(1) = 86.7(0)$
$2\text{ K}(1)\text{- Cl}(2) = 3.056(2)$	$2\text{Cl}(1)\text{-K}(1)\text{- Cl}(2) = 90.6(0)$
$2\text{ K}(1)\text{- Cl}(3) = 2.9979(8)$	$2\text{Cl}(1)\text{-K}(1)\text{- Cl}(2) = 164.1(0)$
	$2\text{Cl}(1)\text{-K}(1)\text{- Cl}(3) = 80.4(0)$
	$2\text{Cl}(1)\text{-K}(1)\text{- Cl}(3) = 85.8(0)$
	$\text{Cl}(2)\text{-K}(1)\text{- Cl}(2) = 96.2(0)$
	$2\text{Cl}(2)\text{-K}(1)\text{- Cl}(3) = 83.8(0)$
	$2\text{Cl}(2)\text{-K}(1)\text{- Cl}(3) = 109.2(0)$
	$\text{Cl}(2)\text{-K}(1)\text{- Cl}(2) = 161.0(0)$

Environnement du potassium K(2):

2 K(2)- Cl(1) = 2.958(2)	Cl(1)-K(2)- Cl(1) = 99.1(0)
2 K(2)- Cl(2) = 3.063(2)	2Cl(1)-K(2)- Cl(2) = 90.5(0)
2 K(2)- Cl(3) = 3.048(2)	2Cl(1)-K(2)- Cl(2) = 162.9(0)
	2Cl(1)-K(2)- Cl(3) = 83.9(0)
	2Cl(1)-K(2)- Cl(3) = 110.4(0)
	Cl(2)-K(2)- Cl(2) = 84.0(0)
	2Cl(2)-K(2)- Cl(3) = 79.5(0)
	2Cl(2)-K(2)- Cl(3) = 84.5(0)
	Cl(2)-K(3)- Cl(2) = 158.5(0)
K(1)--K(2) = 5.97 ()	K(1)- Cl(1)-K(2) = 164.3 ()
K(1)--K(2) = 6.07 ()	K(1)- Cl(2)-K(2) = 165.2 ()
K(1)--K(2) = 5.94 ()	K(1)- Cl(3)-K(2) = 155.0 ()

Les atomes d'étain sont entouré octaédriquement par deux fluor et quatre molécules d'eau chacun (figure 1). Les distances Sn-F de 1.964(8) et 1.957(7)Å sont comparables à celles trouvées dans les composés présentant un Sn⁴⁺ à coordinence six ^{94,95,96}. Les longueurs de liaison Sn-O: 1.955(8) et 1.955(6) pour Sn(1) et 1.967(6) et 1.957(7)Å pour Sn(2) sont comparables entre elles mais sont légèrement plus courtes que la somme des rayons ioniques⁹⁷ de Sn⁴⁺ (0.72Å) et O²⁻ (1.39Å). On constate ici que les longueurs de liaison ne nous permettent pas de distinguer un fluor d'un oxygène (valeurs comparables). L'ambiguïté n'a été levée qu'en tenant compte de la charge globale du composé

Les octaèdres [Sn(OH₂)₄F₂] sont très déformés (tableau 3), les angles de liaison (tableau 3) montrent que les octaèdres [Sn(OH₂)₄F₂]²⁺ ne sont pas réguliers, mais restent comparables avec ceux trouvés dans la littérature, ces distorsions sont probablement dues à la présence des molécules d'eau comme c'est le cas dans le composé Li₂SnF₆.2H₂O.

⁹⁴- E.A.Marseglia and I.D.Brown, Acta Cryst. B29, 1352-1354 (1973).

⁹⁵- Ch.Hebecker, H.G.Von Schnering und R.Hopper., Naturwissenschaften, 53, 154-157 (1966).

⁹⁶- MM.J.Durand, J.L.Galigne et A.Lari-Lavassani, J.Solid State Chem., 16, 157-160 (1976).

⁹⁷- Principle of Electronic Ceramics " by L.L.Heuch and J.K.Liest, Jhon Wiley & sons, New - York (1990)

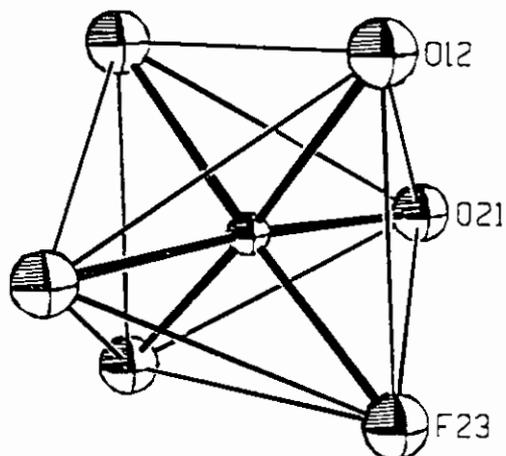


Figure 1a: Environnement octaédrique de l'atome d'étain Sn(1).

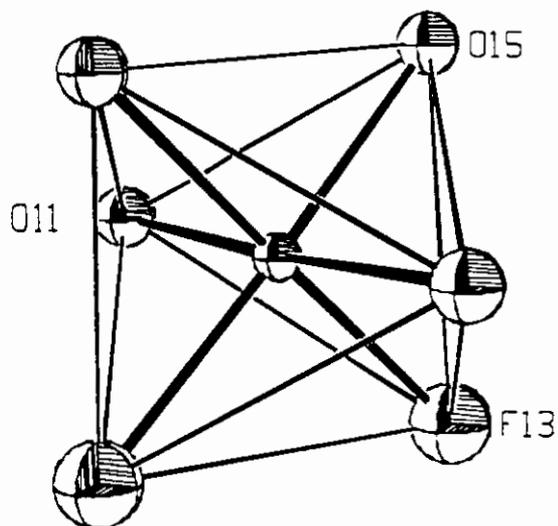
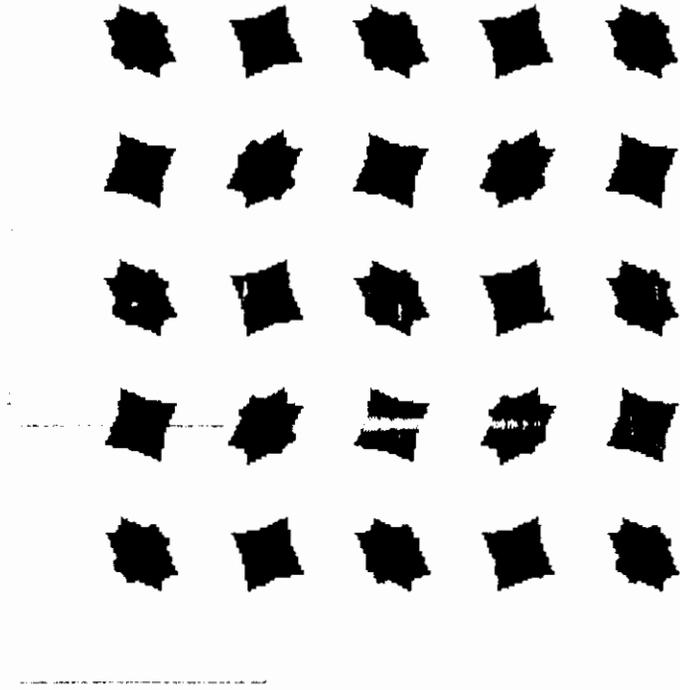
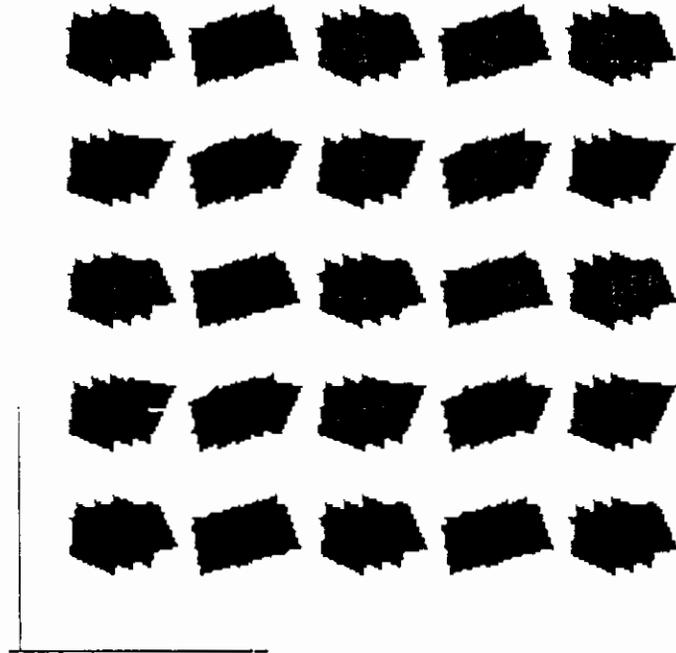


Figure 1b: Environnement octaédrique de l'atome d'étain Sn(2).

Les figures 1c, 1d et 1f. montrent les projections des octaèdres $[\text{Sn}(1)\text{F}_6]$ et $[\text{Sn}(2)\text{F}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) , (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{c}) respectivement.

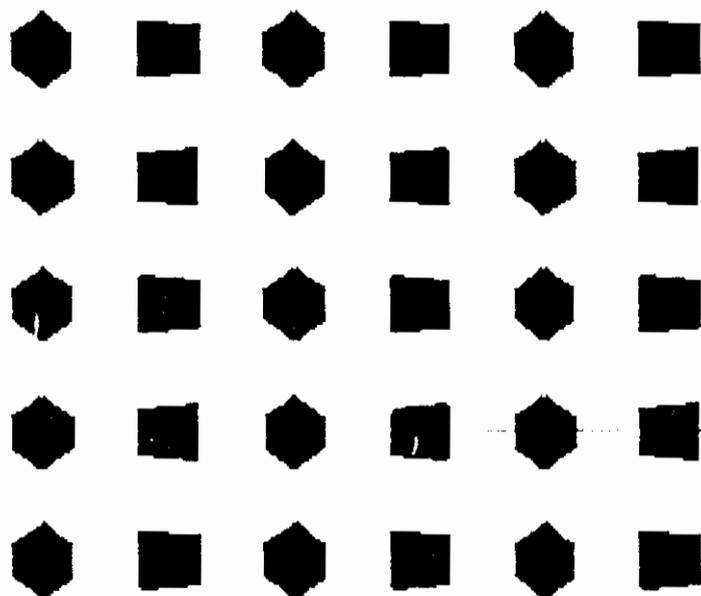


(1)

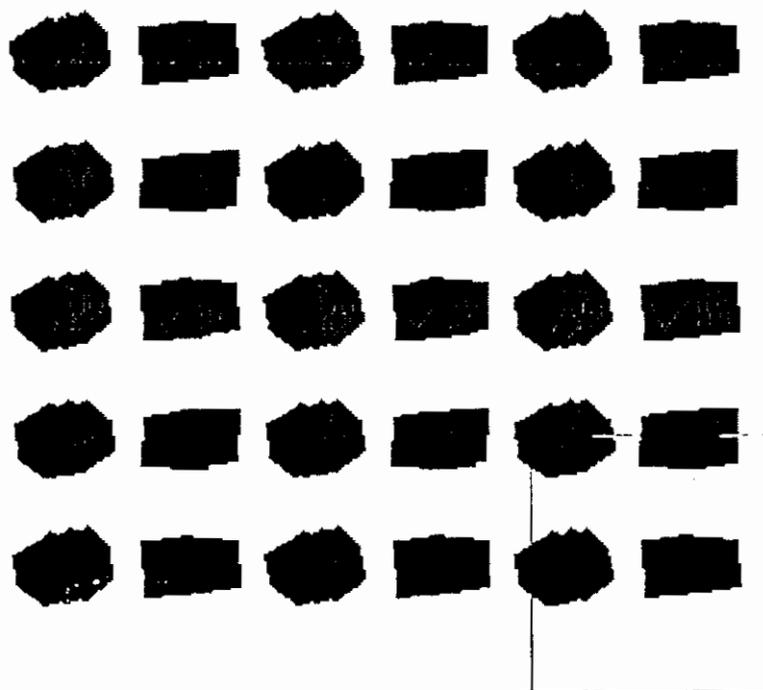


(2)

Figure.1c:(1)- Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) (2)- Légère perspective de la Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b})

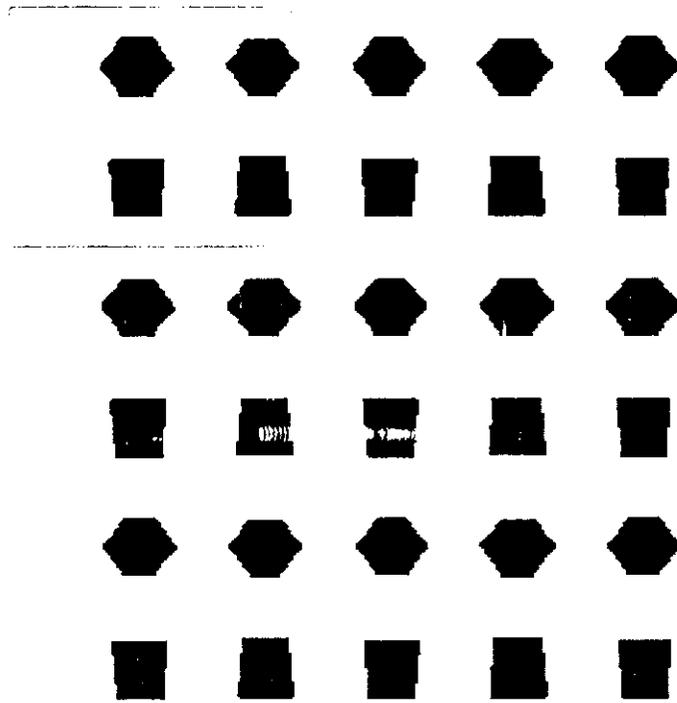


(1)

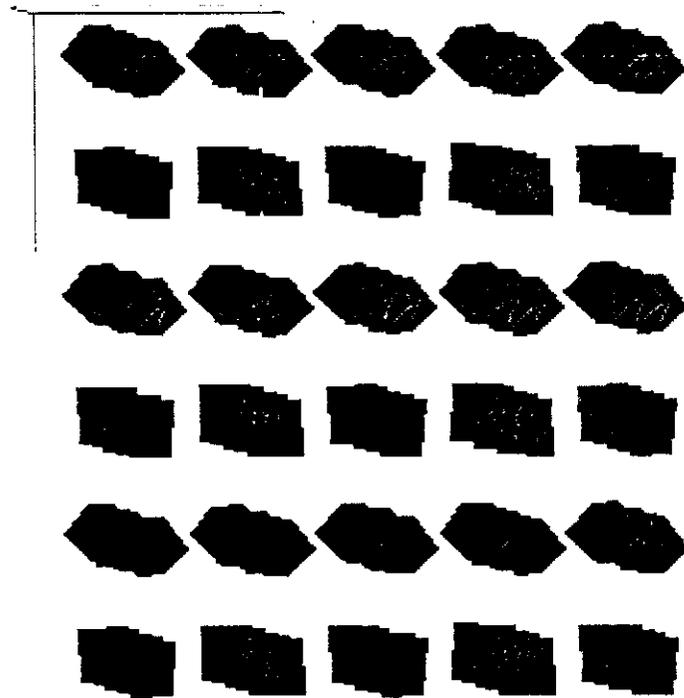


(2)

Figure.1d:(1)- Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (b, c).(2)- Légère perspective de la Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (b, c).



(1)



(2)

Figure.1e:(1)- Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) (2)- Légère perspective de la Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

Les atomes de potassium K(1) et K(2) sont entourés par six atomes de chlores chacun à des liaisons variant entre 2.9979(8) et 3.056(2)Å pour K(1) et 2.958(2) et 3.063(2)Å pour K(2). Ces distances sont conformes avec la somme des rayons de K^+ et Cl^- (3.14Å). Notons cependant que les octaèdres $[KCl_6]$ sont plus déformés que les octaèdres (tableau 3 et figures 2a et 2b), Chaque ion chlorure Cl^- pontre deux ions K^+ avec des angles allant de 155.0° à 165.2° (loin de 180°).

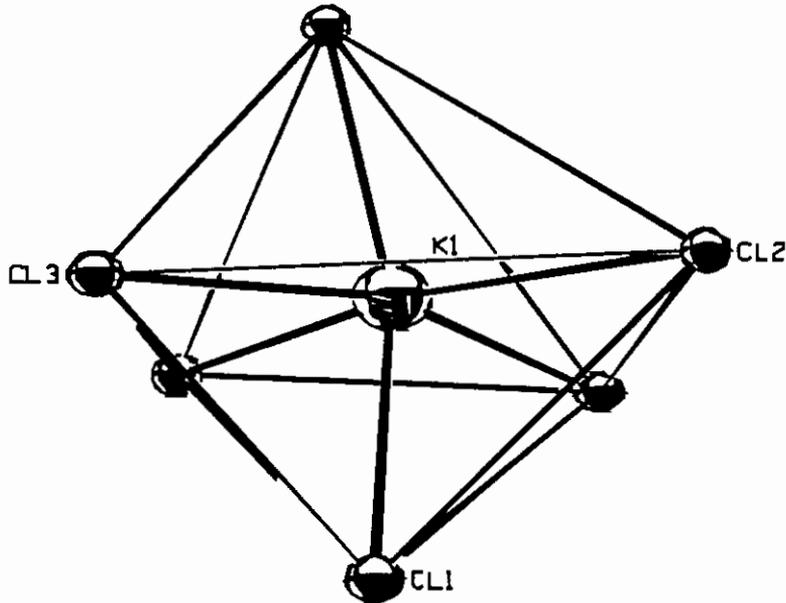


Figure 2a: Environnement octaédrique de l'atome de potassium K(1).

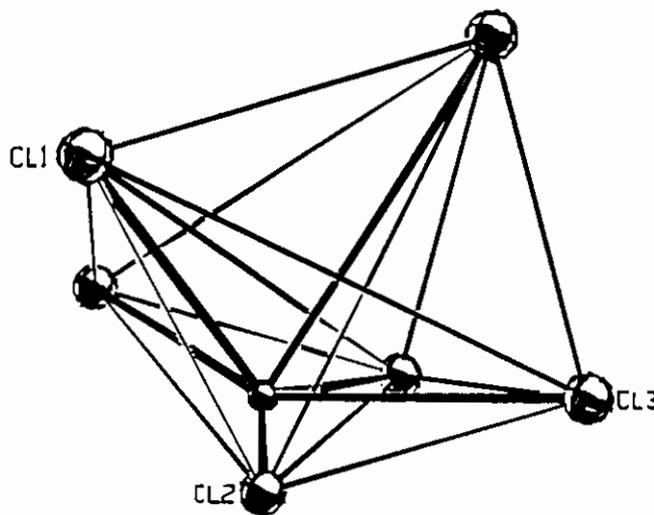


Figure 2b: Environnement octaédrique de l'atome de potassium K(2).

La figure 2c représente la projection des octaèdres $[KCl_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) . On peut constater à travers ce dessin un enchaînement des octaèdres $[KCl_6]$ par les sommets selon les axes \vec{a} et \vec{b} .

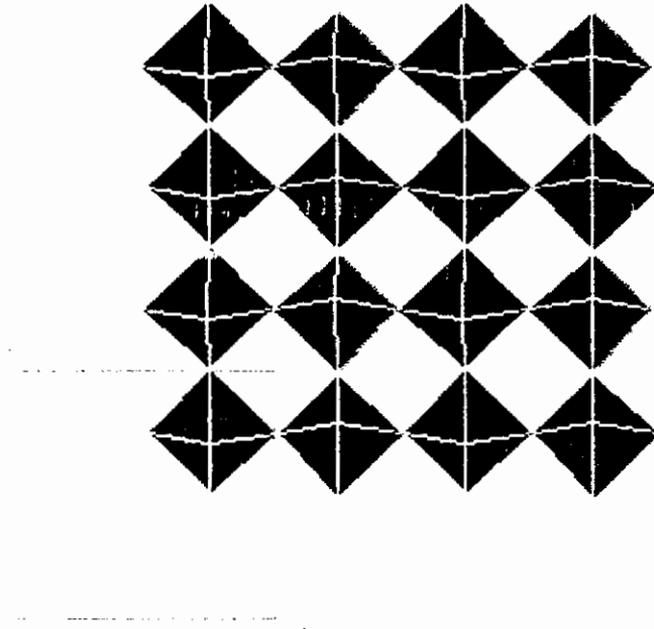


Figure 2c: Projection des octaèdres $[KCl_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La figure 2d, représente la projection des octaèdres $[KCl_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

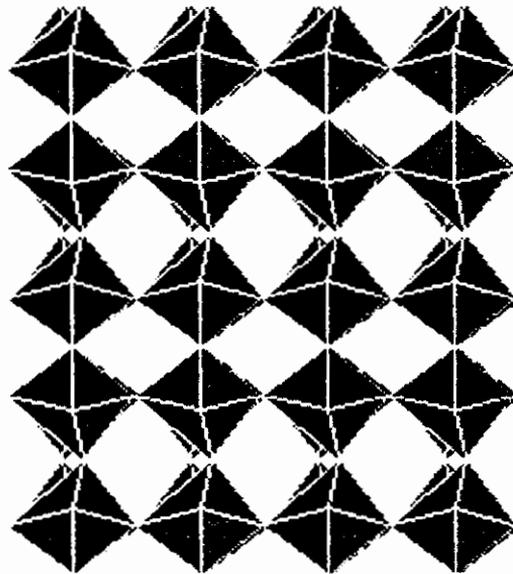
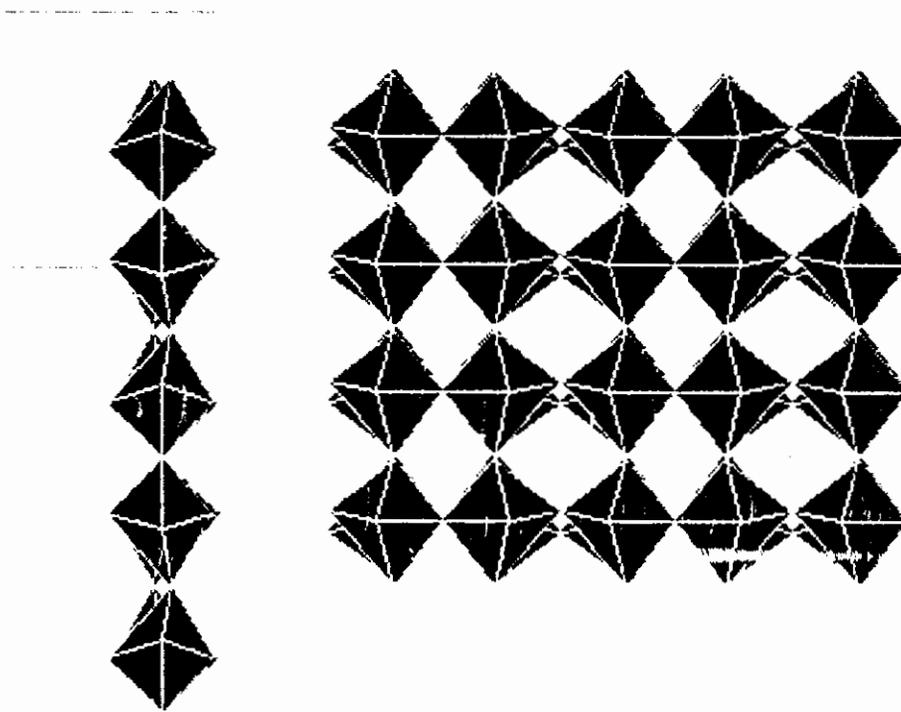


Figure 2d: Projection des octaèdres $[KCl_6]$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .



(1)

(2)

Figure 2e: (1) - Vue de la Couche d'octaèdres $[KCl_6]$, perpendiculaire à l'axe a et située à $x = 3/4$.

(2)- Vue de la Couche d'octaèdres $[KCl_6]$ de (1), sur le plan (b, c) .

On peut donc constater, que les octaèdres $[KCl_6]$, présentent un enchaînement tridimensionnel par les sommets selon les trois directions de l'espace.

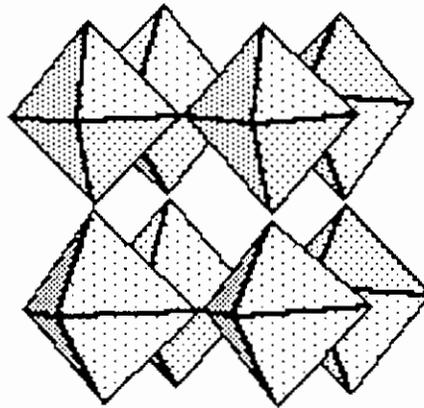


Figure 3: Cage de type Perovskite engendrée par l'enchaînement tridimensionnel des octaèdres $[KCl_6]$.

Ceci engendre dans chaque plan un grillage dont les nœuds sont occupés par les ions K^+ et les ions Cl^- sont à mi-distance entre deux ions K^+ voisins. A l'échelle du réseau, nous aurons un empilement de cubes qui s'enchaînent parallèlement aux axes cristallographiques [100], [010] et [001]. Les sommets de chaque cube sont occupés par les ions K^+ et les arêtes par les ions Cl^- . Chaque unité cubique aura donc pour formule K^+, Cl^-_3 , c'est à dire $(KCl_3)^{2-}$. L'intérieur du cube est occupé par l'octaèdre $[Sn(OH_2)_4F_2]^{2+}$ donnant ainsi une entité neutre $SnF_2(OH_2)_4KCl_3$ ou $KSnCl_3F_2 \cdot 4H_2O$ (Figure 4a).

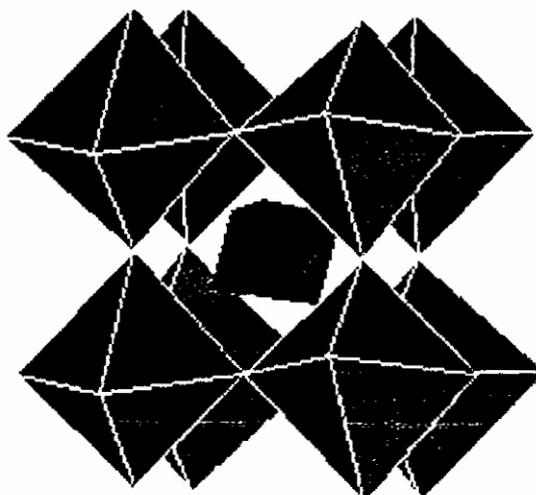
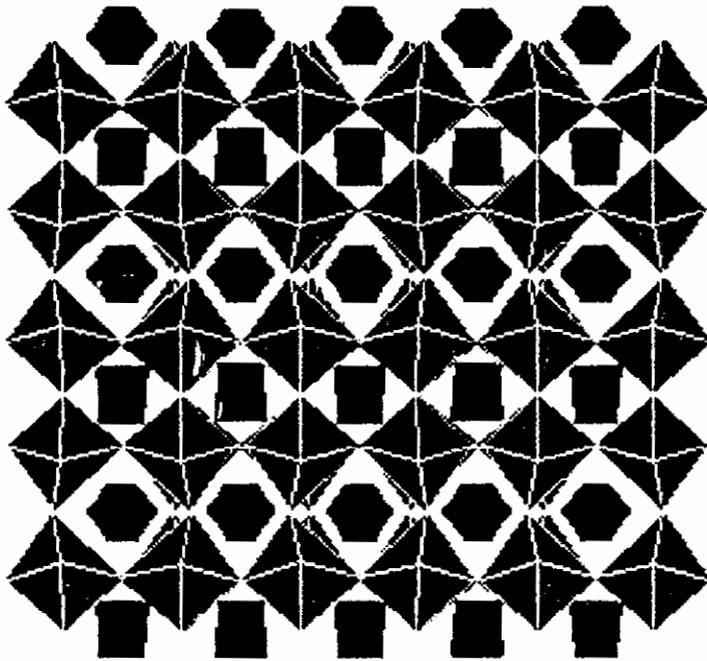


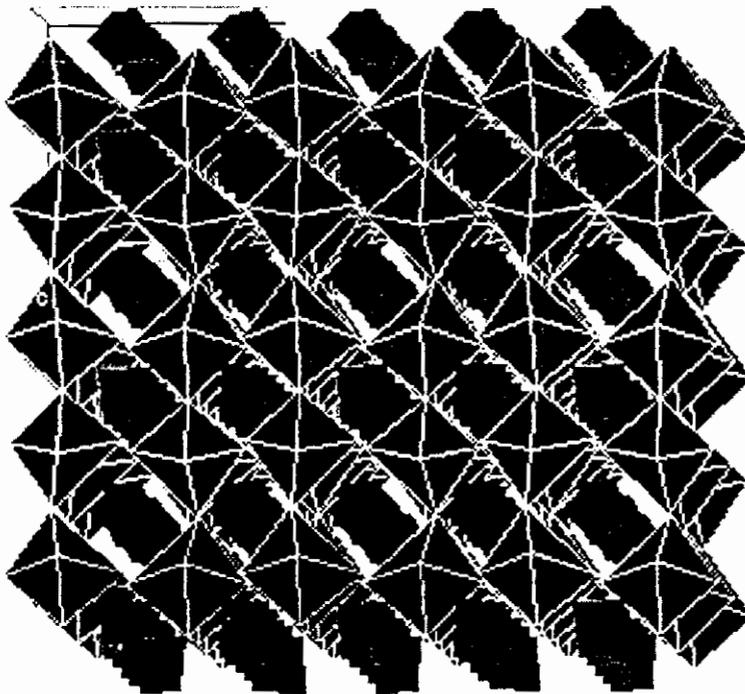
Figure 4a:

Cage de type Perovskite engendrée par l'enchaînement tridimensionnel des octaèdres $[KCl_6]$, le centre est occupé par un octaèdre $[SnF_2(OH_2)_4]$.

Les figures 4b, 4c et 4d, représentent la projection de la structure selon les trois axes (100), (010) et (001).



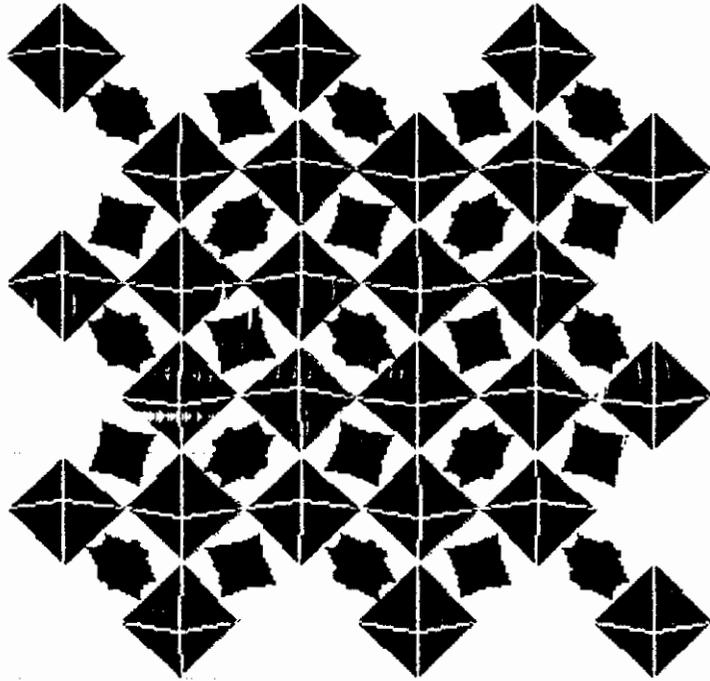
(1)



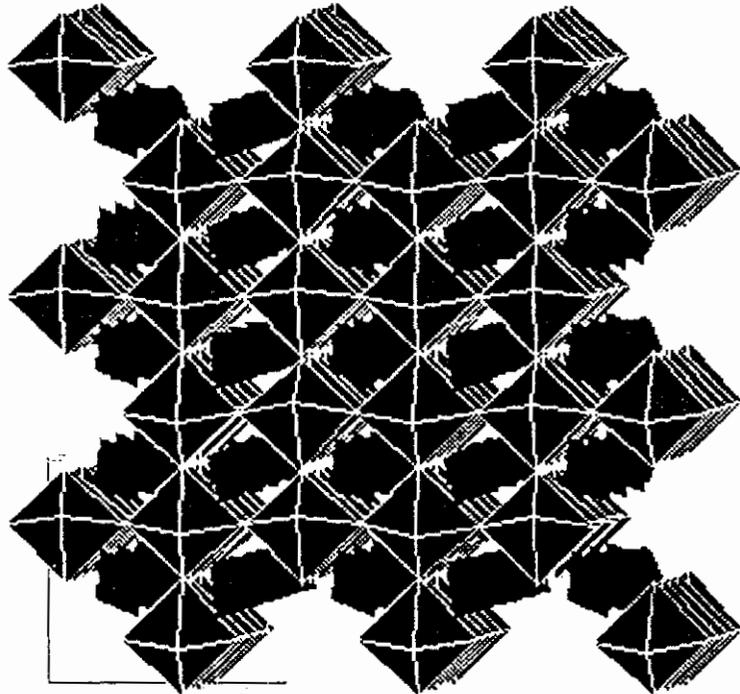
(2)

Figure 4b:(1)- Projection de la structure sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

(2)- Vue en perspective de la structure.



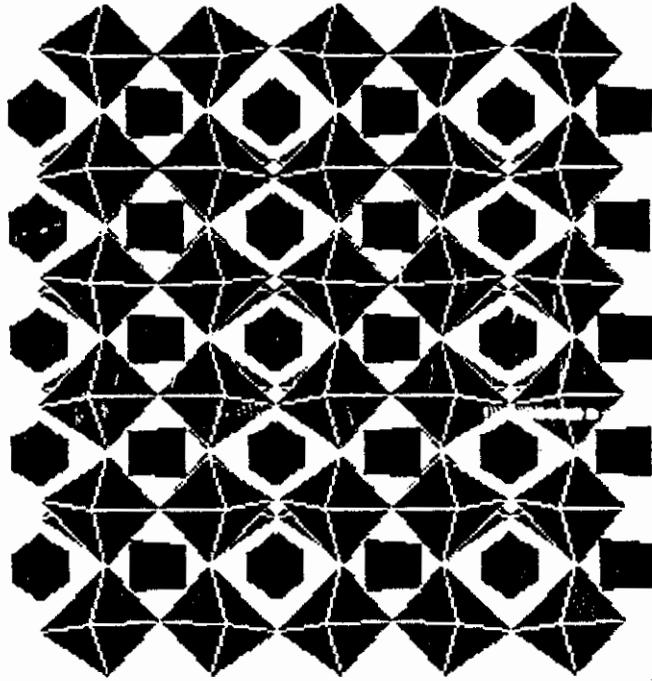
(1)



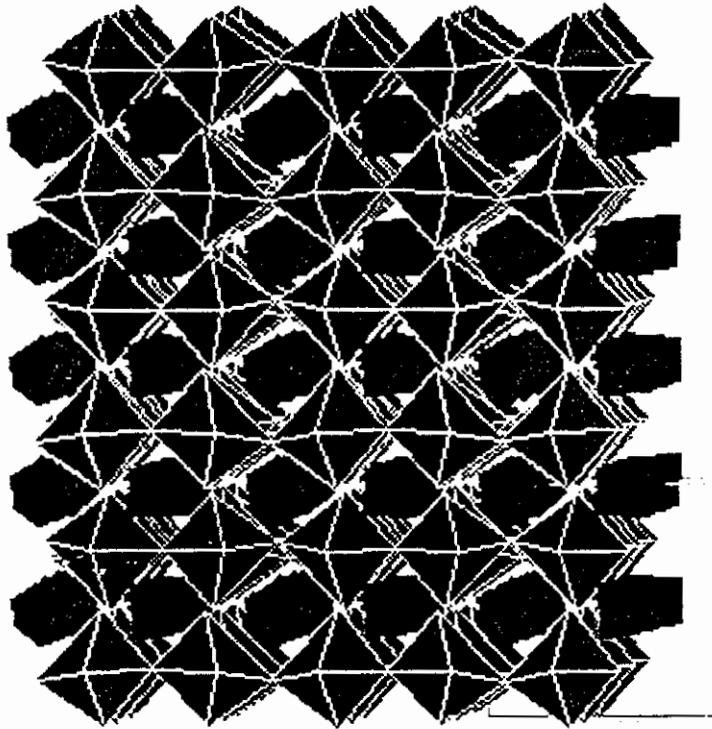
(2)

Figure.4c:

- (1)- Projection de la portion de la structure sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} \\ a & b \end{pmatrix}$.
 (2) – Vue en perspective de la portion de la structure.



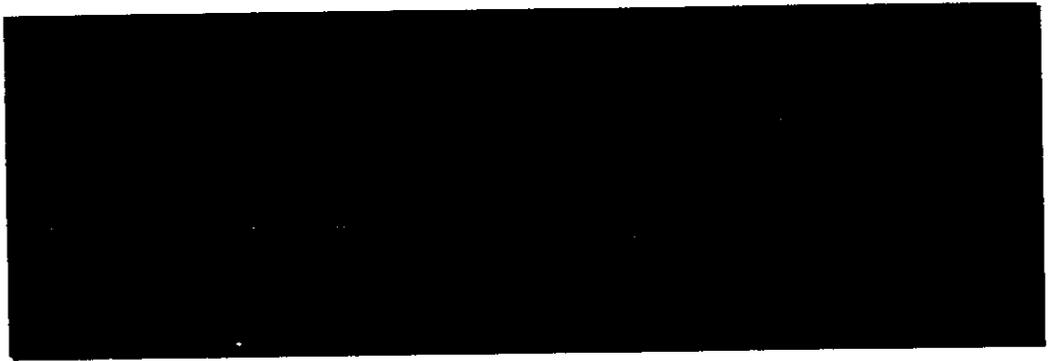
(1)



(2)

Figure.4d:

- (1)- Projection de la portion de la structure sur le plan (b, c).
 (2) – Vue en perspective de la portion de la structure.



Etude structurale du composé $\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$

Introduction:

Ce chapitre décrit la structure d'un nouveau composé à base d'étain et de sodium de formule $\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$.

La recherche bibliographique des 30 dernières années sur les composés halogéno-stanneux^[15] montre qu'il n'existe qu'un seul composé inorganique de ce type^[98] de formule $\text{K}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$.

$\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$ cristallise dans le groupe d'espace R-3 du système hexagonal avec des paramètres de maille

$$a = 7.6473(2) \text{ \AA}, c = 9.7777(4) \text{ \AA}$$

III- Partie expérimentale:

Un mélange d'un volume d'une solution de SnF_2 dans de l'eau bidistillée chaude 3.19 fois molaire et de six volumes d'une solution de NaF dans de l'acide fluorhydrique (45%) 1.42 fois molaire a permis l'obtention de cristaux blancs de $\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$, de forme sphérique.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau I.

⁹⁸Weiss, R; Chevrier, B; Fischer, J *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (1884 - 1965)*, 1965, 260, 3664-3665

Tableau 1: Données cristallographiques du composé **Na₃SnF₇.HF**

Formule	Na ₃ SnF ₇ .HF
Masse Molaire	340.71
Système cristallin	hexagonal
a (Å)	7.6473(2)
c (Å)	9.7777(4)
V(Å³)	495.4
Z	2
Dcalc (g/cm³)	2.284
Dimensions du cristal (mm)	0.1 x 0.3 x 0.1
Groupe d'espace, N°	R-3.
F000	312
Facteur d'absorption, μ (cm⁻¹)	27.786
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα, 0.71073
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	0.68+0.52tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	403
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	334
Nombre de paramètres	21
R(a)	0.0221
Rw(b)	0.0285
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.118
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Sur les 403 réflexions enregistrées, 334 ont été retenues pour l'affinement après rejet des réflexions inférieures à trois fois leurs écarts types.

L'affinement de cet atome (constante d'échelle) a conduit à un facteur de reliabilité non pondéré R de 33.46% et pondéré R_w de 38.68. Les autres atomes à savoir Na, F(1), F(2) ont été localisés par des séries de fourrier différence.

L'affinement de ces 4 atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit à des facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré sont de $R = 0.023$ et $R_w = 0.030$ et une estimée de la variance de 1.157. A ce stade la formule du composé présente une déficience en charge positive (Na_3SnF_8)⁻ et la Fourier différence ne révèle aucun pic significatif, En se basant sur la méthode de synthèse utilisée, nous avons pensé à un atome d'hydrogène qui résolvait le problème de charge et serait indécélable par les rayons X.

Cet atome d'hydrogène (s'il existe) occuperait obligatoirement un site de multiplicité 0.167, or la seule position non occupée vérifiant cette condition est la position **3b** (0, 0, 0.5) du groupe d'espace R-3. En plaçant l'hydrogène en **3b**, il s'est retrouvé à une distance de 1.137Å de l'atome de fluor F(1), lui même lié à l'atome de Na. Cela montre d'une manière univoque que nous avons réellement un atome d'hydrogène dans cette position La distance H-F(1) le confirme. En plus cet atome d'hydrogène se trouve dans l'environnement de l'atome de Na, or durant la synthèse de ce composé on a d'abord dissout NaF dans HF à 45%, et nous pensons qu'à ce stade les ions Na⁺ sont solvates par des molécules de HF, édifice qu'on retrouve dans le cristal de Na₃SnF₇.HF.

Un affinement final de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit à un R de 2.215%, un R_w de 2.856% et une estimée de la variance de 1.118.

Le tableau 2 regroupe les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes.

Tableau 2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé Na₃SnF₇.HF

Atome	x	y	z	B(A ²)
Sn	0.000	0.000	0.000	0.901(6)
Na	-0.167	-0.333	-0.333	2.25(5)
F(1)	0.000	0.000	-0.6163(4)	1.68(5)
F(2)	-0.1759(3)	0.0597(3)	-0.1108(2)	1.97(4)
H	0.000	0.000	0.500	6(5)

III- Description de la structure:

Environnement de l'atome d'étain:

L'atome d'étain est entouré octaédriquement par six atomes de fluor F(2) à des distances égales à 1.951(3)Å. les angles de liaisons (tableau 3) indiquent que l'octaèdre est très peu déformé (figure 1a).

Tableau 3: Distances (Å) et angles (°) de liaisons de
Na₃SnF₇,HF

Environnement de Sn:

2Sn-F(2) = 1.951(3)	2F(2)- Sn- F(2) = 87.85(7)
4Sn-F(2) = 1.953(3)	2F(2)- Sn- F(2) = 87.88(7)
	2F(2)- Sn- F(2) = 87.90(7)
	2F(2)- Sn- F(2) = 92.10(7)
	2F(2)- Sn- F(2) = 92.12(7)
	2F(2)- Sn- F(2) = 92.15(7)
	F(2)- Sn- F(2) = 180.0(0)

Environnement de Na:

Na-F(1) = 2.2630(7)	2F(1)- Na- F(2) = 63.97(4)
2Na-F(2) = 2.312(2)	2F(1)- Na- F(2) = 75.71(5)
Na-F(2) = 2.528(2)	2F(1)- Na- F(2) = 86.12(9)
Na-F(2) = 2.529(2)	2F(1)- Na- F(2) = 93.88(9)
	2F(1)- Na- F(2) = 104.29(5)
	2F(1)- Na- F(2) = 116.03(4)
	2F(2)- Na- F(2) = 56.03(6)
	2F(2)- Na- F(2) = 67.20(5)
	2F(2)- Na- F(2) = 79.14(5)
	2F(2)- Na- F(2) = 100.86(5)
	2F(2)- Na- F(2) = 112.80(5)
	2F(2)- Na- F(2) = 123.97(6)
	F(1)- Na- F(1) = 180.0(0)
	F(2)- Na- F(2) = 180.0(0)

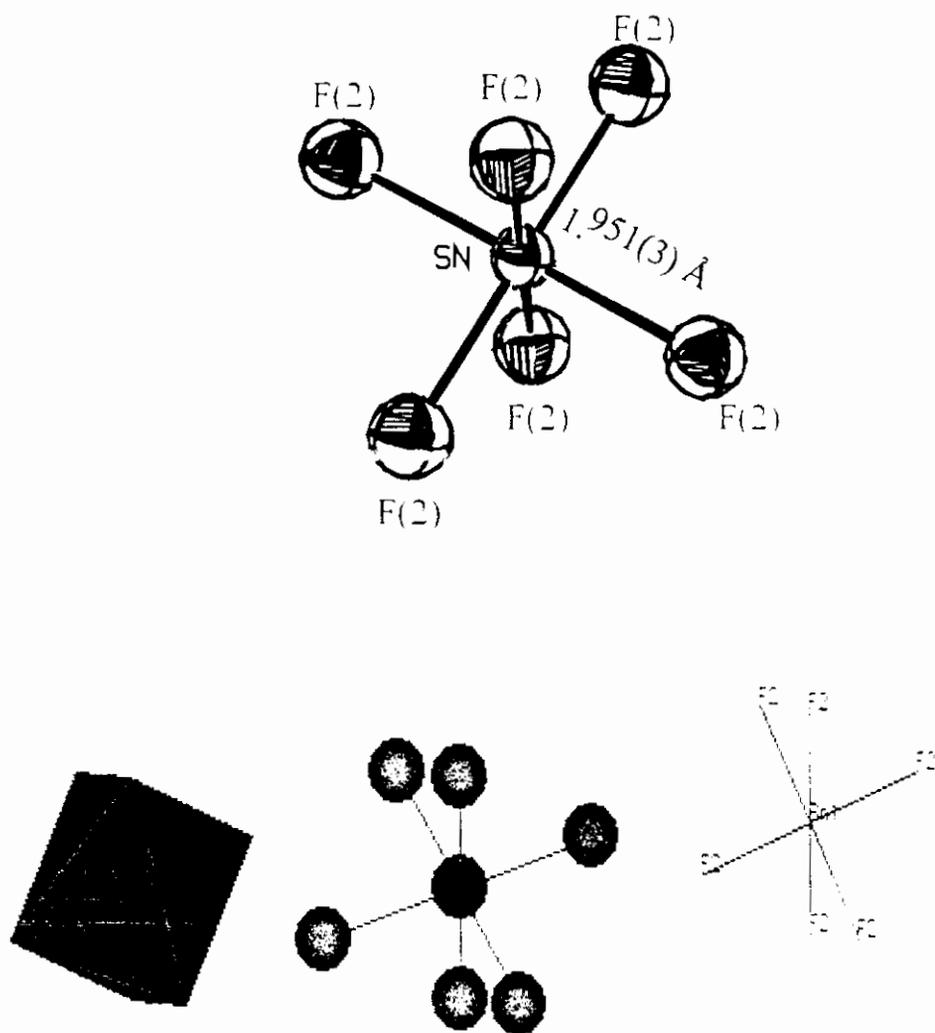


Figure 1a: Environnement octaédrique de l'atome d'étain

La Figure 1b montre la projection, sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) , des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ contenus dans la portion du réseau comprise entre $z = 0$ et $z = 1$. On distingue un agencement de ces octaèdres selon trois couches distinctes situées à $z = 0$, $z = 1/3$ et $z = 2/3$.

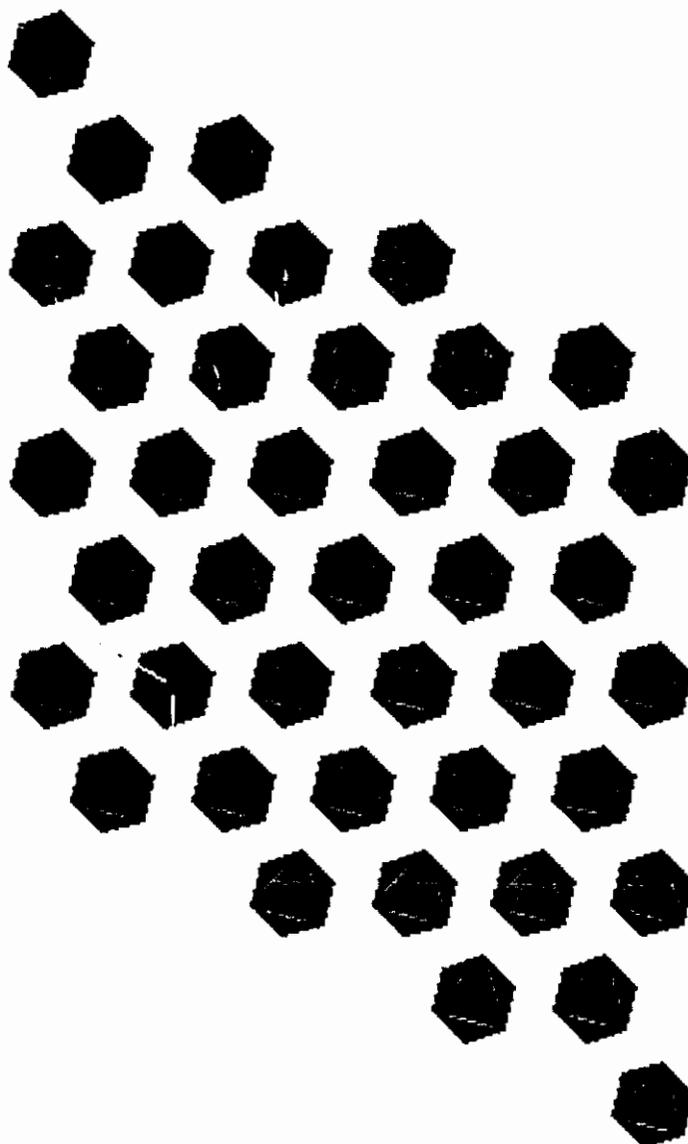


Figure 1b: Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

La couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ se trouvant à la côte $z = 1/3$ est représentée sur la figure 1b représente les couches d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ situées à $z = 1/3$ et $z = 2/3$. Les projections des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ dans les plans (\vec{a}, \vec{c}) et (\vec{b}, \vec{c}) sont représentées en figures 2c et 2d: Elles confirment la disposition en couches des octaèdres $[\text{SnF}_6]$.

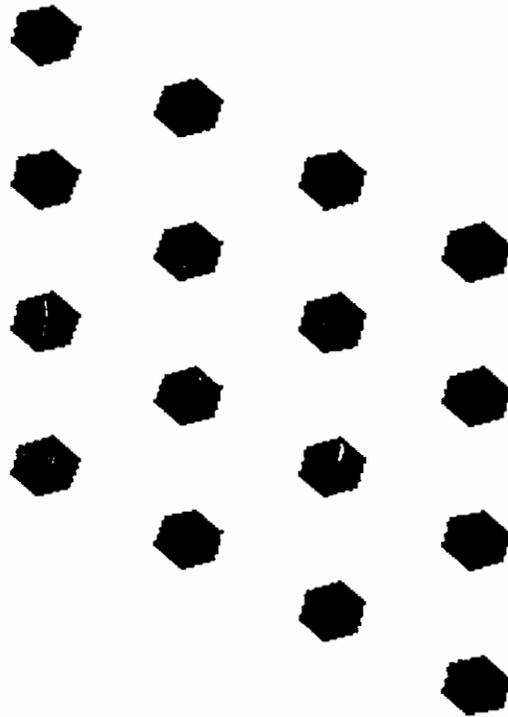


Figure 1c: Couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ située à $z = 1/3$, en projection sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$

Les couches voisines (à $z = 2/3$ et $z = 0$) sont obtenues par les translations $(2/3, 1/3, 1/3)$ et $(-2/3, -1/3, -1/3)$ respectivement, c'est à dire associées par un centre de symétrie.

Environnement de l'atome de Sodium:

Chaque atome de Sodium est entouré de six atomes de fluor à des distances variant entre 2.2630(7) et 2.528(2)Å. Les angles de liaisons montrent que l'octaèdre $[\text{NaF}_6]$ (figure 2a) est moins déformé que celui de $[\text{SnF}_6]$ (tableau 3), contrairement au cas de la structure de KNaSnF_6 .

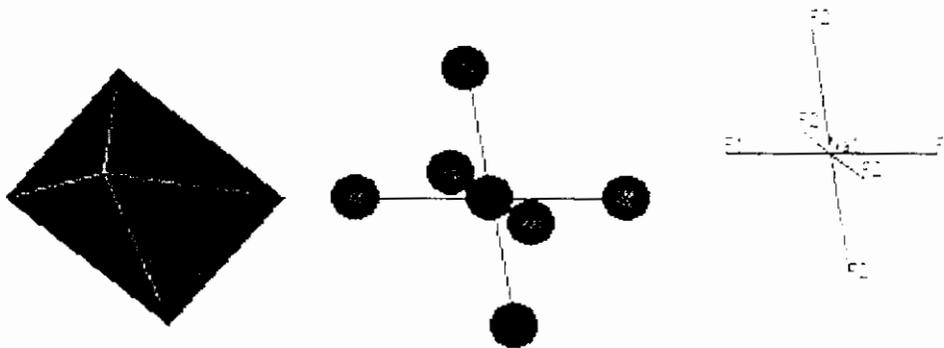


Figure 2a: Environnement de l'atome de Na

Nous avons représenté, en figure 2b, les atomes de sodium en projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté les atomes de fluor. De même que pour les atomes d'étain on remarque que les atomes de sodium sont disposés selon trois couches ($z = 0, z = 1/3$ et $z = 2/3$). Cette disposition des atomes de sodium, nous permet de dégager une remarque très importante pour la suite de notre description. Les atomes de Na d'une même couche (même cote selon l'axe \vec{c}) s'arrangent en triangles équilatéraux (figure 2b).

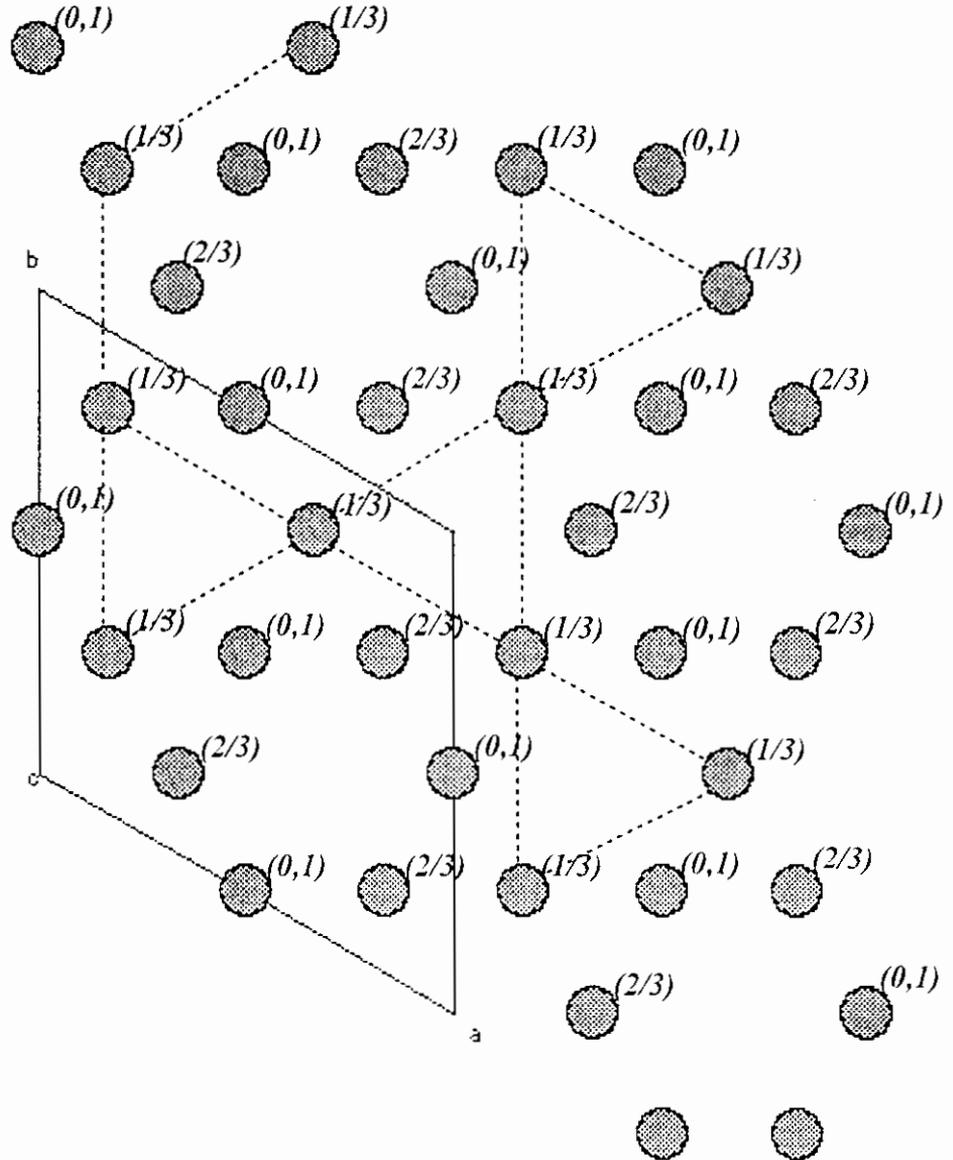


Figure 2b: Agencement des atomes de Sodium dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

La figure 2c. montre l'enchaînement des octaèdres $[\text{NaF}_6]$ dans la couche se trouvant à $z = 1/3$:

- Des chaînes d'octaèdres $[\text{NaF}_6]$ à sommets communs qui se développent parallèlement à l'axe \vec{a} de la maille (ces chaînes sont parallèles à la chaîne située à $y = 2/3$).

- Des chaînes d'octaèdres $[\text{NaF}_6]$ à sommets communs qui se développent parallèlement à l'axe \vec{b} de la maille (elles sont parallèles à la chaîne située à $x = 1/3$).

Cet enchaînement bidimensionnel des files infinies donne un plan constellé " d'étoiles à six branches ", engendrées par le regroupement des octaèdres $[\text{NaF}_6]$ en cycles à six octaèdres. Il en résulte que chaque octaèdre situé à l'intersection des deux chaînes partage deux sommets opposés avec trois octaèdres.

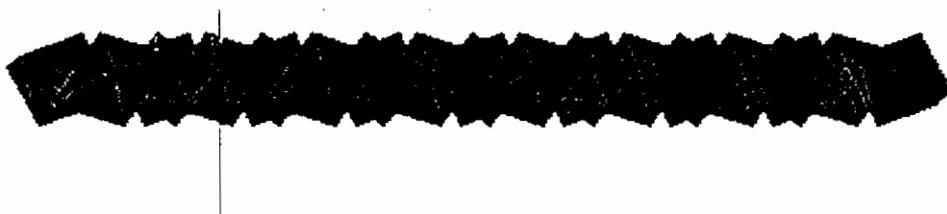


Figure 2c (1) : Projection des octaèdres $[\text{NaF}_6]$, de la couche $z = 1/3$, sur le plan (b,c) ou (a,c) .

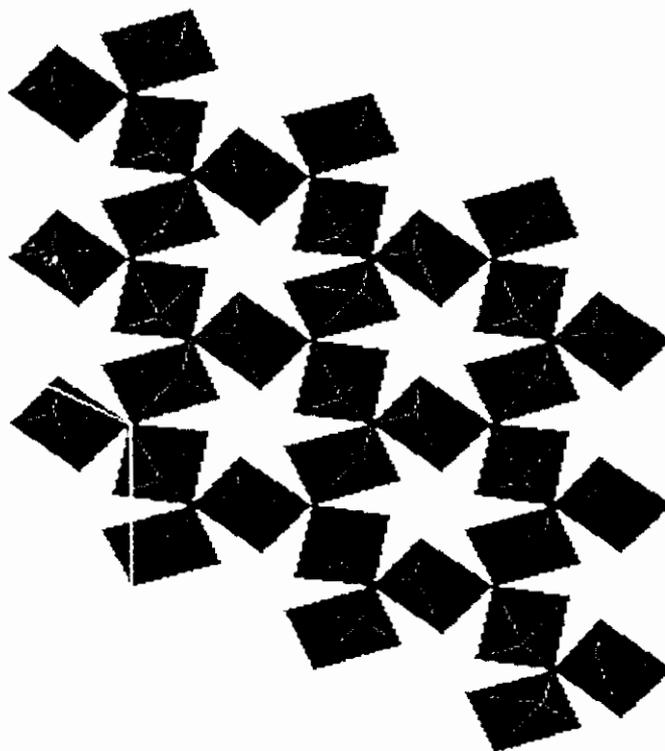


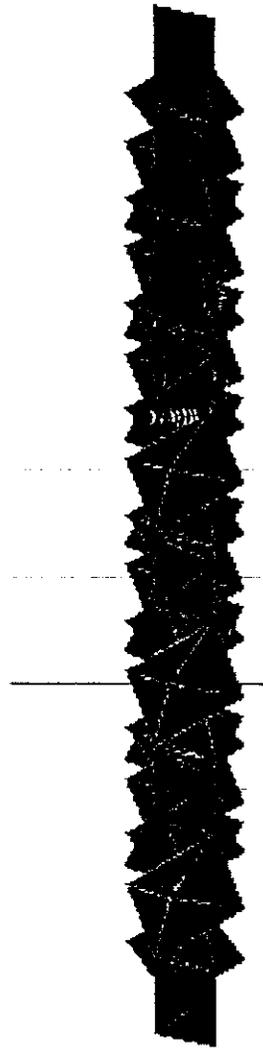
Figure 2c (2) : Projection des octaèdres $[\text{NaF}_6]$, de la couche $z = 1/3$, sur le plan (\vec{a}, \vec{b})

La figure 2d, montre la superposition de deux couches voisines d'octaédres $[\text{NaF}_6]$ ($z = 1/3$ et $z = 2/3$), on remarque que la couche située à $z = 2/3$ est obtenue par translation de celle se trouvant à $z = 1/3$ de $(2/3, 1/3, 1/3)$. On peut également envisager le passage de la couche $z = 1/3$ à $z = 2/3$ par rotation de 60° autour des axes $F(1)-F(1)$ (parallèles à l'axe \vec{c}).



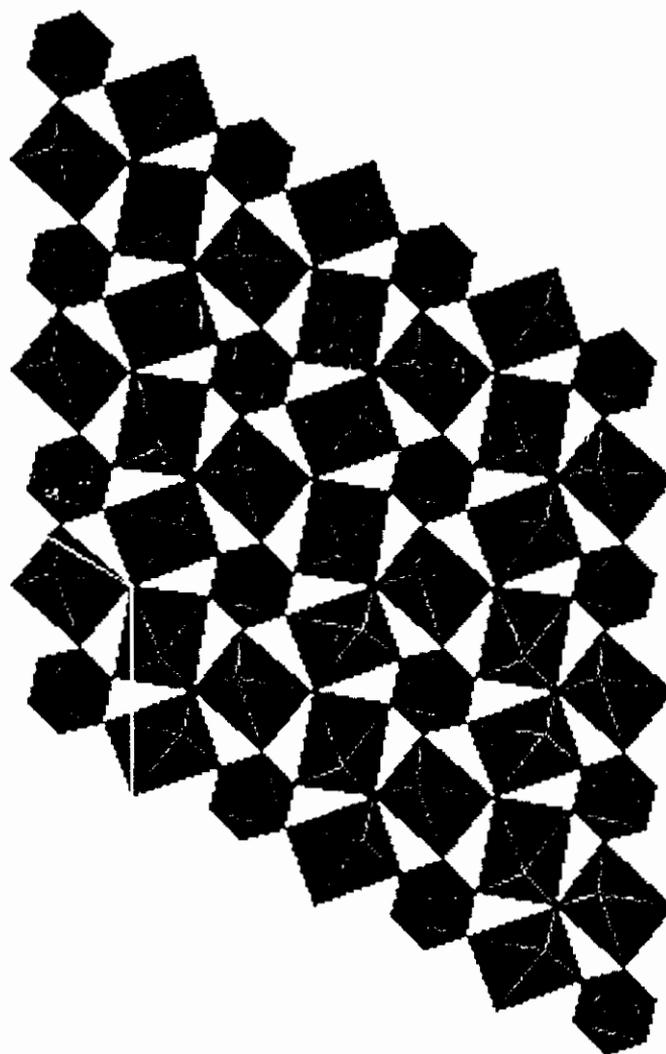
(1)

Figure 2d: (1) - Superposition des couches d'octaédres situées à $z = 1/3$ et $z = 2/3$.



(1)

Figure 3a : (1) - Projection de la couche d'octaèdres ($[\text{SnF}_6]$, $[\text{NaF}_6]$..) située à $z = 1/3$ sur le plan (b, c).

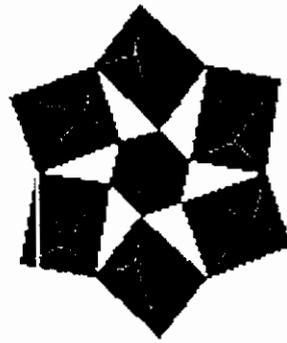


(2)

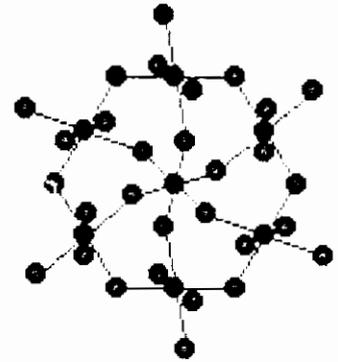
Figure 3a : (2) - Projection de la couche d'octaèdres ([SnF₆],[NaF₆]..) située à $z = 1/3$ sur le plan (a, b).

La figure 3b donne les détails de la couche:

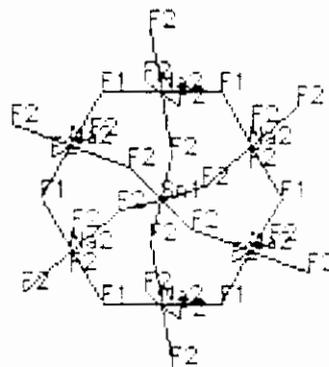
- Les atomes d'étain et de sodium sont tous à la même cote $z = 1/3$.
- Les fluors F(2) communs à l'étain et au sodium sont à $z = 0.2225$ et $z = 0.4441$, c'est à dire de part et d'autre de $z = 1/3$ et à égale distance ($=0.1112$): les trois fluors F(2) de la face supérieure de l'octaèdre [SnF₆] (en clair) sont à $z = 0.2225$, tandis que les trois autres fluors F(2) sont à $z = 0.4441$.



(1)



(2)



(3)

Figure 3b: Détails des jonctions entre les octaèdres d'une même couche :
(1) - Polyèdres, (2) - Model éclaté, (3) - Squelette.

- Les fluors F(1), communs à trois octaèdres $[\text{NaF}_6]$ sont respectivement à $z = 0.2830$ et $z = 0.3837$.

- Les fluors F(2) des octaèdres $[\text{NaF}_6]$ qui ne sont pas communs aux octaèdres $[\text{SnF}_6]$ (au dessus et au dessous de la couche) sont à $z = 0.5559$ et $z = 0.1112$.

La figure 3c, montre la superposition de deux couches d'octaèdres mixtes $[\text{SnF}_6]/[\text{NaF}_6]$: on observe bien le passage d'une couche ($z = 1/3$) à l'autre ($z = 2/3$) par rotation de 60° autour de l'axe \vec{c}

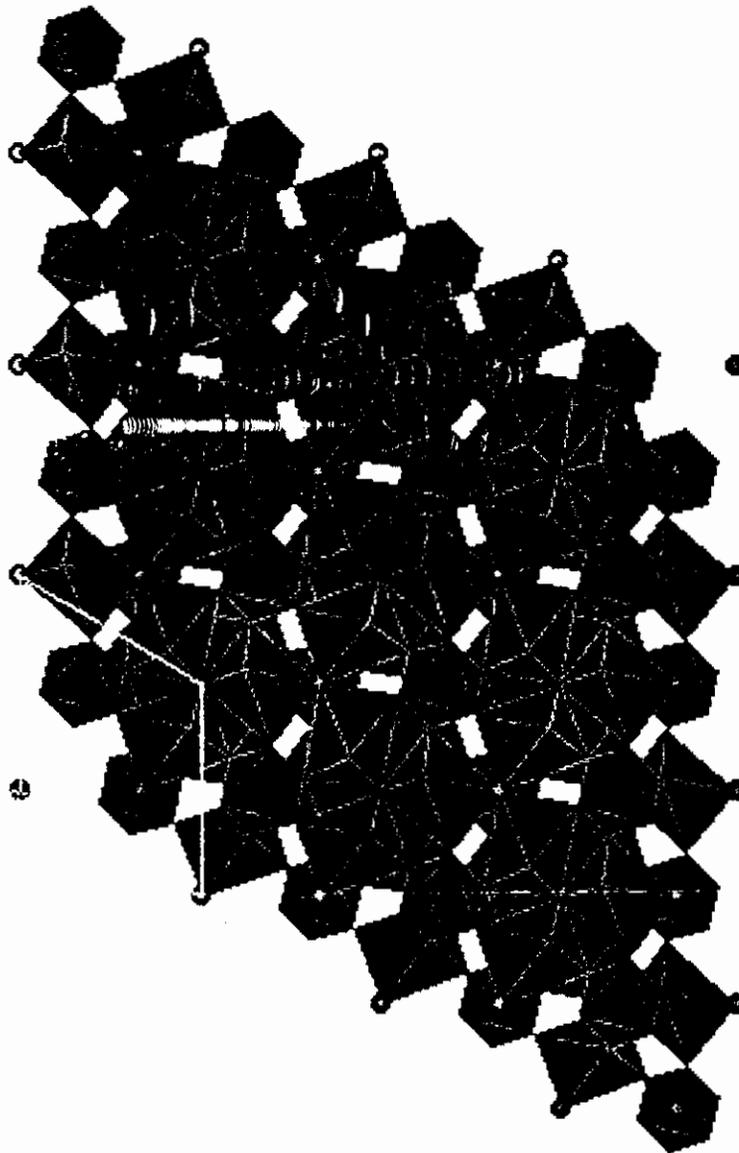


Figure 3c: Superposition des deux couches d'octaèdres mixtes ($[\text{SnF}_6]/[\text{NaF}_6]_{..}$), situées à $z = 1/3$ et $z = 2/3$, les protons H^+ sont également représentés.

Ces couches sont maintenues entre elles par:

- Des protons H^+ qui pontent entre deux fluors F(1) des deux couches voisines (figure 3d et figure 3e).
- La mise en commun d'un sommet (F(2)) entre les octaèdres $[\text{NaF}_6]$. Les atomes de fluors F(2) engagés ici sont ceux qui ne sont pas communs aux octaèdres $[\text{SnF}_6]$ (c'est à dire ceux qui sont à la côte $z = 0.5559$ et $z = 0.1112c$).



Figure 3d: Projection de deux couches d'octaèdres $[\text{NaF}_6]$, situées à $(z = 1/3$ et $z = 2/3)$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

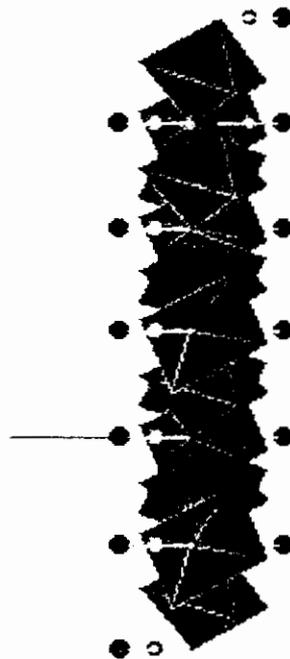


Figure 3d': Projection de la couche d'octaèdres $[\text{NaF}_6]$, situées à $z = 1/3$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

Le proton H^+ (à $z = 0.500$) est approximativement à la même côte que les trois fluors F(2) tandis que les fluors F(1) des deux couches sont linéaires à H^+ (figure 3f). L'ensemble forme une bipyramide trigonale déformée (la base triangulaire est un triangle équilatéral).

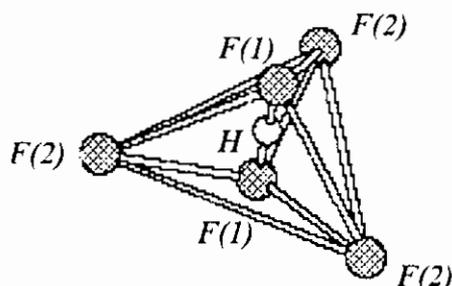


Figure 3f: environnement du proton H^+

Discussion

Ne disposant que des données cristallographiques ^[15] et du résultat final de l'affinement du composé $K_3SnF_7 \cdot HF$, nous n'avons pu établir une comparaison structurale entre ces deux composés.

Tableau comparatif des données cristallographiques de $K_3SnF_7 \cdot HF$ et de $Na_3SnF_7 \cdot HF$

	$Na_3SnF_7 \cdot HF$	$K_3SnF_7 \cdot HF$
système cristallin	Hexagonal	Monoclinique
Paramètres	$a = 7.6473 (2) \text{ \AA}$ $c = 9.7777 (4) \text{ \AA}$	$a = 8.763 \text{ \AA}$ $b = 14.07 \text{ \AA}$ $c = 6.828 \text{ \AA}$ $\beta = 93.08^\circ$
$V (\text{ \AA}^3)$	495.4	
Z	2	4
SG	R-3	C2/c
Facteur de reliabilité R	2.24%	14.7%

**Structure cristalline du
Fluorostannate de Lithium
 $\text{Li}_3\text{SnF}_7\cdot\text{HF}$**

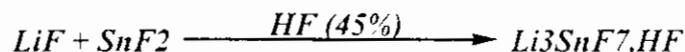
Structure cristalline du Fluorostannate de Lithium, $\text{Li}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$

I- Introduction:

Les premiers composés de ce type ont été signalés la première fois par Marignac⁹⁹: il s'agit de Na_3HTiF_8 , K_3HSnF_8 et de K_3HNbOF_7 . Des études ont été menées sur le Fluorostannate acide de potassium K_3HSnF_8 ¹⁰⁰ et ont montré qu'il présente une structure voisine de celle de K_3HNbOF_7 ¹⁰¹: elle correspond à un assemblage d'ions potassium K^+ , d'anions complexes $[\text{SnF}_6]^{2-}$ pseudo-octaédrique et d'anions $[\text{FHF}]^-$. Les mêmes auteurs ont déterminé, une année plus tard, la structure du Fluorostannate acide de sodium, Na_3HTiF_8 ¹⁰² et ont déduit que la structure est formée d'un assemblage d'ions K^+ , d'octaèdres $[\text{TiF}_6]^{2-}$ et d'ions $[\text{FHF}]^-$. Le dernier composé étudié est $\text{Na}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$ ¹⁰³ (voir structure détaillée dans cette thèse).

II- Partie expérimentale:

Le composé $\text{Li}_3\text{SnF}_7 \cdot \text{HF}$ a été synthétisé selon la réaction suivante:



L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche et de dimensions $(0.08 \times 0.05 \times 0.04) \text{ mm}^3$ a été réalisé selon les conditions reportées dans le tableau 1. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement final en considérant des facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit à $R=0.018$ et $R_w=0.021$. Les paramètres atomiques sont reportés dans le tableau 2.

⁹⁹- Marignac, M.C (1859). *Ann.Min., Paris(5)*, 15, 233

¹⁰⁰- Weiss, R., Chevrier, B. and Fisher, J., *C.R.Acad.Sci., Paris*, (1965), 260, 3664-3665

¹⁰¹- Hoard, J.L. and Martin, W.J. (1941). *J.Amer.Chem.Soc.* 63, 11

¹⁰²- Weiss, R., Fisher, J. et Chevrier, B, *Acta cryst* (1966). 20, 534-537

¹⁰³- N.Benali-chérif, A.Cherouana, L.Bendjeddou and H.Merazig., *J.Fluor.Chem. (soumise)*.

Tableau 1:Données cristallographiques du composé Li₃SnF₇,HF

Formule	Li ₃ SnF ₇ ,HF
Masse Molaire	292.51
Système cristallin	orthorhombique
a (Å)	5.9151(1)
b (Å)	13.7280(5)
c (Å)	6.8987(4)
Z	4
Dcalc (g/cm³)	3.454
Dimensions du cristal (mm)	0.08 x 0.05 x 0.04
Groupe d'espace, N°	Cmcm. 63
F000	528
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα0.71073
Angle de balayage	1+0.35tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	1495
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	332
Nombre de paramètres	42
R	0.018
Rw	0.021
G. O. F. (Estimée de la variance)	0.944
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Tableau 2: Positions atomiques et facteurs de température pour $\text{Li}_3\text{SnF}_7\cdot\text{HF}$.

Atome	Position	X	Y	Z	B(\AA^2)
Sn	4c	0.000	0.38302(3)	0.250	0.835(6)
F(1)	4c	0.000	0.5242(3)	0.250	1.39(6)
F(2)	16h	0.2370(3)	0.3820(1)	0.0523(2)	1.56(3)
F(3)	4c	0.000	0.2406(3)	0.250	1.92(7)
F(4)	4c	0.000	0.0425(3)	0.250	1.25(6)
F(5)	4c	0.000	0.7303(3)	0.250	2.47(8)
Li(1)	8g	0.250	0.1283(6)	0.250	1.9(1)
Li(2)	4a	0.000	0.000	0.000	3.6(3)
H	8d	0.250	0.250	0.000	

IV- Description de la structure:

Environnement de l'atome d'étain :

Chaque atome d'étain est lié octaédriquement à six atomes de fluor (figure 1): il est lié à quatre atomes de fluor F(2) qui forment le plan moyen de l'octaèdre et à deux atomes de fluor F(1) et F(3). L'octaèdre est peu déformé (tableau 3).

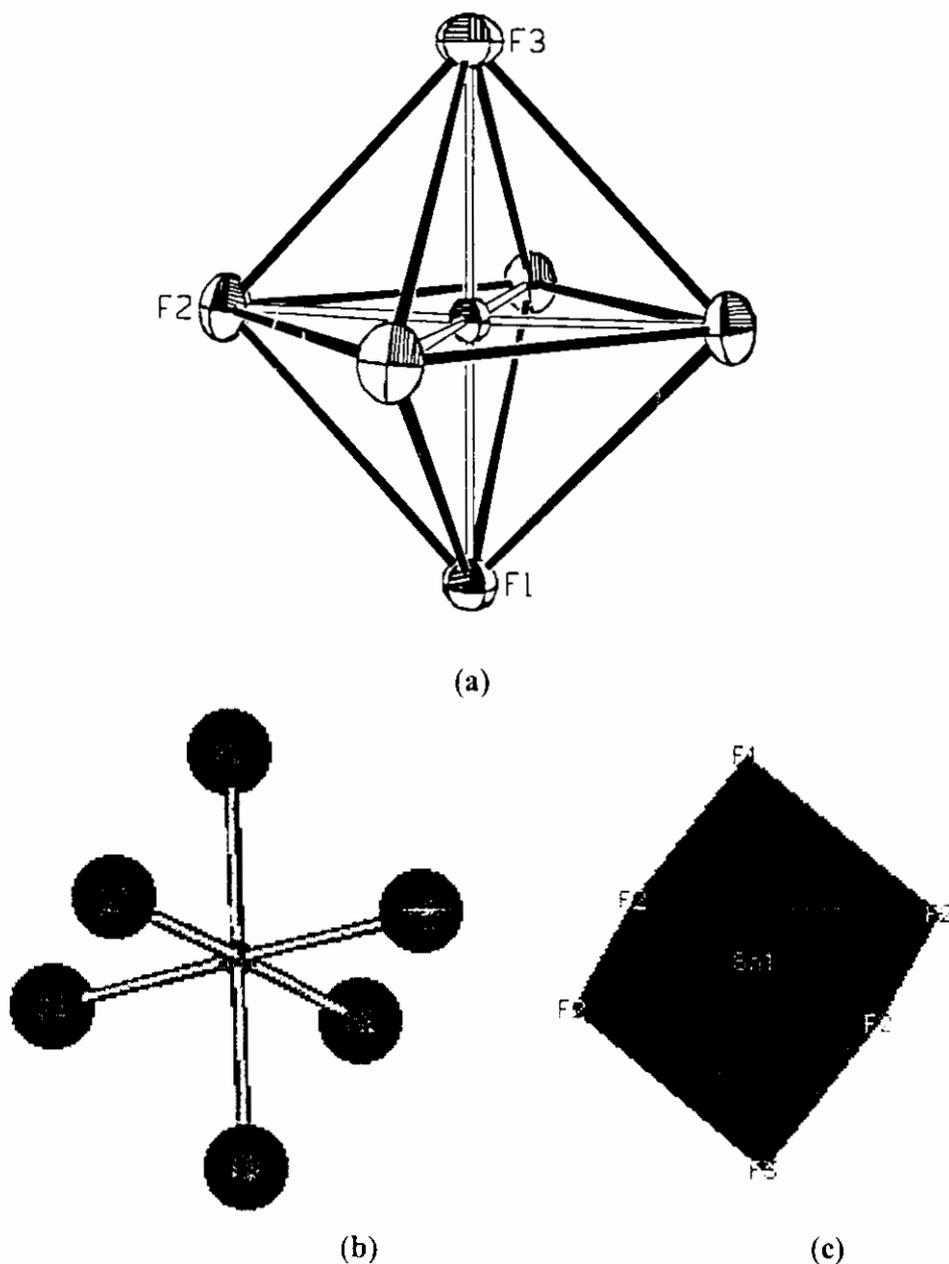


Figure 1: Environnement octaédrique de l'atome d'étain :
 (a) – Ortep, (b) – Model éclaté, (c) – Octaèdre

Environnement des atomes de Lithium:

Les atomes de Lithium ont tout deux un environnement octaédrique par les atomes de fluor:

- Li(2) est entouré par quatre fluor F(2) (fluors communs avec l'étain) et à deux fluors F(4) par des liaisons très courtes [1.822(1)Å] (tableau 3), ce qui donne un octaèdre très aplati (figure 2).

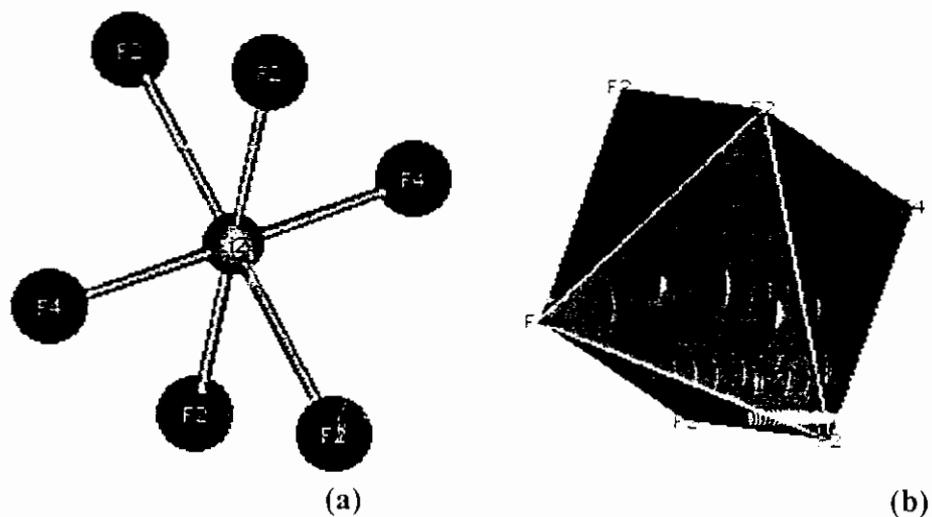


Figure.2: Environnement octaédrique de l'atome de lithium Li(2).

(a) – Model éclaté, (b) – Octaèdre

- Li(1) est lié à deux fluors F(2), un fluor F(1) et un fluor F(3) (tous commun à l'atome d'étain), il est également lié à F(4) et F(5), la liaison Li(1)-F(4) étant aussi très courte [1.893(5)Å] (figure 3).

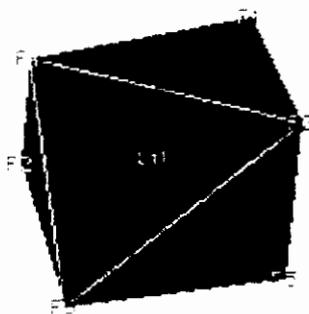


Figure 3: Environnement octaédrique de l'atome de lithium Li(1) :

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans Li₃SnF₇,HF.**Environnement de l'atome d'étain:**

Sn - F(1) = 1.946(3)	4F(1)- Sn -F(2) = 90.42(5)
4Sn - F(2) = 1.956(2)	2F(2)- Sn -F(2) = 179.15(8)
Sn - F(3) = 1.963(4)	2F(2)- Sn -F(2) = 88.41(7)
	F(1)- Sn - F(3) = 180.00(0)
	2F(2)- Sn- F(2) = 91.58(7)
	4F(2)- Sn- F(3) = 89.58(5)

Environnement des atomes de lithium:Environnement de Li(1):

4Li(2)-F(2) = 2.279(2)	2F(2)- Li(2) -F(2) = 180.0(0)
2Li(2)-F(4) = 1.822(1)	2F(2)- Li(2) -F(2) = 86.07(6)
	2F(2)- Li(2) -F(2) = 93.93(6)
	4F(2)- Li(2) -F(4) = 85.42(9)
	4F(2)- Li(2) -F(4) = 94.58(9)
	F(4)- Li(2) -F(4) = 180.0 (0)

Environnement de Li(2):

Li(1)-F(1) = 2.060(6)	2F(1)- Li(1) -F(2) = 85.8 (2)
2Li(1)-F(2) = 2.092(2)	F(1)- Li(1) -F(3) = 177.83(2)
Li(1)-F(4) = 1.893(5)	F(1)- Li(1) -F(4) = 97.2 (4)
Li(1)-F(5) = 2.040(6)	F(1)- Li(1) -F(5) = 87.7 (1)
Li(2)-F(3) = 2.140(6)	2F(2)- Li(1) -F(3) = 94.3 (2)
	2F(2)- Li(1) -F(4) = 89.2 (2)
	F(2)- Li(1) -F(2) = 171.1 (4)
	2F(2)- Li(1) -F(5) = 91.2 (1)
	F(3)- Li(1) -F(4) = 84.9 (1)
	F(3)- Li(1) -F(5) = 90.2 (3)
	F(4)- Li(1) -F(5) = 175.1 (4)

La figure 4a montre la projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ sur le plan $\begin{pmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ a & b \end{pmatrix}$.
 A travers cette projection, on remarque l'agencement des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ dans le réseau: ces derniers sont tous situés soit à $z = 1/4$ soit à $z = 3/4$.

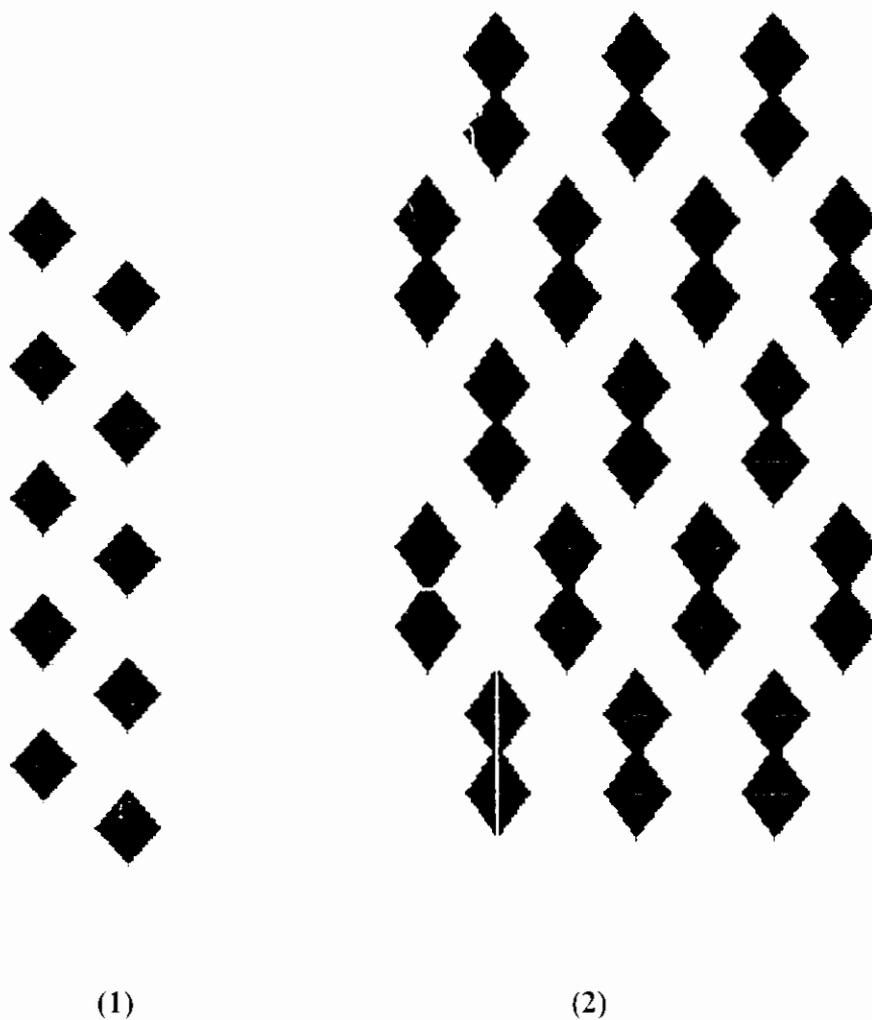


Figure 4a: Projection des deux couches d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ situées à $z = 1/4$ et $3/4$, sur :
 (1)- le plan (b,c) ; (2)- le plan (a,b).

Cet agencement engendre deux couches d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ (l'une à $z=1/4$ et l'autre à $z=3/4$) (figure 4b).

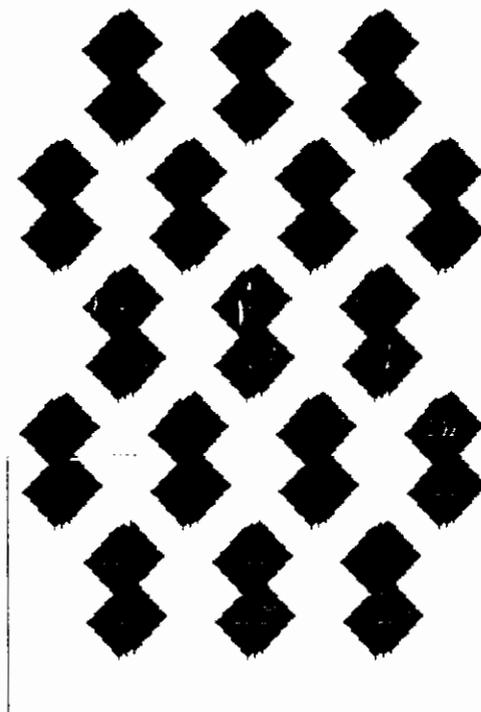
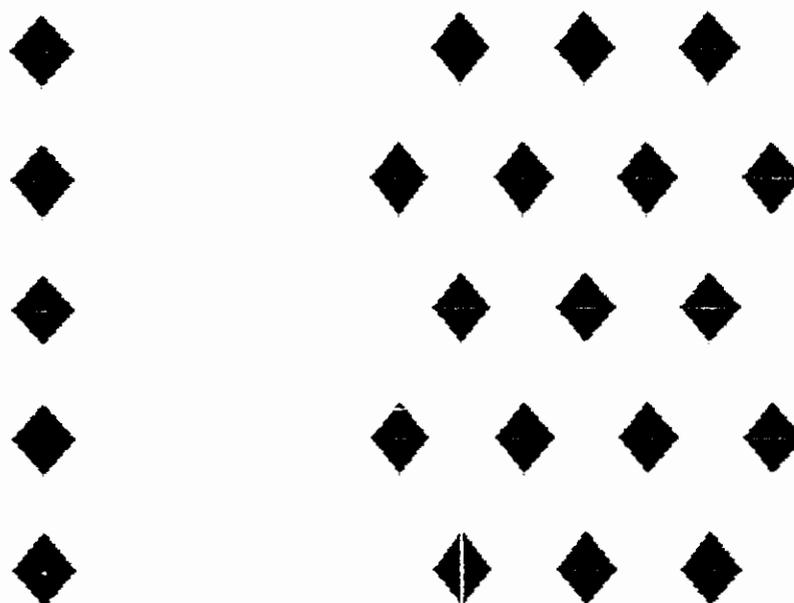


Figure 4: (b)- Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$.
 La figure 5 montre la couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ située à $z = 1/4$.



(a)

(b)

Figure.5: Projection de la couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ située
 à $z = 1/4$:

(a)- sur le plan (b,c) ; (b)- sur le plan (a,b).

La disposition des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ dans le réseau est représenté sur la figure 6: On distingue des files $[\text{Li}(1)\text{F}]_n$ d'octaèdres à cotés communs et parallèles à l'axe a (figure.6(a)). Ces files qui sont perpendiculaires au plan (b,c) sont situées à $z = 1/4, z = 1/8 ; z = 1/4, y = 5/8; z = 3/4, y = 3/8 ; z = 3/4, y = 7/8$ (figure 6b).

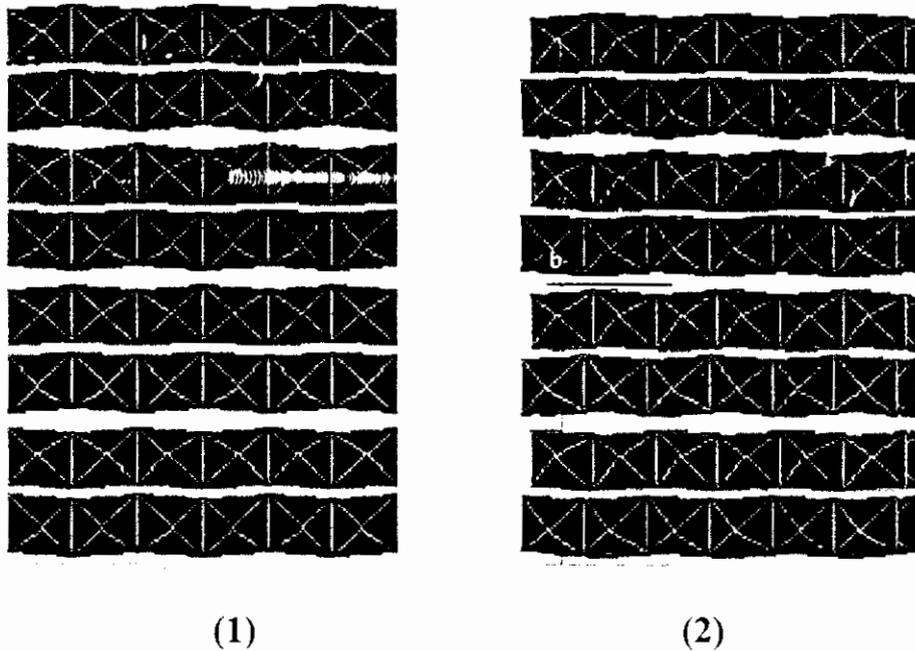


Figure 6(a): (1)- Projection des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ selon l'axe $[001]$; (2)- Vue en perspective des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$



Figure 6.b): Projection des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (111).

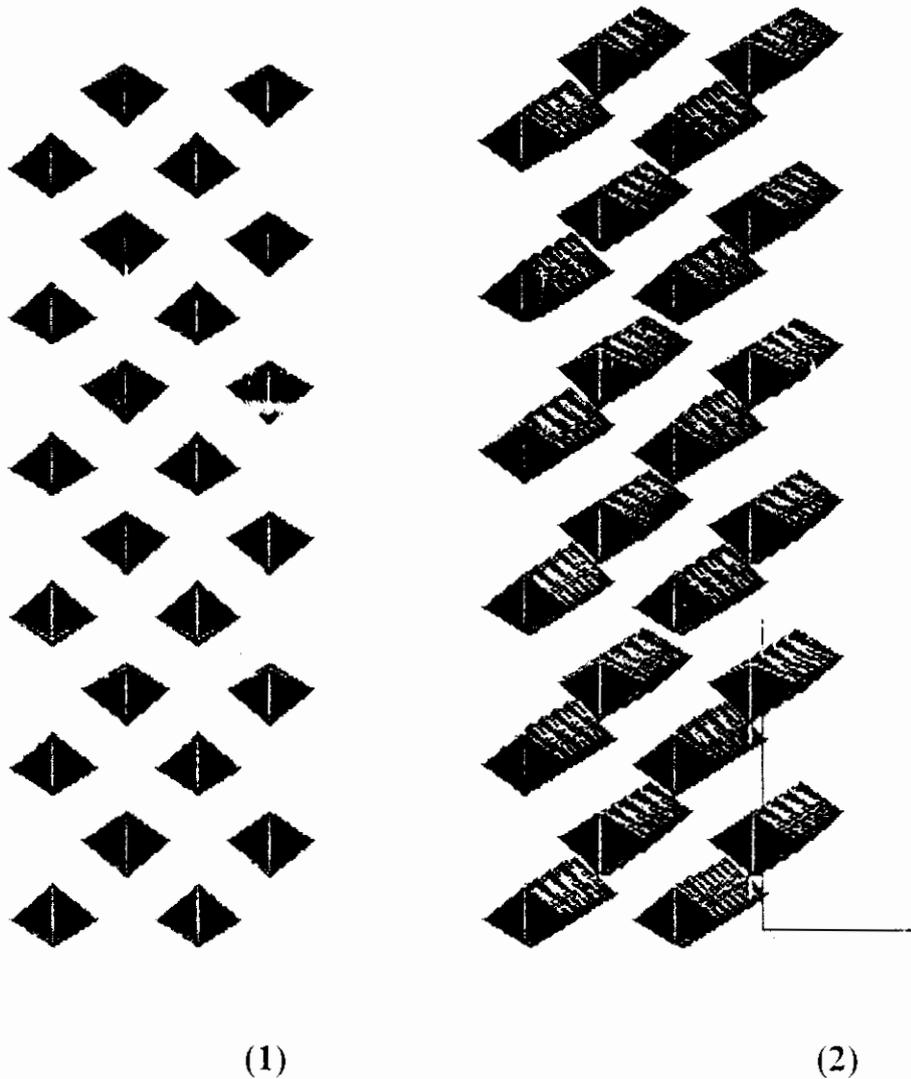


Figure 6(c): (1)- Projection des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (b,c) ; (2)- Vue en perspective des octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$.

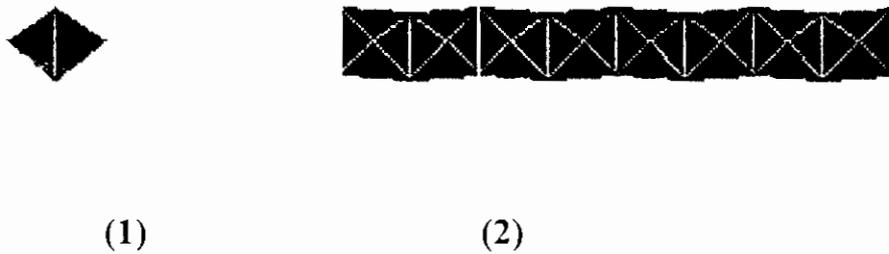


Figure 6(d): (1)- Projection d'une file d'octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (b,c) ; (2)- Projection de la même file d'octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (a,b).

Vu que les atomes d'étain et de Lithium possèdent des fluors en communs (F1, F2 et F3) et pour une meilleure compréhension de la structure, nous avons représenté les atomes de lithium en projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) (figure 7).

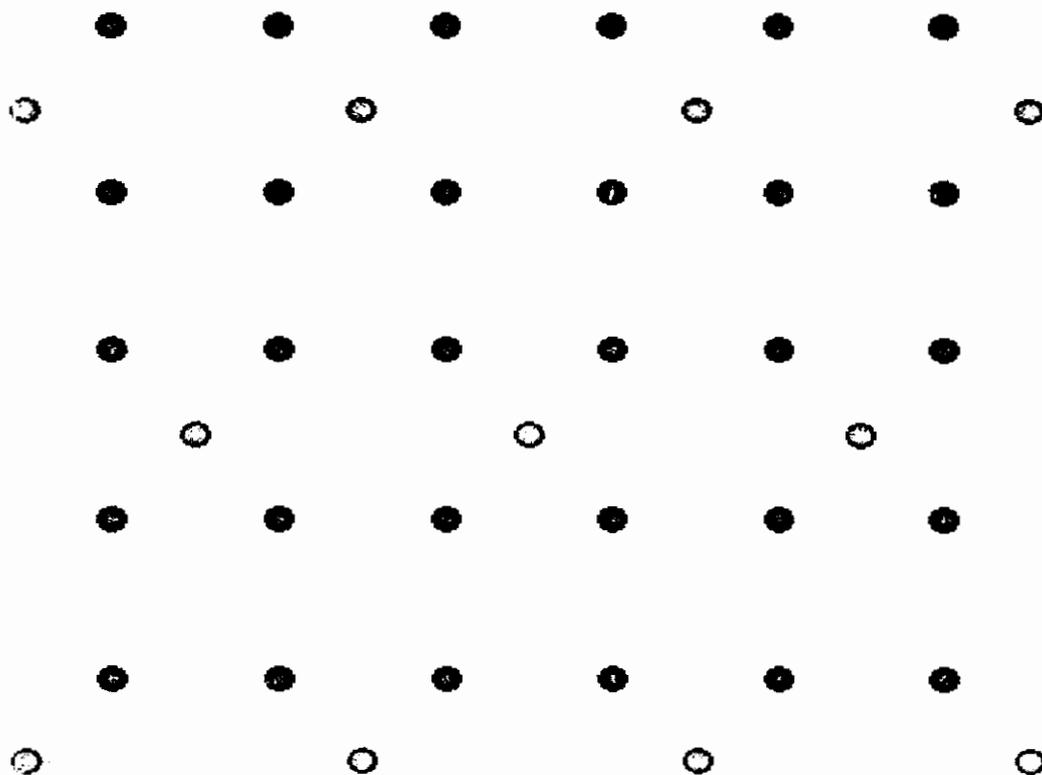


Figure 7: Projection des atomes de lithium Li(1)
($z = 1/4$ ou $3/4$)
et Li(2) ($z = 0$ ou $z = 1/2$) selon l'axe [001].

Dans un premier temps on peut remarquer que nous sommes en présence de deux couches de lithium Li(1) à ($z = 1/4$ et $3/4$), comme Li(1) est aussi lié à F(4) et F(5), nous avons représenté en figure 8, la projection de la couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ situés à $z=1/4$, les atomes Li(1) situés à la même côte ainsi que les fluors F(4) et F(5) ($z = 1/4$). La couche $z = 1/4$ est donc formée d'une alternance de files d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et files d'octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ qui se répètent le long de l'axe b.

La jonction entre les octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ est représentée dans la figure 9.

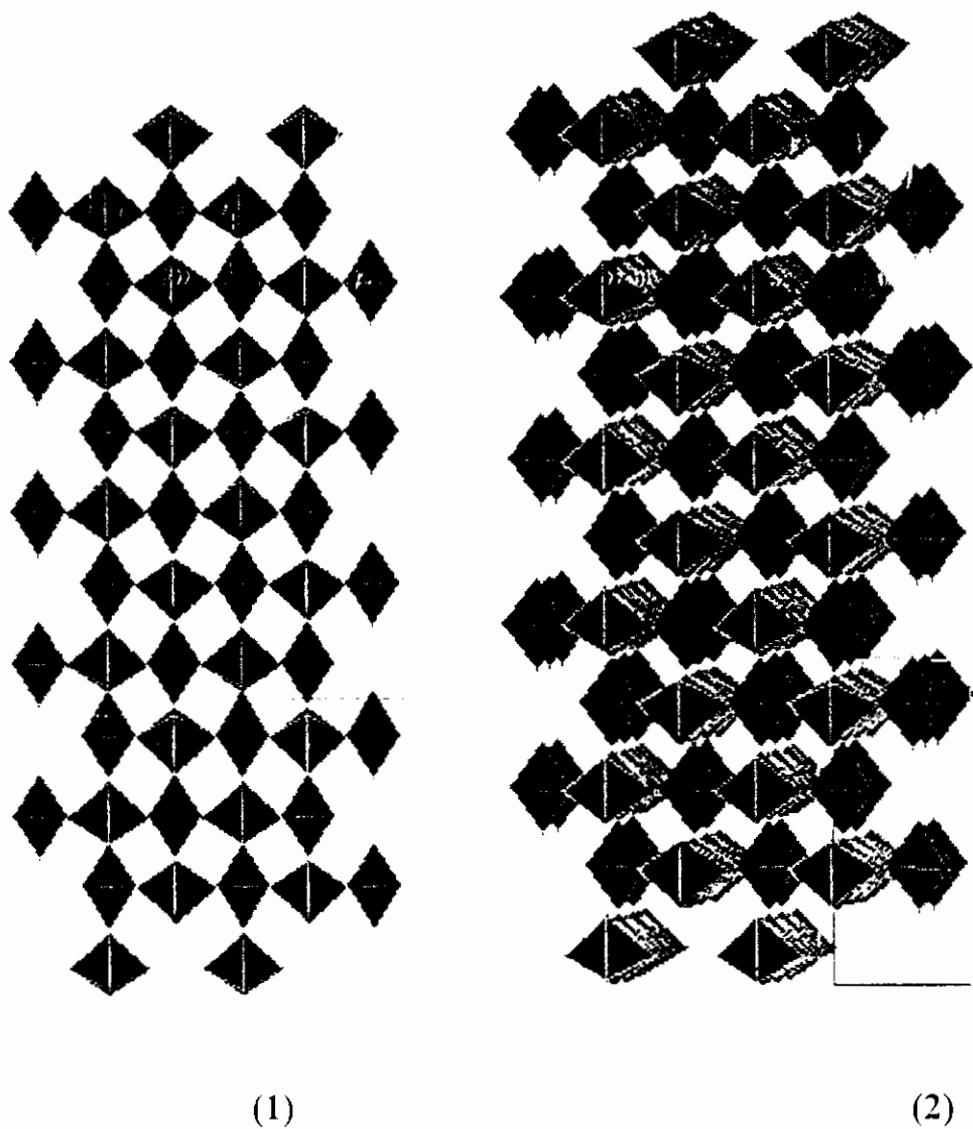


Figure 9a:

- (1)- Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ selon l'axe $[100]$;
 (2)- Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$.

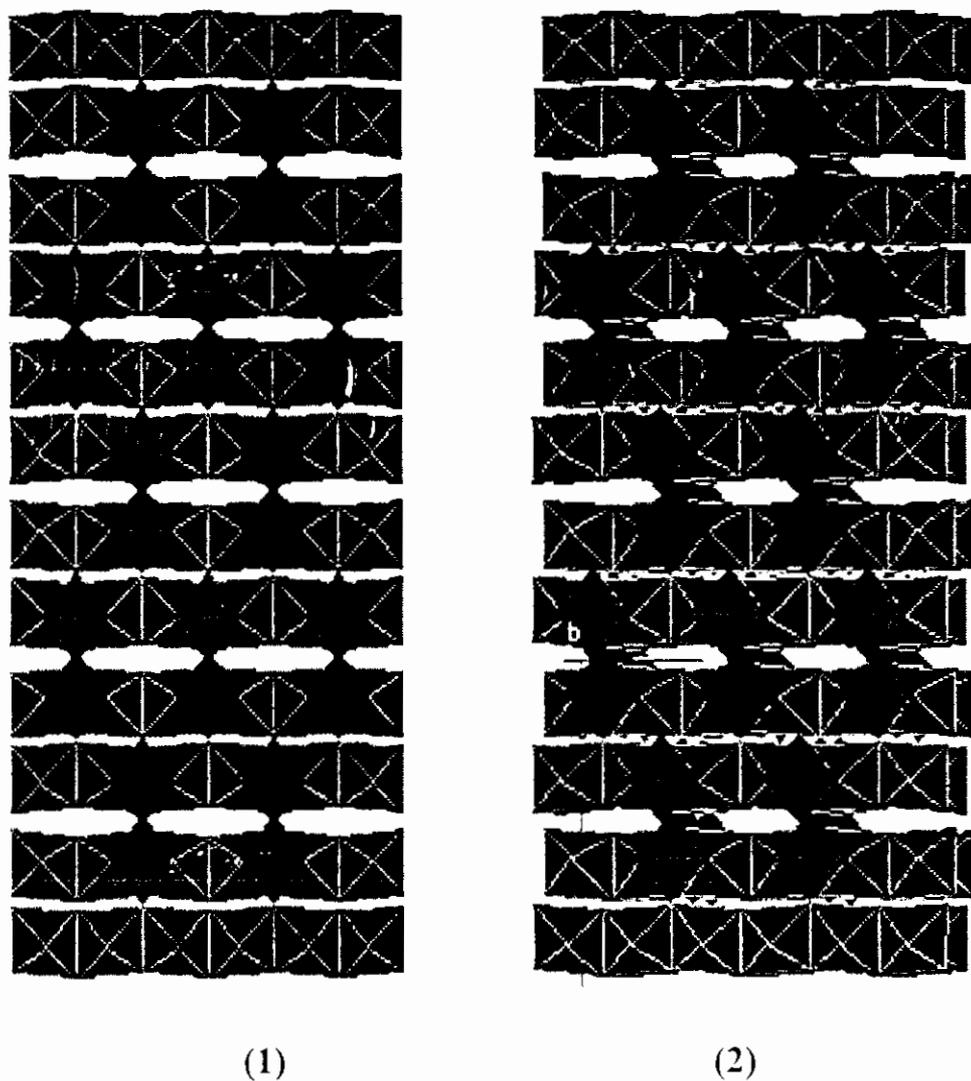


Figure 9b:

- (1)- Projection des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ selon l'axe $[001]$;
 (2)- Vue en perspective des octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$

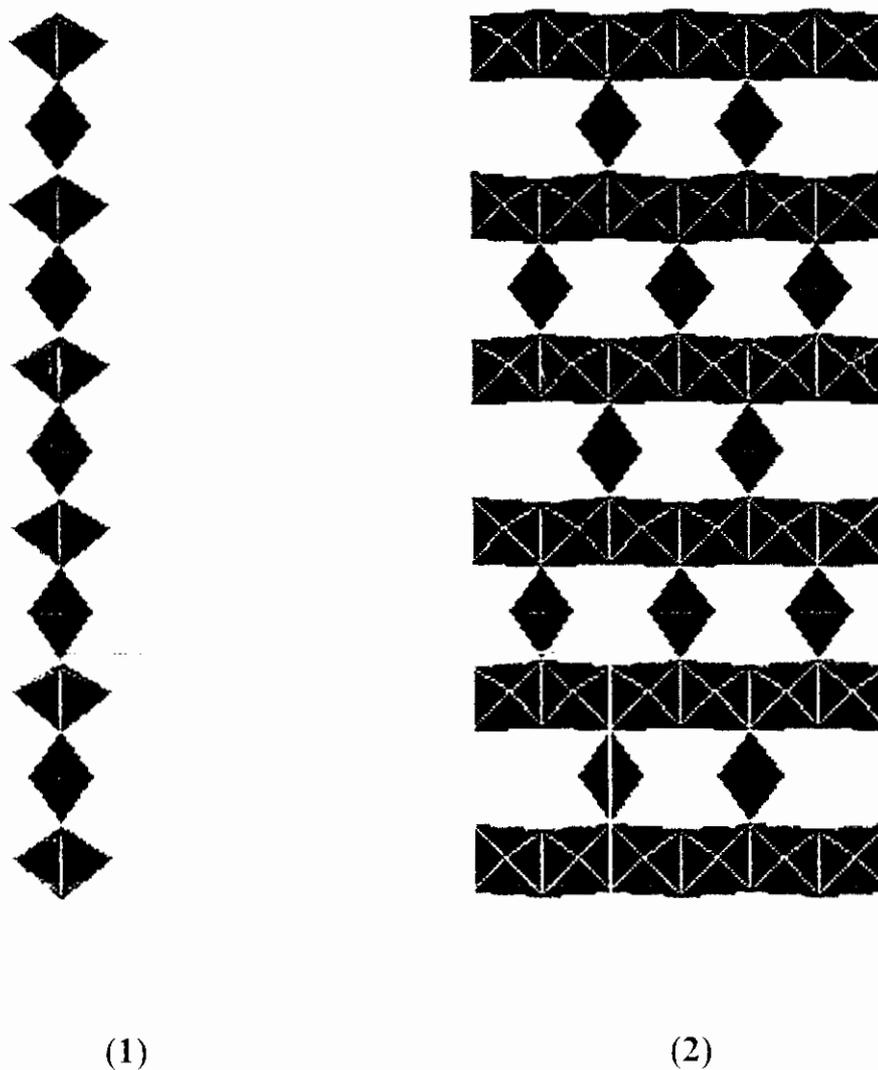
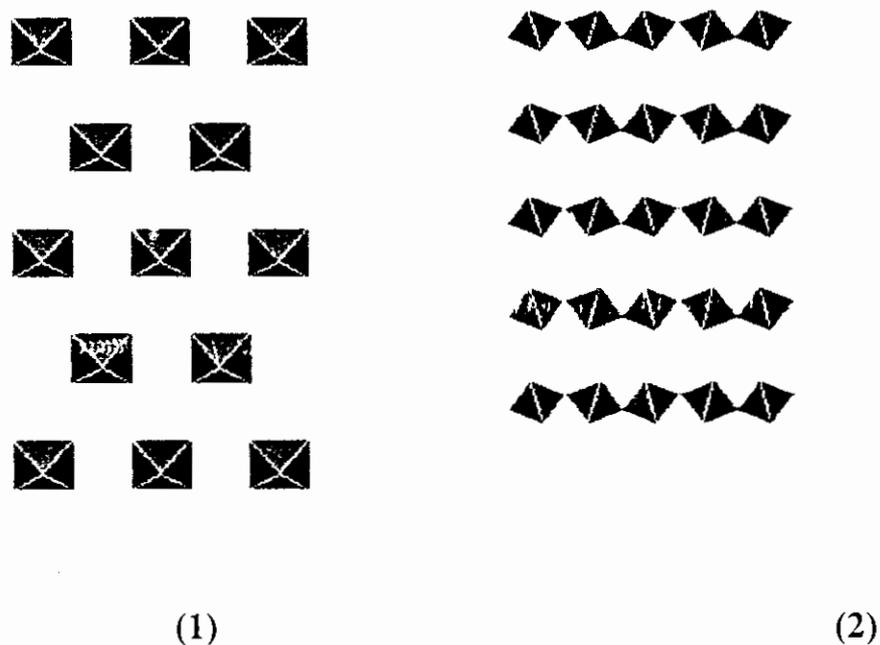


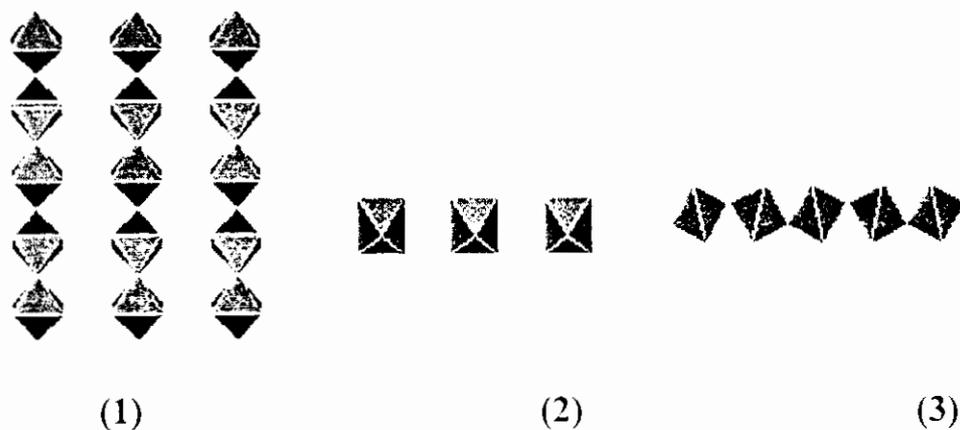
Figure 9c:

- (1)- Projection d'une file d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$
sur le plan (b,c) :
- (2)- Projection de la même file d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et
 $[\text{Li}(1)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (a,b)

La disposition des octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ dans le réseau est représentée dans la figure 10.

**Figure 10a:**

- (1)- Projection des octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (a,b) ;
 (2)- Projection des octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ sur le plan (b,c).

**Figure 10b:**

- (1)- Projection de la couche d'octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ située à $y = \frac{1}{2}$ sur le plan (a,c).
 (2)- Projection de la couche d'octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ située à $y = \frac{1}{2}$ sur le plan (a,c).
 (3)- Projection de la couche d'octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ située à $y = \frac{1}{2}$ sur le plan (b,c).

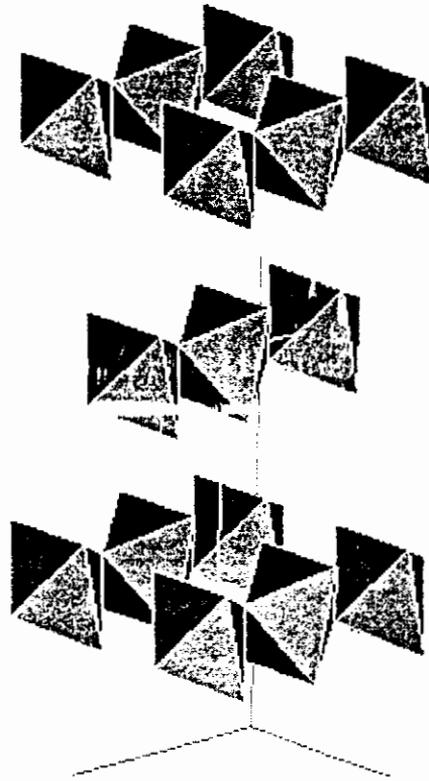


Figure 10c: Vue en perspective des octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}_6]^{2-}$ dans la maille.

Les octaèdres relatifs à Li(2) forment des files infinies qui se développent perpendiculairement aux couches ($[\text{SnF}_6]$, $[\text{Li}(1)\text{F}_6]$) (plan $\begin{pmatrix} \rightarrow \\ a, b \end{pmatrix}$). Ces files $[\text{LiF}_6]^{2-}$ (normales au plan $\begin{pmatrix} \rightarrow \\ a, b \end{pmatrix}$) sont situées à $(x=0, y=0)$ et $(x=1/2, y=1/2)$ (figure 11).

La figure 11b met en évidence la présence de canaux parallèles à l'axe a et dont la section est un losange. Ces canaux correspondent exactement aux positions spéciales (8d) c'est à dire sur les centres de symétrie. Ils vont être occupés par les ions H^+ , qui pontent les fluors F(2) pour former l'anion $[\text{FHF}^-]$ avec des distances égales à 1.85 \AA et un angle de 180° .

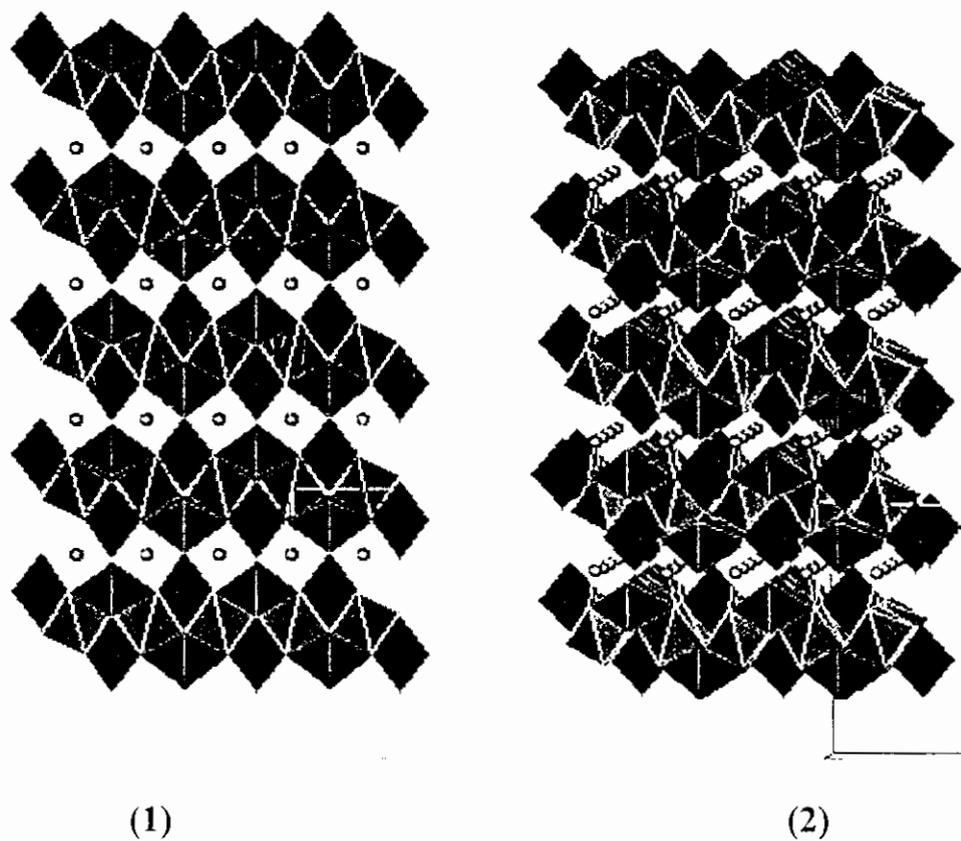


Figure.11b:

- (1)- Projection de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\text{HF}$ sur le plan (b,c) ;
 (2)- Vue en perspective de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\text{HF}$.

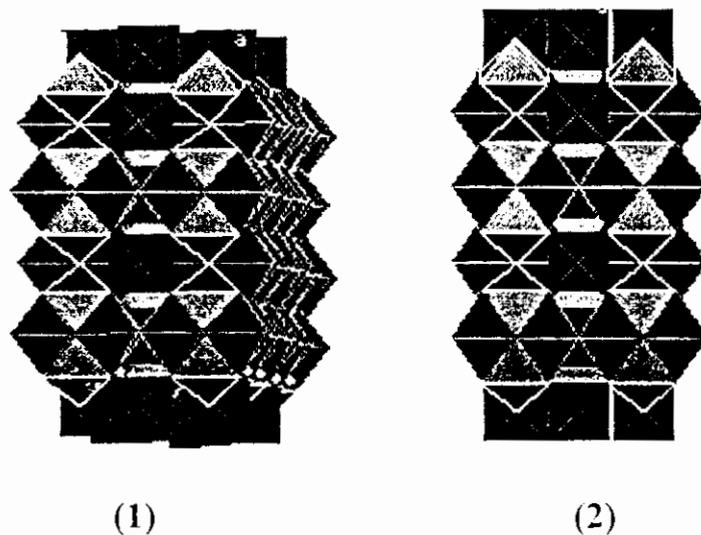


Figure.11c:

- (1)- Projection de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\text{HF}$ sur le plan (a,c).
 (2)- Vue en perspective de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\text{HF}$.

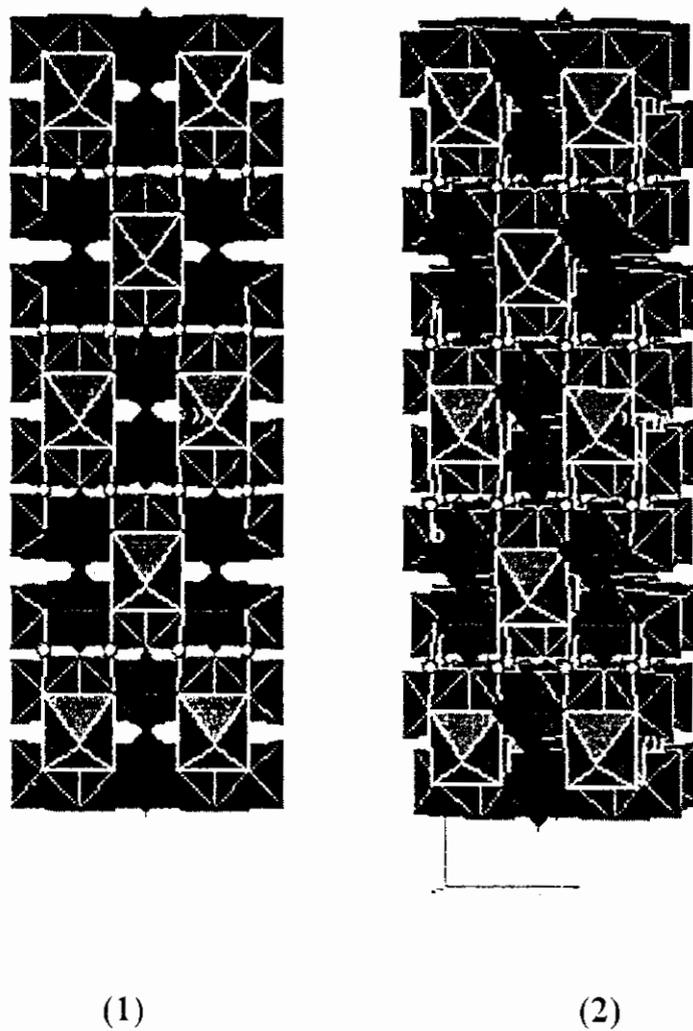


Figure.11d:

(1)- Projection de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\cdot\text{HF}$ sur le plan (a,b).

(2)- Vue en perspective de la structure de $\text{Li}_3\text{Sn}_7\cdot\text{HF}$.

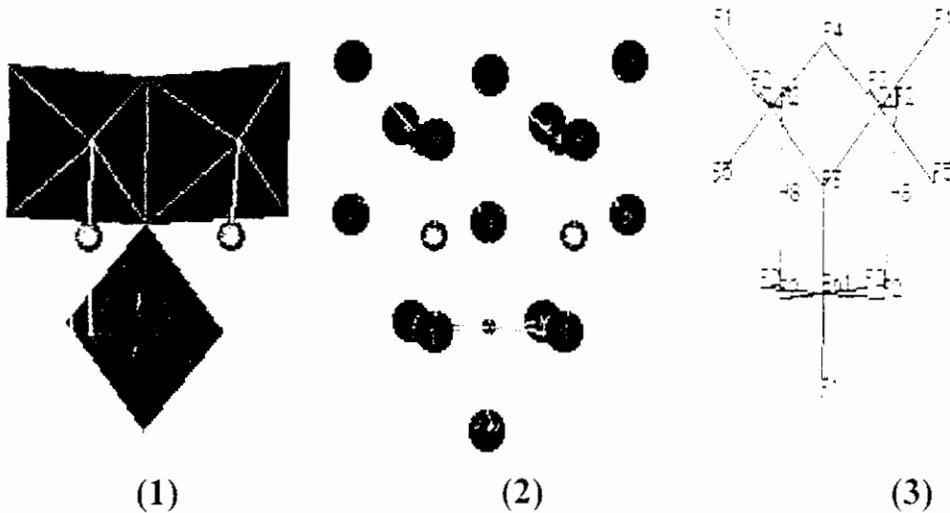


Figure.11d: Détails des interactions H..F..H :(1)- Model compact; (2)- Model éclaté ; (3)- Squelette.

à $z = 1/6$: File d'octaèdres $[\text{Li}(2)\text{F}(6)]^{2-}$ ($\text{Li}(2)\text{F}(1)\text{F}(3)\text{F}_2(2)\text{F}(5)\text{F}(6)$) qui se développe le long de l'axe a ; ces octaèdres sont à arête commune ($\text{F}(1)$, $\text{F}(4)$ puis $\text{F}(3)$, $\text{F}(5)$) figure 6.

à $z=1/3$: File d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$, les octaèdres ne sont pas reliés entre eux: ils sont maintenus par deux files $[\text{LiF}_6]$.

La figure 8 qui est une projection de Li_3SnF_8 sur le plan (b,c) , montre les files ($\text{F}(4) - \text{Li}(1) - \text{F}(4)$,.....) qui se développent en zigzag le long de l'axe z (à $x=0$ et $y=1/2$). Comme $\text{Li}(1)$ est aussi lié à quatre fluorures $\text{F}(2)$, ces chaînes vont générer des files d'octaèdres $[\text{Li}(1)\text{F}_6]$ (figure 9).

Composés	$\text{Li}_3\text{SnF}_8\text{-HF}$	$\text{Na}_3\text{SnF}_8\text{-HF}$	$\text{K}_3\text{SnF}_8\text{-HF}$	$\text{Na}_3\text{TiF}_8\text{-HF}$
Système	Orthorhombique	Hexagonal	Monoclinique	Orthorhombique
S.G, N°	Cmcm. 63	R-3. 148	C2/c. 15	Cmcm. 63
$a(\text{Å})$	5.9151(1)	7.6473(2)	8.763(8)	7.182(8)
$b(\text{Å})$	13.7280(5)	7.6473(2)	14.07(1)	13.86(1)
$c(\text{Å})$	6.8987(4)	9.7777(4)	6.828(6)	6.538(6)
$\beta(^{\circ})$	-----	-----	93.05	-----
$V(\text{Å}^3)$	560.2	495.5(5)	-----	650.8
Z	4	2	4	4

**STRUCTURE CRISTALLINE
DE
FLUORURES MIXTES DE
L'ETAIN ET DE METAUX DE
TRANSITION M
(M = Mn, Co, Ni, Fe, Zn)**

Structure cristalline de fluorure mixte de l'étain et de métaux de transition M (M = Mn, Co, Ni, Fe, Zn) ^{104, 105, 106}

I- Introduction:

Durant les dernières années beaucoup de recherches ont été menées sur des fluorures mixtes de l'étain et d'autres métaux du bloc p (Pb, Sb. ...). Ces composés sont des conducteurs ioniques du fait de la mobilité des fluor. Nous avons donc entamé l'étude des fluorures mixtes d'étain et de métaux de transition en espérant trouver des propriétés intéressantes. Les premières études sur le système SnF₂/MF₂ (avec M = Fe, Co et Ni) ont été réalisées par Donaldson et Oteng en 1969. Ces recherches ont permis de caractériser les trifluorostannates (II) M(SnF₃)₂.2H₂O et les pentafluorodistannates (II) M(Sn₂F₅).2H₂O¹⁰⁷. En 1975, Velasquez a réalisé des cristallisations similaires en dissolvant les fluorures de métaux dans des solutions chaudes de SnF₂ et de gros cristaux de M₂Sn₂F₆.6H₂O ont été obtenus après refroidissement¹⁰⁸. La résolution structurale du composé au Cobalt a montré que la structure est : [Co(H₂O)₆]²⁺ [(SnF₃)₂]¹⁰⁹.

II- Partie expérimentale:

Les fluorures mixtes de l'étain et de métaux de transition ont été préparés à partir de SnF₂ et MF₂ selon les proportions (Sn : M = 4 : 1), dans une solution chaude H₂O/HF peu concentrée en HF. Un refroidissement lent nous a permis l'obtention de cristaux de SnMF₅.H₂O. Ces composés ont été obtenus après plusieurs mois de synthèse et nous avons remarqué lors de la préparation de cette série de composés les faits suivants :

1. Si nous ajoutons du HF à la solution que nous chauffons suffisamment pour augmenter la concentration, nous obtenons des cristaux de la série MSn₂F₆.6H₂O après refroidissement.
2. Si on n'ajoute pas de HF et qu'on laisse la concentration faible et si la cristallisation est lente on obtient des cristaux de la série MSnF₆.6H₂O.

¹⁰⁴ - G. Denes, A. Mousser and H. Merazig, Hyp. Int. 90(1994)423-427.

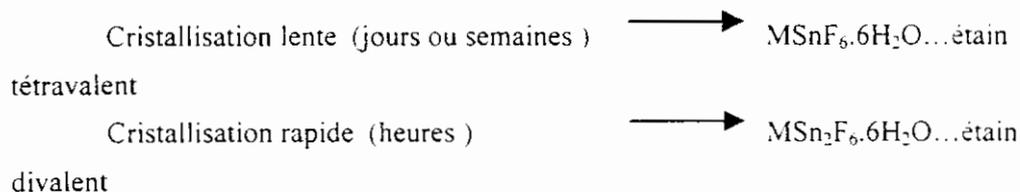
¹⁰⁵ - G. Denes, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser, 78th Canadian Society for Chemistry, Guelph, Ontario, Canada (1995).

¹⁰⁶ - G. Denes, P. H. Bird, K. Tam, H. Merazig, D. Benghanem and A. Mousser, « Crystal Structure of M₃Sn₅Cl₃F₁₀ (M = K and NH₄) and relationship with the structure of MSn₂F₅ », Annual Meeting for American Crystallographic Association, Montréal, Québec, Canada, July 23-28, 1995

¹⁰⁷ - J. D. Donaldson and R. Oteng, J. Chem. Soc. A (1969) 2696.

¹⁰⁸ - R. B. Velasquez, thèse de 3^{ème} cycle, Université de Rennes, France (1976).

¹⁰⁹ - F. Maury and A. Gleizes, C. R. Acad. Sci. Paris C290 (1980) 105.



Dans les deux cas de gros monocristaux ont été obtenus. Les cristaux possèdent la même couleur que le sel du métal de transition hexahydraté $[M(H_2O)_6]^{2+}$ qui lui a donné naissance.

Les états d'oxydation de l'étain ont aussi été vérifiés par spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

Les études des diffractogrammes de poudre des différents complexes, nous ont permis de mettre en évidence le fait que tous les composés de formule MSn₂F₈.6H₂O présentent pratiquement le même spectre. Cependant des différences au niveau des positions relatives des pics ont été relevées et ont été attribuées à la différence des paramètres cristallins.

Les paramètres des mailles cristallines ont été obtenus à l'aide d'un Diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius et affinés par la méthode des moindres carrés, à partir de 25 réflexions indépendantes. Les résultats de affinements ainsi que les données cristallographiques sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Données cristallographiques des fluorures mixtes SnMF₆.6H₂O.

	Mn	Co	Ni	Fe *	Zn
a (Å)	6.621 (5)	6.544 (7)	6.503 (8)	6.586 (0)	6.532 (5)
b (Å)	6.624 (2)	6.538 (1)	6.505 (8)	6.586 (0)	6.537 (9)
c (Å)	6.626 (3)	6.538 (1)	6.507 (6)	6.586 (0)	6.538 (4)
α (°)	96.08 (1)	95.95 (9)	96.07 (9)	96.22 (0)	96.11 (6)
β (°)	96.14 (7)	95.98 (2)	96.08 (0)	96.22 (0)	9.09 (9)
γ (°)	96.12 (1)	96.00 (4)	96.14 (5)	96.22 (0)	96.06 (2)
SG	R-3	R-3	R-3	R-3	R-3
V (Å ³)	285.3 (1)	275.1 (1)	270.3 (1)	280.2 (1)	274.2 (3)
Z	1	1	1	1	1

- : L'affinement de la maille a été réalisé sur la base d'un spectre de poudre.

La recherche de la structure de chacun des composés a été menée dans le groupe d'espace R-3 (148) à l'aide de la chaîne de programmes SDP. Le test de centrosymétrie basé sur la distribution des intensités est conforme avec l'existence d'un centre de symétrie. Les atomes d'étain et de métal M ont été positionnés à l'aide de la fonction de Patterson tridimensionnelle :

Sn (0, 0, 0) et M (0.5, 0.5, 0.5)

Ceci est en parfait accord avec le groupe d'espace proposé R-3. Sn et M sont en positions spéciales : (1a) et (1b) respectivement. L'interprétation de série de Fourier différence tridimensionnelles nous a permis de localiser deux atomes de fluor pour chacun des cas. L'affinement des coordonnées atomiques, de la constante d'échelle et des facteurs d'agitation thermiques anisotropes a conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité suivants :

	Mn	Co	Ni	Fe	Zn
R (%)	4.04	3.93	4.38	2.56	3.16
R _w (%)	5.59	4.60	5.28	3.66	3.89

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents ainsi que leurs écarts-type sont donnés dans le tableau 3, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes et leurs écarts-type dans le tableau 4. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont consignés dans les tableaux 5 et 6 respectivement.

III- Résultats et discussions :

Les fluorures mixtes de l'étain (IV) et des métaux de transition de formule générale $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Co, Ni, Fe et Zn) sont isostructuraux. Leur maille élémentaire est représentée en figure 1. Les sommets des rhomboèdres sont occupés par des atomes d'étain (IV) entourés octaédriquement par six fluor chacun. L'atome métallique M est entouré de façon octaédrique par six molécules d'eau. La structure est apparentée au type CsCl. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'étain lié à un fluor (F1) et d'un atome métallique M lié à un autre atome de fluor (F2). Par symétrie l'étain et le métal se retrouve entouré chacun par six fluor. La stabilité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène F...H. Les distances Sn-F (Tableau 2) sont comparables et ont une valeur moyenne de 1.94 Å. La longueur de la liaison M-F dépend de la nature du métal et est comprise entre 2.177 Å et 2.054 Å. Comme les distances Sn-F ne varient pas sensiblement, l'évolution des paramètres des mailles élémentaires doit dépendre essentiellement des liaisons M-F.

Tableau 2 : Longueurs des liaisons (Å)

Z	Métal M	Distance Sn-F (Å)	Distance M-F (Å)
25	Mn	1.947(7)	2.177(8)
26	Fe	1.944(1)	2.112(3)
27	Co	1.941(1)	2.087(4)
28	Ni	1.937(5)	2.054(5)
30	Zn	1.926(6)	2.086(7)

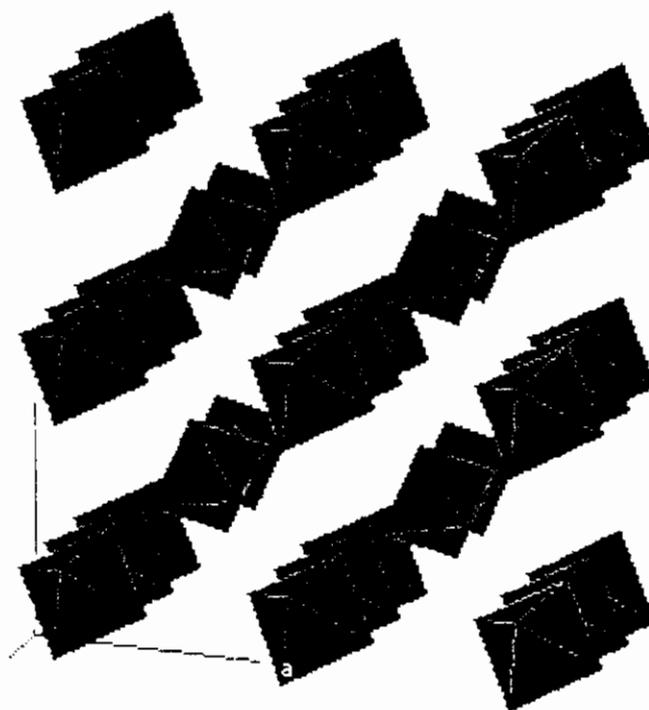
**Figure 1** : Vue en perspective d'une partie du réseau de $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Figure 2 : Evolution des paramètres a_R de la maille rhomboédrique en fonction de Z.

On observe une diminution régulière depuis le manganèse jusqu'au nickel, suivi d'une augmentation pour le Zinc. Ce résultat a déjà été mis en évidence dans d'autres séries contenant des ions M^{2+} de transition et en particulier dans la série des pérovskites fluorées $AgM^{II}F_3$ ¹¹⁰ ; il est conforme aux prévisions du champ cristallin pour les ions à spin fort, qui indique un maximum de l'énergie de stabilisation pour la structure électronique (d^8), quand les ions M^{2+} se trouve hexacoordinés. Du fait de cette stabilisation maximale, l'ion Ni^{2+} se trouve avoir un rayon effectif relativement petit.

¹¹⁰ - J. Portier, A. Tressaud et J. L. Dupin, C. R. Acad. Sci., 270c, 216-218, 1970.

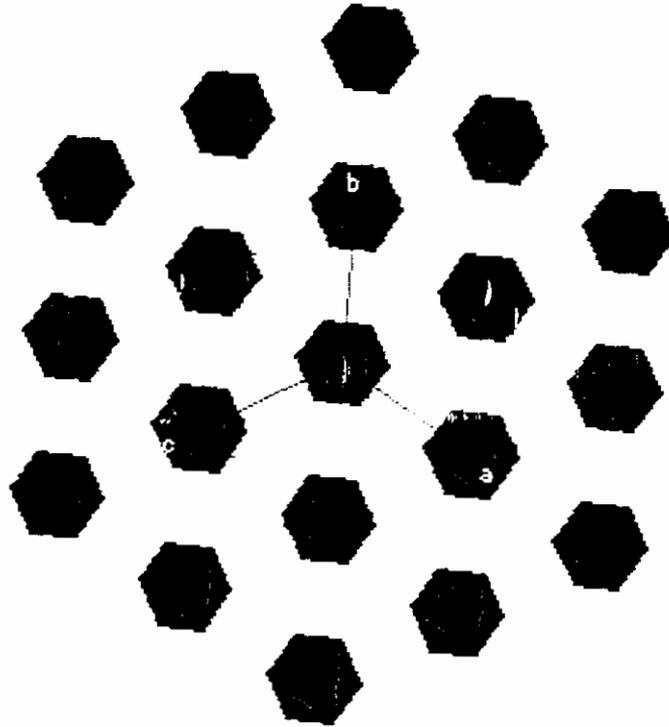


Figure 3 : Vue selon la diagonale de la maille rhomboédrique d'une partie du réseau de $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

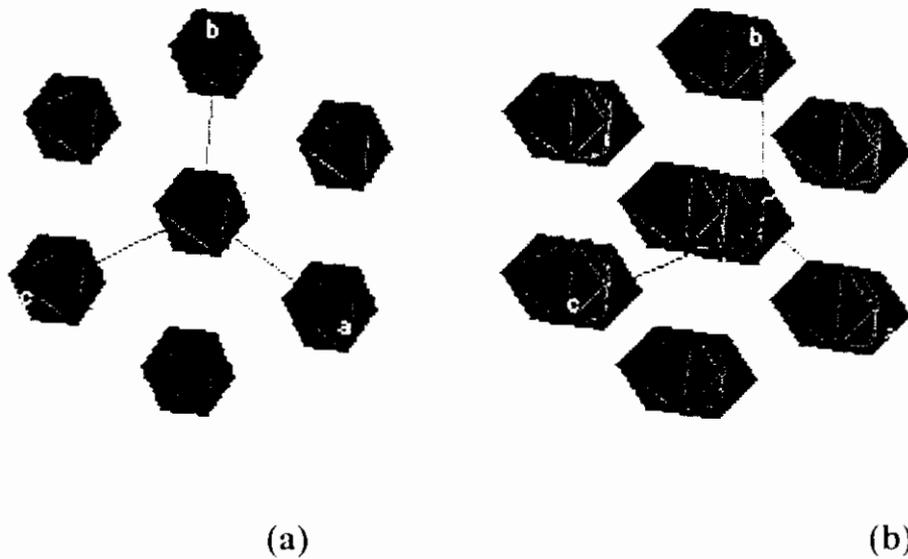


Figure 4 :
 (a)- Vue selon la diagonale de la maille rhomboédrique d'une partie du réseau de $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 (b)- Vue en perspective de la maille rhomboédrique d'une partie du réseau de $\text{MSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

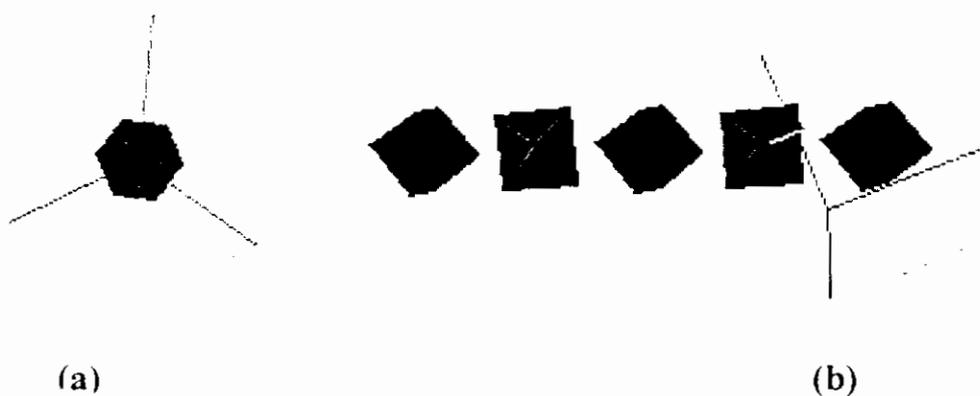


Figure 4 :

- (a)- Vue selon la diagonale d'une rangée d'octaèdres alternés
 $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- (b)- Vue en perspective d'une rangée d'octaèdres alternés
 $[\text{SnF}_6]^{2-}$ et $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES A L'ETAIN MIXTE SN (II) ET SN (IV)



Synthèse et structure de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$

I - Introduction:

Beaucoup de travaux ont été menés, depuis quelques années, sur les composés à valence mixte contenant en même temps de l'étain bivalent et de l'étain tétravalent. Le composé le plus connu dans cette série est le complexe Sn_2S_3 . Le dernier peut être aisément préparé par chauffage à 993°K dans un tube scellé du mélange de poudre de l'étain métallique et du soufre dans les proportions appropriées.

Le composé de $\text{Sn}_2\text{S}_3^{\text{III}}$ contient un étain $\text{Sn}(\text{IV})$ coordonné octaédriquement par six atomes de soufre avec des distances Sn - S variant entre 2.459Å et 2.604Å ; les angles de liaisons sont compris entre 66.4° et 91.1° . L'étain II présente une géométrie SP^3 à pyramide trigonale (géométrie typique de l'étain II) avec deux distances Sn - S = 2.645Å et 2.764Å . Ce composé est semi-conducteur, ses propriétés électriques ont déjà été étudiées^{112,111}.

Un autre composé $\text{Sn}_4(\text{II})\text{Sb}_2(\text{III})\text{Sn}(\text{IV})\text{S}_9$ à valence mixte contenant $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{IV})$ et aussi de l'antimoine $\text{Sb}(\text{III})$ consiste en des octaèdres $(\text{SnS}_6)^{8-}$ lié par des octaèdres $[(\text{Sn}^{\text{II}}, \text{Sb}^{\text{III}})\text{S}_8]$ à paire libre distordue¹¹⁴.

$\text{Sn}_3\text{F}_8 = [(\text{SnF}_2\text{SnF}_6)]$ est un autre composé mixte $\text{Sn}(\text{II})/\text{Sn}(\text{IV})$, engendré par oxydation de SnF_2 dans du HF par O_2 , F_2 ou SO_2 . Sa structure cristalline montre des entités $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ liés avec des chaînes infinies $[\text{Sn}^{\text{II}} - \text{F}]^{\text{II}}$ ¹¹⁵.

Chaque atome d'étain $\text{Sn}(\text{II})$ de la chaîne infinie interagit avec les fluors de l'entité $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6]$. L'étain $\text{Sn}(\text{II})$ présente la géométrie pyramidale à base triangulaire habituelle (courante) avec deux distances courtes Sn - F = 2.10Å et 2.17Å et une distance moyenne 2.25Å (fluor ponteur). Il interagit également avec les fluors de l'étain $\text{Sn}(\text{IV})$ (Sn^{II}-F = 2.55Å).

En 1985, A.Soufiane et S.Vilminot¹¹⁶, rapportent la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_3\text{F}_{11} = [(\text{NH}_4)_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_{11}]$ ou $[(\text{NH}_4)_3(\text{Sn}_2\text{F}_5)\text{SnF}_6]$. La structure présente deux types d'étain $\text{Sn}(\text{IV})$ $[\text{SnF}_6]^{2-}$. L'un des deux octaèdres est plus déformé que l'autre.

¹¹¹ - R.Kniep, D.Moots, U.Severin and A.Wunderlich, Acta Cryst., 1982, 3813, 2022.

¹¹² - U.Alpen, J.Van Fenner and F.Gnelin, Meter Res.Bull., 1975,10,175.

¹¹³ - U.Almthauer, J.Fenner, S.Hajner, W.B.Holzappel and R.Reller, J.Chem.Phys., 1979,16,4837.

¹¹⁴ - J. C. Jamas, J. Olivier- Fourcade, F. Philippot and N. Maurin, Rev. Chim. Mineral., 1979, 16, 48.

¹¹⁵ - M. F. A. Dove, R. King and T. J. King, Chem. Comm., 1973, 944.

¹¹⁶ - A. Soufiane, S. Vilminot, Rev. Chim. Minérale, 1985, 22, 799.

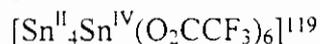
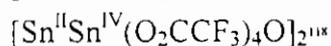
L'entité (Sn₂F₅)- présente des fluors terminaux (Sn – F = 2.05 Å) et des fluors pentaux (Sn – F_p = 2.13 Å).

Cette structure suggère une conduction ionique, mais ne prouve pas l'évidence d'une conduction électrique.

Pour les composés Sn^{IV}Sn^{II}2F₈¹¹⁴ et Sn^ISn^{IV}S₃ nous avons un réseau polymérisé avec :

- Une pyramide trigonale pour Sn(II).
- Coordinence octaédrique pour Sn(IV).

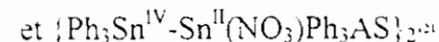
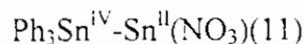
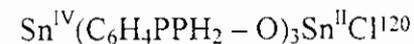
Avec des composés plus sophistiqués comme ceux à valence mixtes des carboxylates :



nous avons:

- La coordinence octaédrique pour l'étain Sn(IV).
- L'étain Sn(II) présente la géométrie à pyramide pentagonale ou la pyramide à base carré.

Dans les dérivés étain – triphényl:



L'étain Sn(IV) a une coordinence tétraédrique, cependant la coordinence de l'étain Sn(II) varie substantiellement.

Ce type de composés présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes : conductivité ionique, stéréochimie de l'étain (stéréoactivité de la paire libre).

Nous avons synthétisé par voie humide un nouveau composé à valence mixte selon la méthode de G. Denes, la détermination structurale a mis en évidence la présence de deux types d'étain à savoir Sn(II) et Sn(IV).

Bien que l'étude cristallographique de ce composé est complète, il serait intéressant de l'analyser par spectroscopie Mössbauer.

¹¹⁷ - P. F. R. Ewings, P. G. Harrison, A. Morris and T. J. King, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 1602.

¹¹⁸ - T. Birshall and J. J. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, 69.

¹¹⁹ - T. Birshall, R. Faggiani, C.J. L. Lock and V. Manivannan, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987, 1675.

¹²⁰ - K. Jurkshut, H. P. Abicht, A. Tzschach and R. Mahieu, J. Organomet. Chem., 1986, 309, C47.

¹²¹ - M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi and P. Tarasconi, Z. Anorg.allg. Chem., 1977, 431, 250.

II- Partie expérimentale:

La synthèse a été réalisée par évaporation lente d'une solution de difluorure d'étain(II) SnF_2 et de difluorure de fer(II) FeF_2 dans les proportions $\text{FeF}_2/\text{SnF}_2 = 1/2$, la solution est acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique HF pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. Afin de diminuer l'oxydation de l'étain(II) en étain(IV), quelques grumeaux d'étain métallique sont immergés dans la solution. Des cristaux blancs sous forme de bâtonnets sont apparus après huit (8) jours .

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre automatique à quatre cercles FNRAF-NONIUS CAD4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.7073 \text{ \AA}$) sur un monocristal de dimensions $0.03 \times 0.03 \times 0.04 \text{ mm}$.

Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir de 25 réflexions indépendantes. 2608 réflexions ont été enregistrées dans le domaine ($h: -26 \rightarrow 0$, $k: -11 \rightarrow 0$, $l = -15 \rightarrow +15$) dont 1575 avec $I > 3 \sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution de la structure.

Les conditions d'enregistrement et les paramètres cristallographiques sont consignés dans le tableau I

Tableau 1: Données cristallographiques du composé $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$

Formule	$\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$
Masse Molaire	1134.97
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	18.800(5)
b (Å)	7.735(3)
c (Å)	10.821(5)
Z	4
V(Å³)	1573.7(6)
Dcalc (g/cm³)	2.390
Dimensions du cristal (mm)	0.03 x 0.03 x 0.04
Groupe d'espace, N°	C2/c, 63
F000	528
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation, λ(Å)	MoKα0.71073
Angle de balayage	1+0.35tgθ
Mode de Balayage	ω/2θ
Limite en θ (°)	2-30
Nombre de réflexions mesurées	2608
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1575
Nombre de paramètres	105
R	0.036
Rw	0.045
G. O. F. (Estimée de la variance)	1.364
Schéma de pondération	1
Facteur d'ignorance (p)	0.04

Résolution et affinement de la structure:

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd qui, appliquée à la matrice de Patterson, a permis de localiser l'atome d'étain Sn à partir du pic N°5, les positions des autres atomes d'étain ont été déterminées à l'aide de synthèses de Fourier-différence successives.

L'affinement des positions atomiques des atomes d'étain en tenant compte des facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes a conduit aux coefficients de reliabilité $R = 13.73\%$ et $R\omega = 15.60\%$, à ce stade une carte de Fourier-différence a révélé les positions des 16 atomes de fluor restants.

L'affinement des positions de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique isotropes a conduit à $R = 7.6\%$, $R\omega = 7.7\%$.

Tous les atomes sont en position générale et seul l'étain Sn(1) est en position spéciale $4e$ (0, y, 0.25) du groupe d'espace $C2/c$.

Une correction d'absorption semi-empirique sur les facteurs de structure observés F_o avec le programme DIFABS a amélioré les résultats d'affinement ($R = 6.6\%$ et $R\omega = 6.9\%$, $GOF = 5.65$), l'affinement final en tenant compte des agitations thermiques anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré suivants: $R = 0.036\%$ et $R\omega = 0.045\%$, avec une estimée de la variance $GOF = 1.364$. A ce stade une Fourier-différence ne révèle aucun pic significatif ($+\Delta e = 0.575e \text{ \AA}^{-3}$, $-\Delta e = -0.276e \text{ \AA}^{-3}$). Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le tableau IV.

Tableau 2: Positions atomiques et facteurs de température pour $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$.

Atome	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Sn(1)	0.000	0.17301(9)	0.250	1.69(1)
Sn(2)	0.20892(3)	0.41385(7)	0.18203(5)	1.883(9)
Sn(3)	0.07488(3)	0.33088(7)	-0.10408(5)	1.906(9)
Sn(4)	0.14756(3)	-0.11330(7)	0.03254(5)	1.950(9)
F(1)	0.2639(2)	0.6245(7)	0.0932(4)	2.41(8)
F(2)	0.2807(3)	0.4894(7)	0.3422(4)	2.7(1)
F(3)	0.1547(2)	0.3671(7)	-0.2437(4)	2.43(9)
F(4)	0.1342(3)	0.4885(7)	0.0091(5)	3.5(1)
F(5)	0.1518(3)	0.1491(7)	-0.0386(6)	3.7(1)
F(6)	0.0704(4)	0.339(1)	0.291(1)	9.8(3)
F(7)	0.9303(4)	0.002(1)	0.218(1)	10.1(3)
F(8)	0.0293(6)	0.170(2)	0.0843(9)	16.1(5)

III- Description de la structure:

Environnement de l'atome d'étain :

Chaque atome d'étain est lié octaédriquement à six atomes de fluor (figure 1): il est lié à deux atomes de fluor F(6), deux atomes de fluor F(7) et deux atomes de fluor F(8). Les angles et distances montrent que les octaèdres sont légèrement déformés (tableau 3).

Tableau 3: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$.

Environnement de l'atome d'étain:

$2\text{Sn}(1) - \text{F}(6) = 1.894(8)$	$\text{F}(6) - \text{Sn}(1) - \text{F}(6) = 94.8(4)$
$2\text{Sn}(1) - \text{F}(7) = 1.891(8)$	$2\text{F}(6) - \text{Sn}(1) - \text{F}(7) = 176.6(5)$
$2\text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 1.880(1)$	$2\text{F}(6) - \text{Sn}(1) - \text{F}(7) = 87.0(4)$
	$2\text{F}(6) - \text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 91.4(6)$
	$2\text{F}(6) - \text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 89.6(6)$
	$\text{F}(7) - \text{Sn}(1) - \text{F}(7) = 91.3(6)$
	$2\text{F}(7) - \text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 91.5(6)$
	$2\text{F}(7) - \text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 87.4(6)$
	$\text{F}(8) - \text{Sn}(1) - \text{F}(8) = 178.5(8)$
$\text{Sn}(2) - \text{F}(1) = 2.161(5)$	$\text{F}(1) - \text{Sn}(2) - \text{F}(2) = 82.0(3)$
$\text{Sn}(2) - \text{F}(2) = 2.263(5)$	$\text{F}(1) - \text{Sn}(2) - \text{F}(3) = 78.6(2)$
$\text{Sn}(2) - \text{F}(3) = 2.138(5)$	$\text{F}(1) - \text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 75.5(2)$
$\text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 2.399(6)$	$\text{F}(2) - \text{Sn}(2) - \text{F}(3) = 77.9(2)$
$\text{Sn}(2) \dots \text{F}(1) = 3.341(5)$	$\text{F}(2) - \text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 151.1(2)$
$\text{Sn}(2) \dots \text{F}(2) = 3.300(5)$	$\text{F}(3) - \text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 79.9(2)$
$\text{Sn}(2) \dots \text{F}(3) = 3.423(5)$	
$\text{Sn}(3) - \text{F}(3) = 2.158(4)$	$\text{F}(3) - \text{Sn}(3) - \text{F}(4) = 87.9(2)$
$\text{Sn}(3) - \text{F}(4) = 2.050(6)$	$\text{F}(4) - \text{Sn}(3) - \text{F}(5) = 80.2(2)$
$\text{Sn}(3) - \text{F}(5) = 2.133(5)$	$\text{F}(3) - \text{Sn}(3) - \text{F}(5) = 81.1(2)$
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(6) = 2.795(9)$	$\text{F}(2) - \text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 151.1(2)$
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(7) = 2.806(1)$	$\text{F}(3) - \text{Sn}(2) - \text{F}(4) = 79.9(2)$
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(8) = 2.55(1)$	
$\text{Sn}(4) - \text{F}(1) = 2.162(4)$	$\text{F}(1) - \text{Sn}(4) - \text{F}(2) = 85.8(2)$
$\text{Sn}(4) - \text{F}(2) = 2.062(5)$	$\text{F}(1) - \text{Sn}(4) - \text{F}(5) = 77.5(2)$
$\text{Sn}(4) - \text{F}(5) = 2.173(5)$	$\text{F}(2) - \text{Sn}(4) - \text{F}(5) = 81.2(2)$
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(6) = 2.795(9)$	
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(7) = 2.806(1)$	
$\text{Sn}(3) \dots \text{F}(8) = 2.55(1)$	

L'étain Sn(1) présente un degré d'oxydation +4 et a un environnement octaédrique avec des distances Sn-F variant entre 1.880(1)Å et 1.894(8)Å (Figure 1)

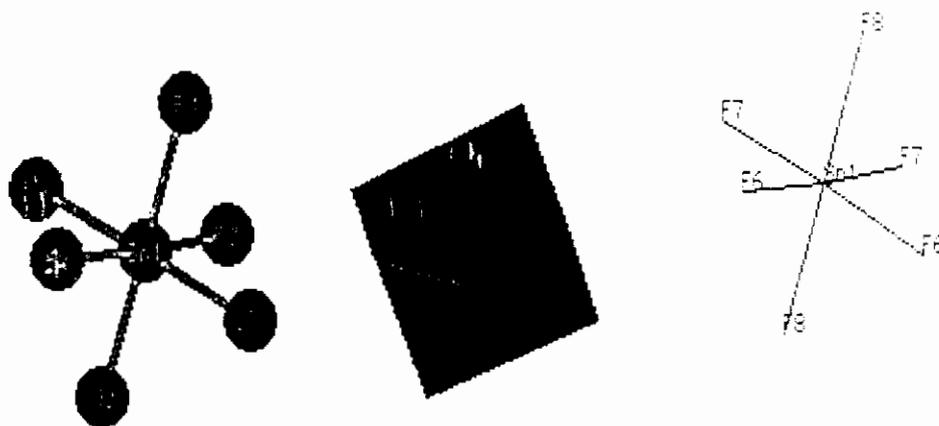


Figure 1a: Environnement octaédrique de Sn(1).

Ces distances sont comparables à celles citées dans la littérature $M\text{SnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$)^[33], $\text{FeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[34]. Les projections de Sn(1) et de son environnement immédiat selon les trois plans sont représentées sur les figures 2, 3, 4. Les octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ s'alignent le long de l'axe (\vec{c}) à $[a = 0 \text{ et } 1/2]$ (figure 2).

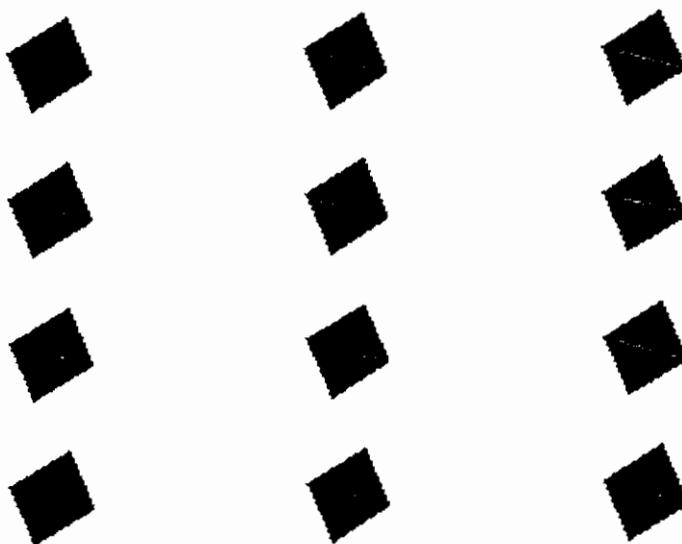


Figure 1b: Projection de l'entité anionique $[\text{SnF}_6]^{2-}$ sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

Nous retrouvons le même enchaînement sur la figure 3 le long de l'axe \vec{b} à $a = 0 \text{ et } 1/2$.

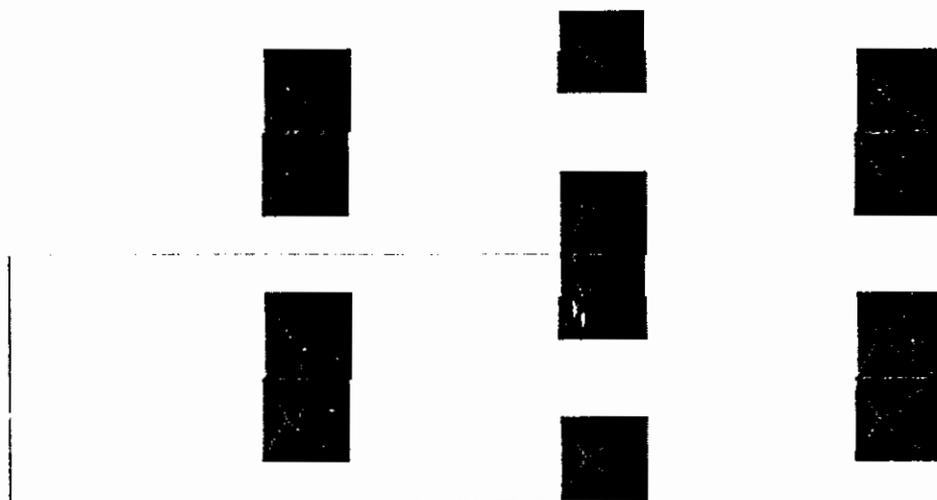


Figure 1c: Projection de l'entité anionique $[\text{SnF}_6]^{2-}$ sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} \end{pmatrix}$

La figure 4 montre un plan d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ qui se déploie légèrement en zigzag, nous remarquons aussi des files d'octaèdres $[\text{SnF}_6]^{2-}$ s'alignant le long de l'axe \vec{b} à $c = 1/4$ et $3/4$.

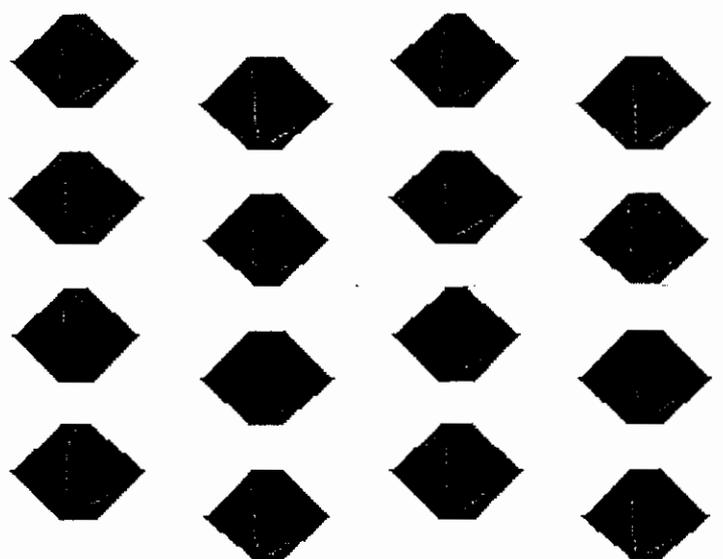


Figure 1d: Projection de l'entité anionique $[\text{SnF}_6]^{2-}$ sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix}$

La structure du composé à valence mixte $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}_6^{\text{II}}\text{F}_{16}$ est constituée de couches cationiques formés d'atomes de fluor et d'étain (II): $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}]_n^{2+}$ à $a = 1/3$ et $2/3$, ces couches sont intercalées par les octaèdres formés d'atomes de fluor et d'étain (IV): $[\text{SnF}_6]_n^{2-}$ à $a = 0$ et $1/2$ (Figure 1)

Les atomes de fluor entourant l'étain Sn(2) forme une bipyramide trigonale (figure 2a).

- Les positions axiales sont occupés par F(2) et F(4).
- Les positions équatoriales sont occupés par F(1), F(3) et les paires libre.

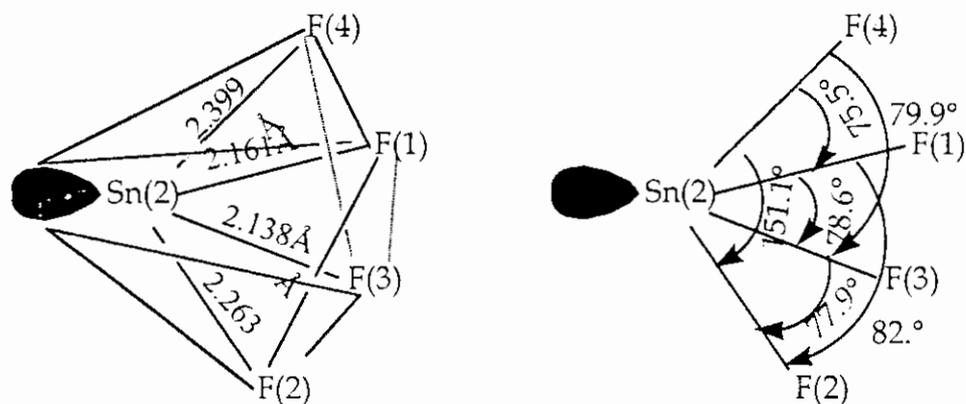


Figure 2a: Environnement immédiat de l'étain Sn(2) ; distances et angles de liaisons.

A plus longue distance c'est à dire supérieures à 2.55Å (en accord avec [*]: la distance Sn-F pour une interaction ionique pure et 2.12Å pour une interaction covalente), l'environnement devient octaédrique (figure 2b).

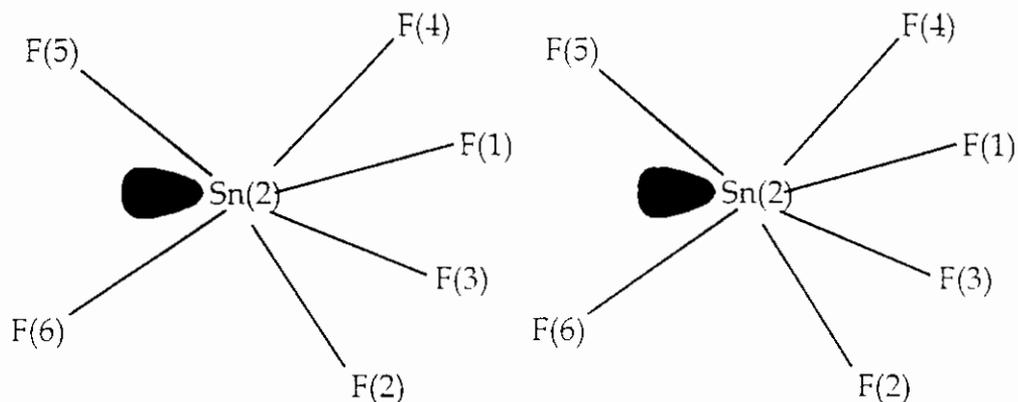


Figure 2b: Environnement octaédrique de l'étain Sn(2) ; distances et angles de liaisons.

L'environnement de l'étain Sn(3) est une bipyramide à base triangulaire: F(3) et F(8) occupent les positions axiales tandis que la base triangulaire est représentée par F(4), F(5) et par la paire libre.

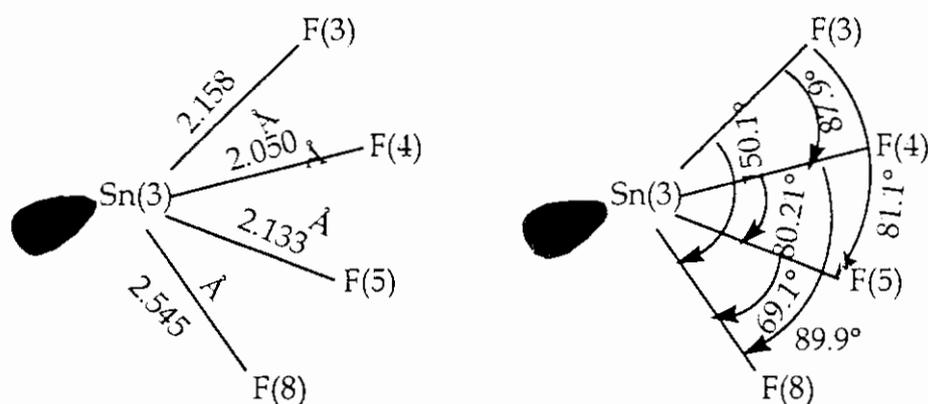


Figure 3a: Environnement immédiat de l'étain Sn(3) ; distances et angles de liaisons.

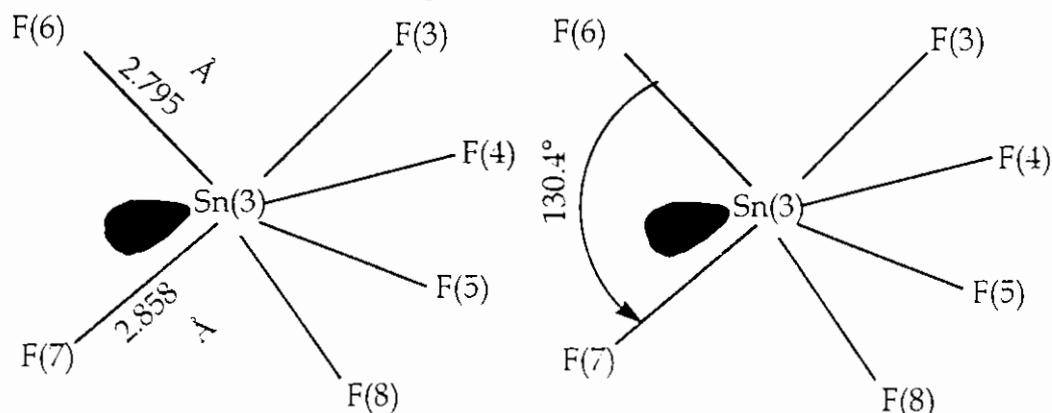


Figure 3b: Environnement octaédrique de l'étain Sn(3) ; distances et angles de liaisons.

L'étain Sn(4) est entouré par trois fluor et une paire libre donnant ainsi une géométrie tétraédrique déformée.

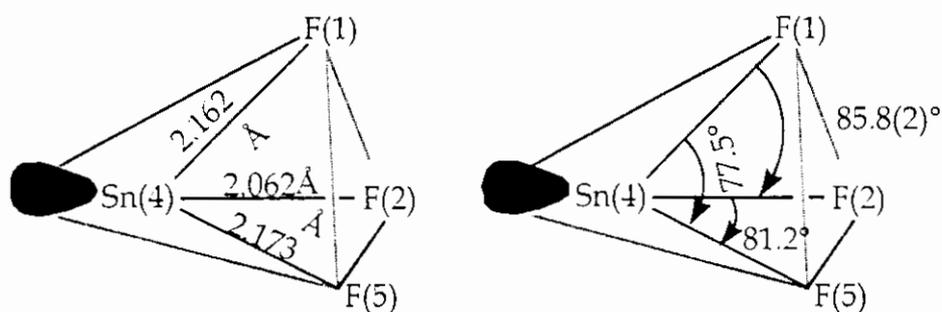


Figure 4a: Environnement immédiat de l'étain Sn(4) ; distances et angles de liaisons.

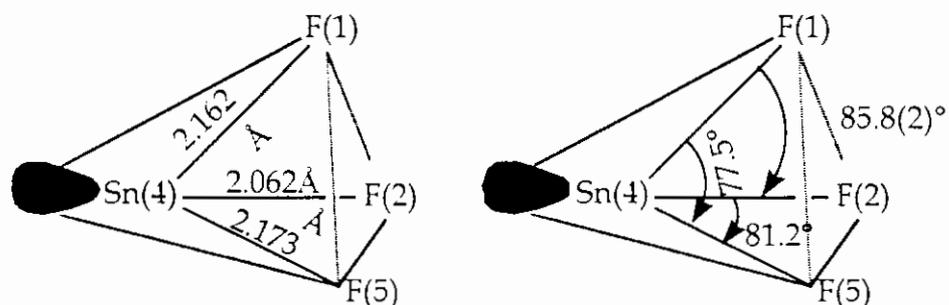


Figure 4a: Environnement octaédrique de l'étain Sn(4) ; distances et angles de liaisons.

Les atomes d'étain Sn(2), Sn(3) et Sn(4) s'associent pour donner des cycles à 4 étains, ces tétramères sont formés de deux atomes d'étains Sn(2), un atome Sn(3) et un atome Sn(4) (figure 5). Les atomes de fluor F(1), F(2), F(3) et F(4) pontent entre les étains.

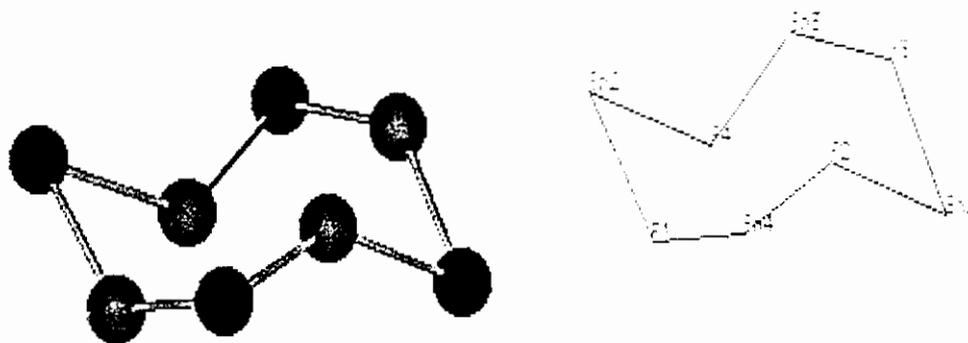


Figure 5: Tétramère $(\text{Sn}_4\text{F}_4)^{4+}$ distances et angles de liaisons

Ces tétramères sont reliés entre eux par les fluor F(5) qui pontent les atomes d'étain Sn(3) et Sn(4) (figure 6).

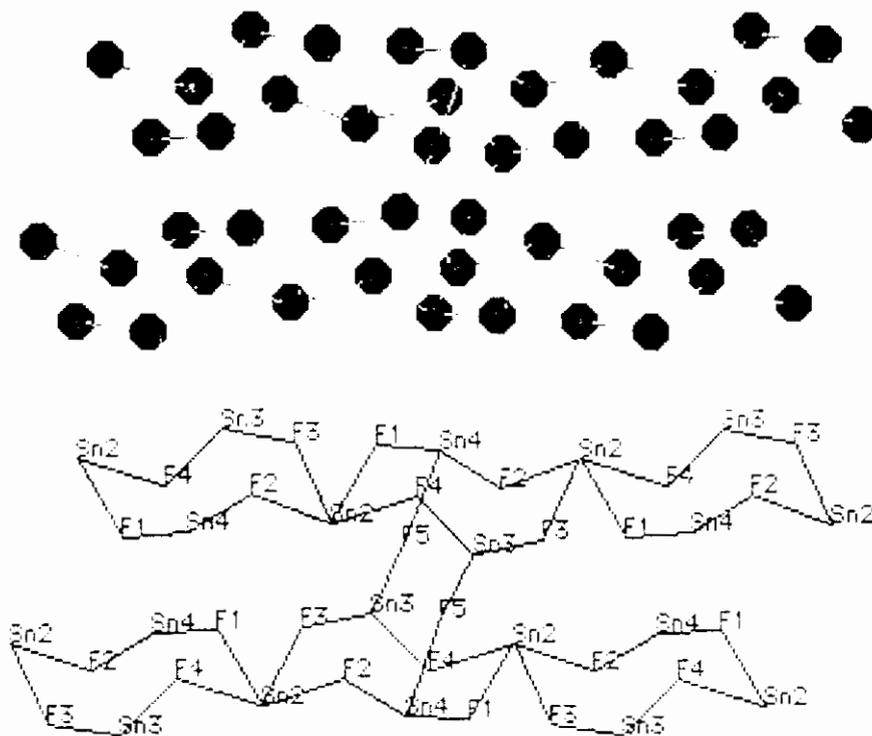


Figure 6: Tétramère $(\text{Sn}_4\text{F}_4)^{4+}$.

Ces tétramères se développent le long de C formant ainsi des chaînes infinies $(\text{Sn}_4\text{F}_4)_n^{4+}$ (figures 7.8 et 9) à $y = 0$ et $y = 1/2$.

L'unité asymétrique de cet enchaînement est représenté d'une part par deux atomes Sn(2), 2Sn(3) et 2Sn(4) et d'autres part par les 4 fluor du cycles (F(1), F(2), F(3) et F(4)) ainsi que les fluors qui n'appartiennent pas à ce cycle c'est à dire F(1), F(2), F(3) et F(4) et 2F(5), ce qui donne $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}]^{2+}$ (figure 7).

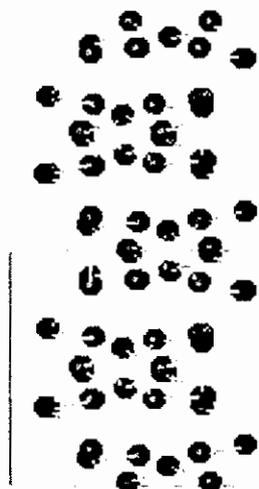


Figure 7: Enchaînement de l'entité cationique $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$.

Les tétramères $(\text{Sn}_4\text{F}_4)_n^{4+}$ reliés par les fluor F(5) donnent donc une couches cationique $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})_n^{2+}$ (figures 8 et 9).

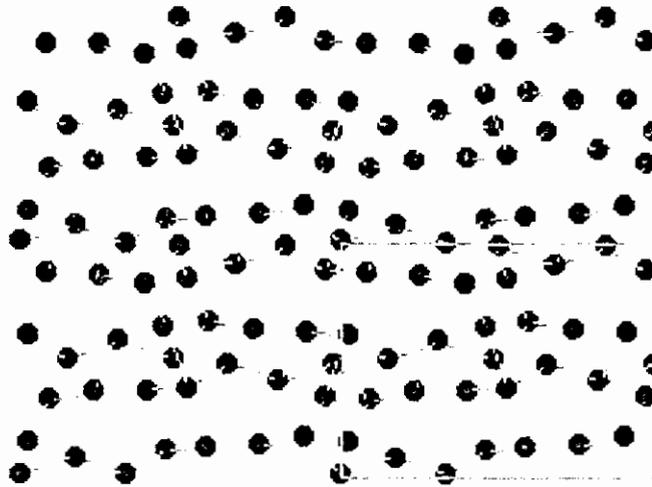


Figure 8: Projection de la couche cationique $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$

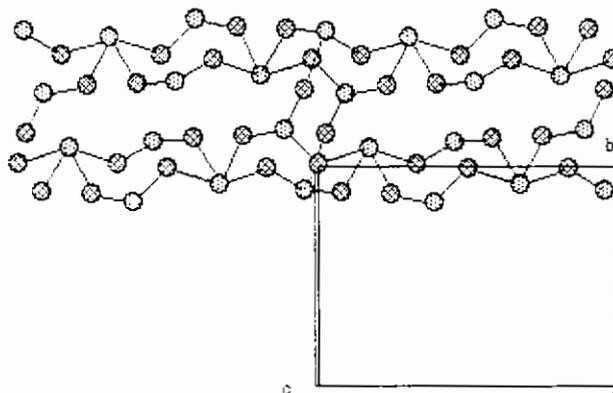


Figure 9: Projection de la couche cationique $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$

Ces couches cationiques parallèles au fluor (b.c) vont se répéter périodiquement le long de l'axe a (figure 10) à $x = 1/4$ et $x = 3/4$.

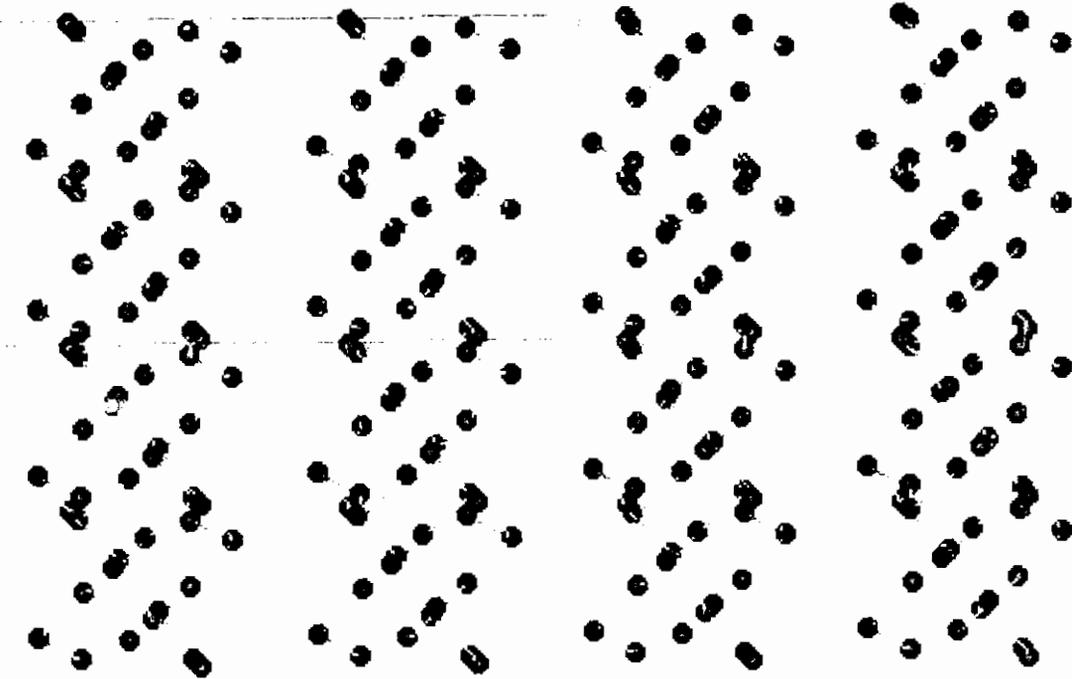


Figure 10a: Projection de plusieurs couches cationiques $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ sur le plan

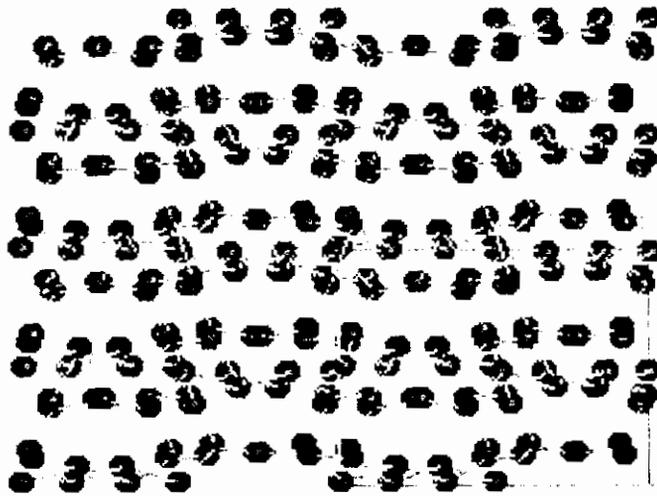


Figure 10b: Projection de plusieurs couches cationiques $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ sur le plan



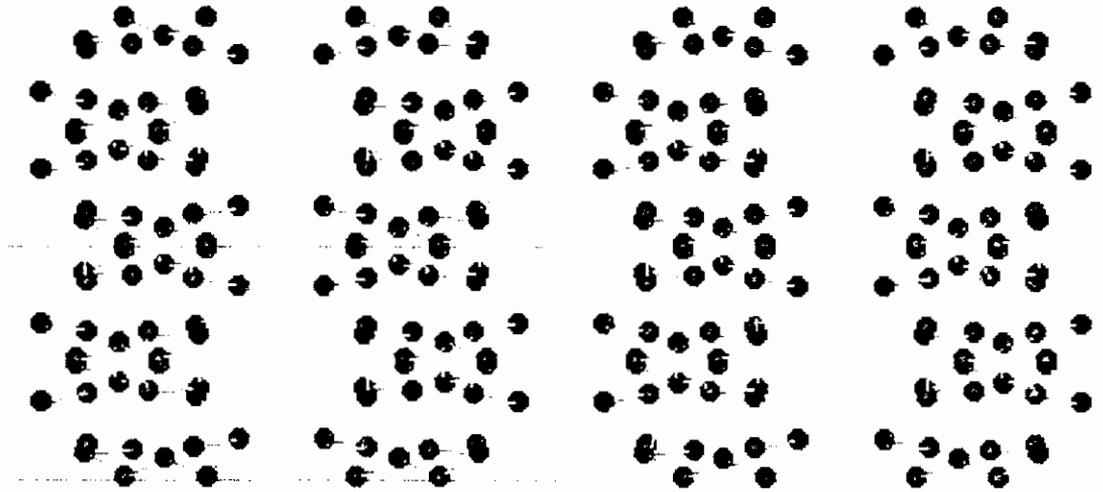


Figure 10c: Projection de plusieurs couches cationiques $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ sur le plan (a,b)

entre les vides laissés par les couches cationiques $(\text{Sn}_6\text{F}_{10})^{2+}$ vont s'insérer les couches d'octaèdres $(\text{SnF}_6)^{2-}$.

La cohésion est assurée essentiellement par les liaisons $\text{Sn}(3)\text{-F}(8) = 2.548$ (figure 11 et 12) la structure est consolidée par les interactions Sn-F à plus longue distance.

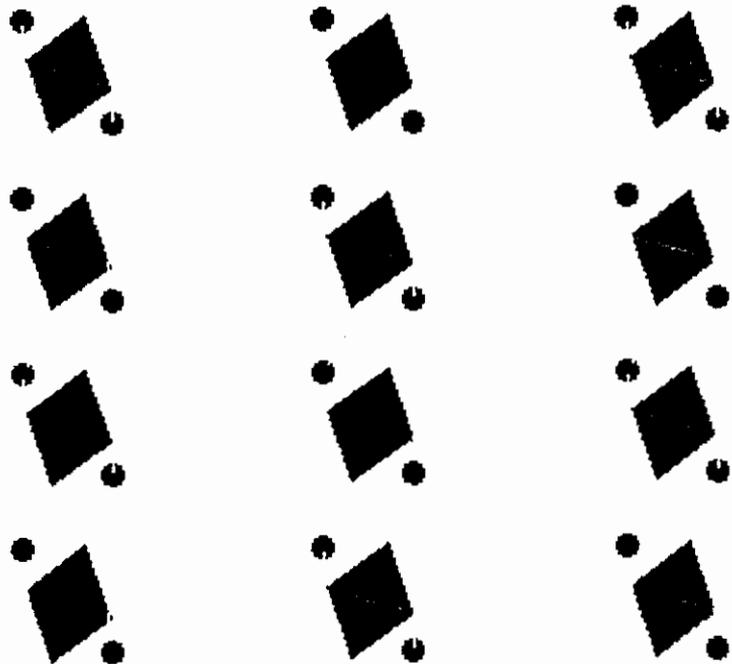


Figure 11a: Interactions $\text{Sn}(3) - \text{F}(8)$ sur le plan $\begin{matrix} \vec{a} & \vec{c} \\ \boxed{\text{a.c}} \end{matrix}$

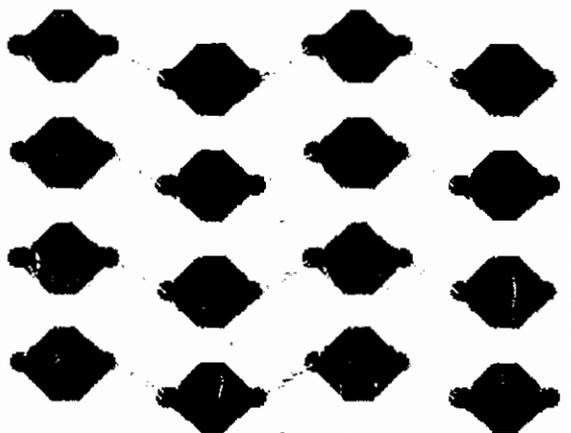


Figure 11b: Interactions Sn(3) – F(8) sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b}, \vec{c} \end{pmatrix}$

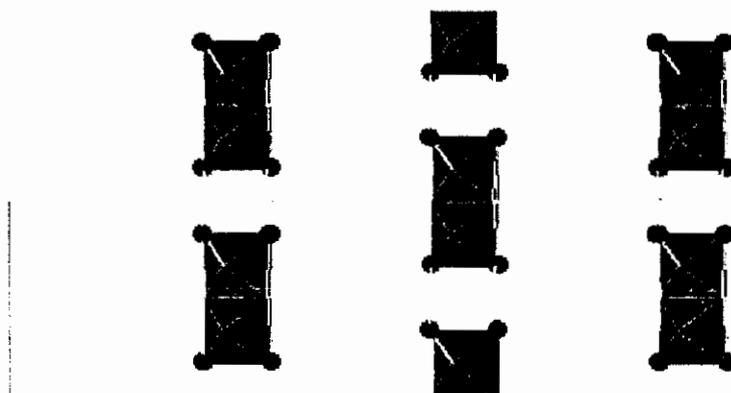


Figure 11c: Interactions Sn(3) – F(8) sur le plan (a,b)



Figure 12a: Projection sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{a}, \vec{c} \end{pmatrix}$ de la couche d'octaèdres [SnF6] située à $a = \frac{1}{2}$, montrant les Interactions Sn(3) – F(8)

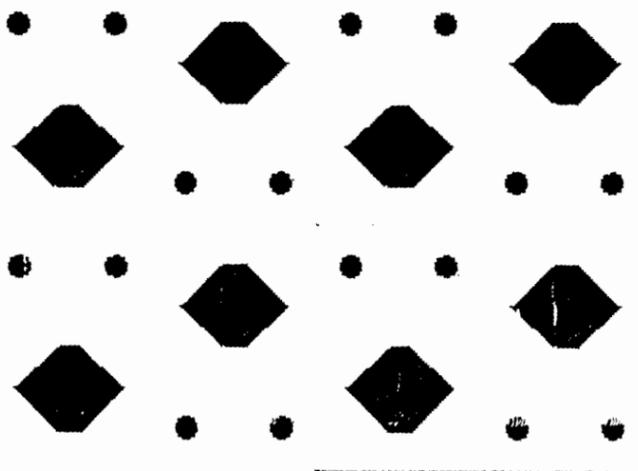


Figure 12b: Projection sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$ de la couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ située à $a = \frac{1}{2}$, montrant les Interactions Sn(3) – F(8)

Les figures 13 représentent les projections de la structure selon les trois plans (a,b), (b,c) et (a,c) .

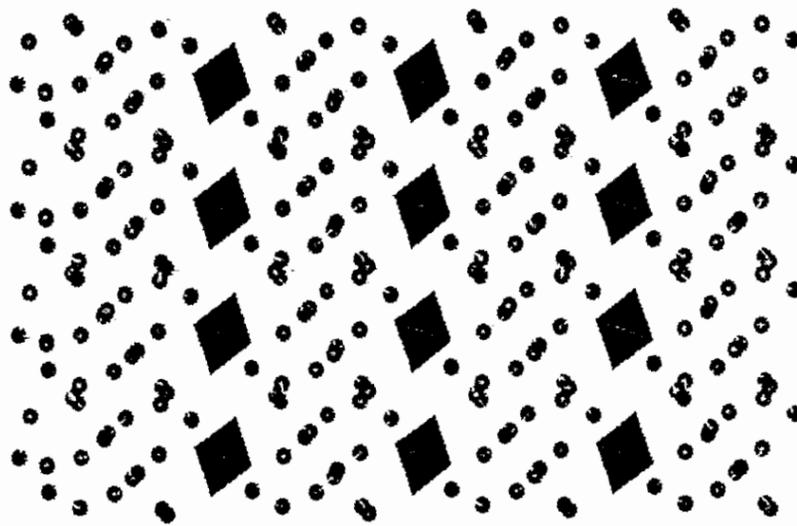


Figure 13a: Projection de la structure sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$

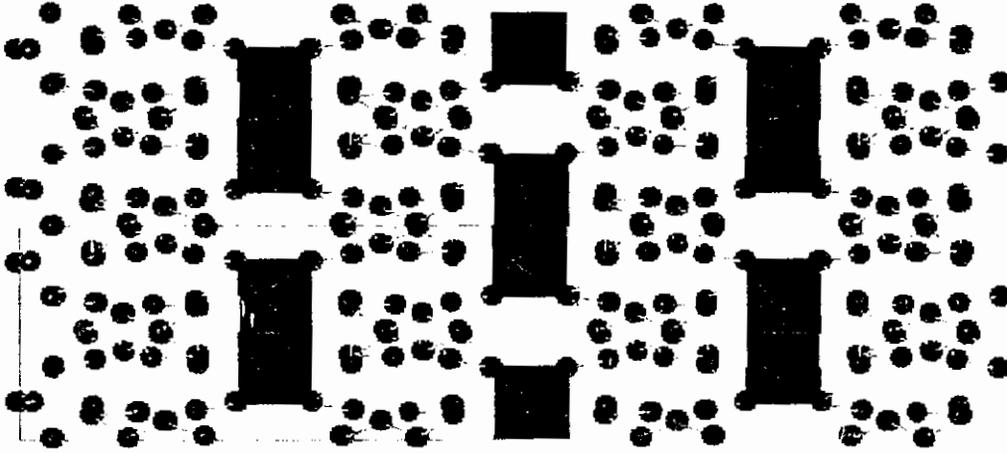


Figure 13b: Projection de la structure sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$

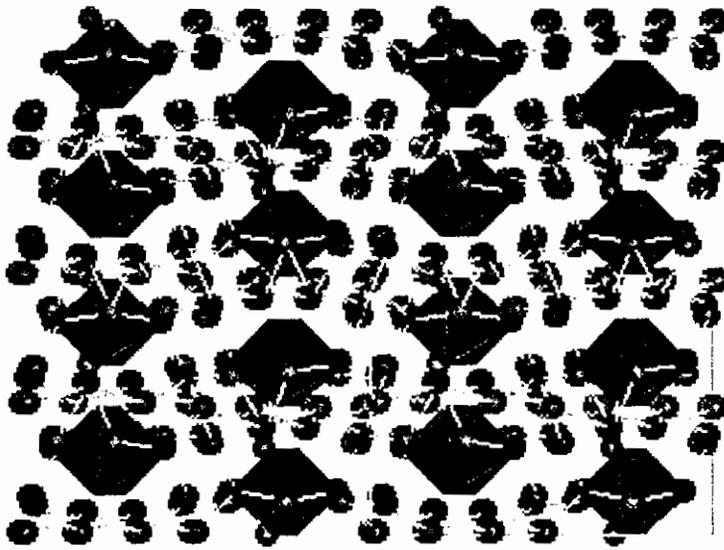


Figure 13c: Projection de la structure sur le plan $\begin{pmatrix} \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$

III-5- Discussion:

Parmi les composés mixtes de l'étain au degrés d'oxydation II et IV on note $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_3\text{F}_{11}$ ¹¹⁵ et $\text{TiSn}_6\text{F}_{16}$ ¹²². Le composé $(\text{NH}_4)_3\text{Sn}_3\text{F}_{11}$ cristallise dans le groupe d'espace Cmm2 du système orthorhombique avec des paramètres de maille : $a = 12.773(3)$, $b = 25.564(6)$, $c = 8.052(1)$.

La structure de ce composé est formé d'entités Sn_2F_5^- , SnF_6^{2-} et NH_4^+ dont la cohésion est assurée par des interactions à plus longue distance entre les atomes d'étain et de fluor, par des liaison hydrogène N-H...F à partir des ions ammonium. Elle est formée plus exactement de trois atomes d'étain(II) et trois atomes d'étain(IV). Les atomes d'étain(II) présentent une géométrie pyramidale trigonale dont les distances et angles de liaison sont comparables à celles de notre structure (il subissent la même influence de la paire libre), voir tableau XI. Les atomes d'étain(IV) présentent une géométrie octaédrique et l'un des octaèdres est très distordu, les angles F-Sn-F s'écartent notablement de 90 et 180° (F-Sn-F = 73(3), 104(2)°). Ceci résulte des interactions fluor-étain et la présence des ions ammonium. Notre composé Sn_7F_{16} est isotype avec $\text{TiSn}_6\text{F}_{16}$ présentant approximativement les même paramètres cristallins (voir tableau suivant)

Tableau 10 : Paramètres cristallins des composés Sn_7F_{16} et $\text{TiSn}_6\text{F}_{16}$

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	b(°)	SG
$\text{TiSn}_6\text{F}_{16}$	18.418(2)	7.68(1)	10.837(1)	90.32	C2/c
Sn_7F_{16}	18.800(5)	7.735(3)	10.821(5)	90.73	C2/c

Le composé $\text{TiSn}_6\text{F}_{16}$ est formé d'une entité anionique $[\text{TiF}_6]^{2-}$ dans laquelle l'atome de Titane occupe une position spécial (4e), les distances Ti-F varie entre 1.81(3)Å et 1.838(4)Å. ces distances sont légèrement différentes des nôtres, cette différence est dû à la nature du métal (Ti), l'octaèdre est légèrement déformé, cette déformation est dû essentiellement aux interactions Sn-F.

L'entité cationique $[\text{Sn}_6\text{F}_{10}]^{2+}$ est formée par six atomes d'étains présentant deux géométries:

Une géométrie pyramidale trigonale dont la paire libre occupe le sommet, les distances et angles de liaisons varient entre 2.04-2.26Å et 78-88.8° respectivement.

¹²² - Y. K. Kokunov, I. E. Rakov, Y. A. Buslaev, A. V. Yatsenko, L. A. Aslanov, Journal of Fluorine Chemistry, 52, 209-219, (1991).

Une géométrie bipyramidale trigonale légèrement déformée. Les distances varient entre 2.155(1)Å et 2.408(2)Å, les angles F-Sn-F = 150.38° au lieu de 180°. ces distances et angles de liaisons sont comparables à celles de Sn₇F₁₆ (les atomes subissent la même influence de la paire libre) (voir tableau 11).

La cohésion entre les couches est assurée par les interactions Sn-F qui varient entre 2.40 et 3.10Å.

Tableau 11 : Comparaison des distances des deux structures (NH₄)₃Sn₃F₁₁ et Sn^{IV}Sn^{II}₆F₁₆ et TiSn₆F₁₆

Composés	Sn(II)		Sn(II)		Sn(IV)	
	Fluor Ponteur		Fluor Terminal		Fluor Terminal	
	Distance min (Å)	Distance max (Å)	Distance min (Å)	Distance max (Å)	Distance min (Å)	Distance max (Å)
(NH ₄) ₃ Sn ₃ F ₁₁	2.10(2)	2.16(2)	1.982(2)	2.08(2)	1.79(5)	1.99(2)
Sn ₇ F ₁₆ *	2.050(6)	2.339(6)	-----	-----	1.880(1)	1.894(8)
TiSn ₆ F ₁₆	2.044(2)	2.408(2)	-----	-----	-----	-----

* *Présent travail*

III-6- Conclusion:

Nous avons synthétisé un nouveau composé fluoré mixte d'étain aux deux degrés d'oxydation II et IV. La structure de ce composé est formé de couches de tétramères constituées d'atomes d'étain(II) et de fluor, ces couches sont intercalées par des octaèdres [Sn^{IV}F₆]²⁻.

Une analyse spectroscopique Mössbauer de l'étain ¹¹⁹Sn est envisagée.

Cette technique permet d'étudier les paramètres suivants:

- 1- Le Degré d'oxydation.
- 2- La Nature des anions qui entourent l'étain.
- 3- La stéréoactivité de la paire libre de l'étain divalent c'est à dire la stéréoactivité ou non stéréoactivité donc la nature des liaisons étain-anion (ionique ou covalente) et la nature des orbitales de valence de l'étain (Hybridées ou pas).

CHAPITRE V

**INFLUENCE DE LA PAIRE
LIBRE SUR LA GEOMETRIE
DE L'ETAIN**

INFLUENCE DE LA PAIRE LIBRE SUR L'ENVIRONNEMENT DE L'ETAIN (II)

I- INTRODUCTION :

L'étain est un élément qui appartient au groupe IVB du tableau périodique avec une configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, il a pratiquement le même comportement chimique que le Germanium et le Plomb. Il forme des composés dans ses deux états d'oxydation +2 et +4; Cependant Sn^{2+} est plus stable que Ge^{2+} et moins stable que Pb^{2+} . Cette règle est due à l'augmentation de l'électropositivité de l'élément du groupe IV, en parcourant ce groupe de haut en bas. Il en résulte un caractère plus métallique des éléments, un haut degré d'ionisation et un bas degré de stéréoactivité de la paire libre dans l'état d'oxydation +2.

La caractéristique pouvant être utilisée afin de comparer les propriétés des composés d'un élément, est la manière dont ses électrons de valence sont impliqués dans les liaisons.

Par formation de complexes: inclure les orbitales 5p et 5d vides dans l'hybridation comme orbitales acceptrices.

Par le recouvrement de l'orbitale de la paire libre avec une orbitale inoccupée de l'espèce acceptrice.

La configuration électronique de l'étain lui permet de former des composés covalents, utilisant les deux électrons de l'orbitale p. Si les électrons de la $5s^2$ ne participent pas dans la formation des composés, alors l'angle de la liaison dans une molécule telle que SnX_2 s'approchera de 90° (figure 1.1).

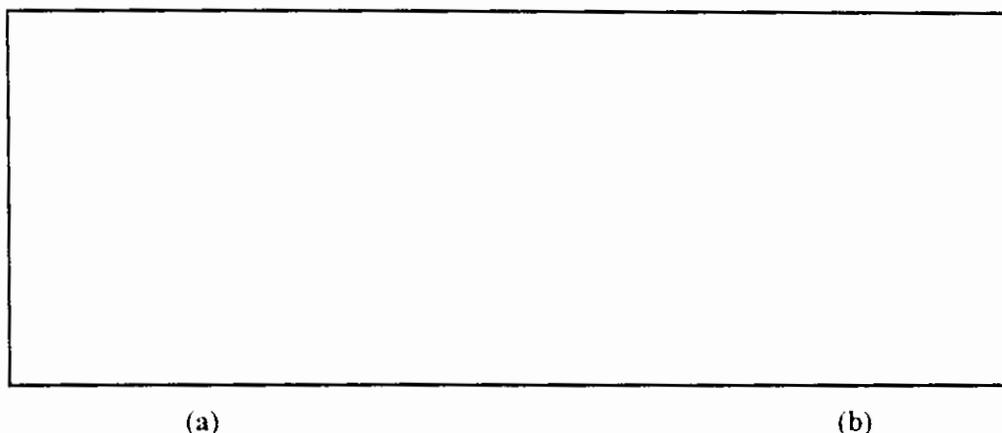


FIGURE 1.1 Stéréochimie des orbitales hybridées de l'étain(II):

a- p2 et b- Sp2

Néanmoins les électrons 'S' participent souvent dans l'hybridation Sp^2 conduisant à un angle de liaison d'environ 120° (fig 1.1b). Effectivement l'angle de la liaison est inférieur à 120° parce que la répulsion paire libre_liaison est supérieure à la répulsion liaison_liaison (VSEPR, règle N°2) [123,124].

Prenons le chlorure d'étain (II) comme exemple, sa structure en phase gazeuse est représentée sur la figure 1.2a. Des liaisons covalentes sont formées à partir des deux orbitales hybridées Sp^2 et des ions chlorures avec un doublet libre directionnel.

Une orbitale p vide, possédant la même énergie que celles engagées dans les liaisons, est impliquée dans la formation des complexes d'étain(II), elle fait un angle droit avec le plan de la molécule (figure 1.2b).

Les composés de l'étain bivalent ayant un caractère covalent prononcé, se comportent tel des accepteurs monofonctionnels pour donner des ligands monodentates, et par conséquent former des complexes ayant comme ligand SnX_2 .

La stéréochimie de ce type de complexe d'étain(II) est basée sur le "recouvrement" de la paire libre du ligand avec l'orbitale p vide de l'étain. Les molécules de ce type ont probablement des structures moléculaires déformées (figure 1.2c).

(a) (b) (c)

FIGURE 1.2:

Les tailles relatives de l'étain et des ions fluorures (ou oxydes) favorisent une coordination octaédrique de l'étain. Cependant la présence de la paire libre hybridée non liée sur l'étain [125] diminue le nombre de coordination et déforme fortement le polyèdre de coordination de l'étain[126].

¹²³- A.G.McKenna and J.E.McKenna, *J.Chem.Educ.*, (1984), 61, 771.

¹²⁴- H.O.Dessey et al., *J.Chem.Educ.*; (1983), 60, 220.

¹²⁵- Donaldson, J.D., in " *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 8: The Chemistry of Bivalent Tin* ", F.Albert Cotton, Ed., Interscience Publishers, New York, (1967), 287-356.

¹²⁶- Abel, E.W, in " *Comprehensive Inorganic Chemistry, Volume 2* ", Bailar, J.C., Emeléus, H.J., Sir Ronald Nyholm, and Trotman-Dickenson, A.F., Eds., Pergamon Press, Oxford, (1973), 51.

II- DISCUSSION :

L'application de la théorie de VSEPR (Valence Shell Electron Paire Repulsion)^{[127],[128]} prédit une géométrie non plane pour les composés à base d'étain (II). Ces composés adoptent des structures dans lesquelles le métal a un nombre de coordination supérieur à deux, soit par complexation, chélation ou par des ponts.

La géométrie de base est généralement une pyramide à base trigonale (Figure 2a), mais, les liaisons additionnelles ou les contacts existants conduisent à une bipyramide pseudo-trigonale déformée (Figure 2b), pyramide à base carrée (Figure 2c), octaèdre déformé (Figure 2d). Les géométries observées sont en général la pyramide à base trigonale, la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Les distorsions de la géométrie idéale sont fréquemment rencontrées et la distinction entre la coordination deux et la coordination quatre est quelquefois sémantique, quant aux coordinations supérieures à quatre, elles sont rarement observées.

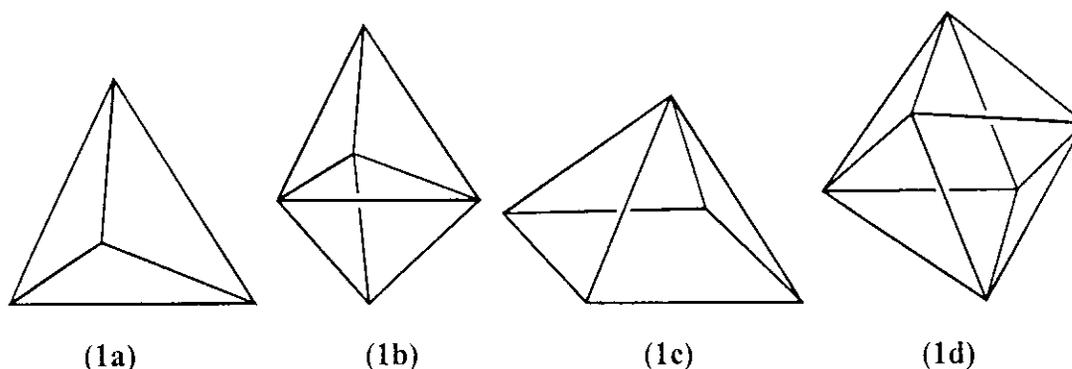


Figure 2: Différentes géométries de l'étain (II)

La coordination tétraédrique n'est observée que pour les composés de type R_4Sn (où R est un radical organique) et les dérivés R_nSnX_{4-n} qui sont soit encombrés stériquement ou dans lesquels les ligands sont faiblement électronégatifs et pauvres en électrons. L'étain dans ce cas tend à compléter sa coordination à 5 ou 6. Les coordinations les plus élevées généralement observées sont de 5 et 6, cependant quelques exemples de coordination 7 et 8 sont cités dans la littérature^{[129],[130]}. Dans les composés où l'étain a une coordination 5 la géométrie qui prédomine est la bipyramide à base triangulaire. L'étain (IV) présente une géométrie octaédrique légèrement déformée. La plus courte distance est dans le plan équatorial (figure 4).

¹²⁷A.G McKenna and J.E. Mc Kenna, *J Chem Educ*, 1984,61,771

¹²⁸Desseyn and al, *J.Chem.Educ* 1983,60,220

¹²⁹G.S Brownlee, A.Walker, S.C Nyburg and J.T Szymanski, *Chem. Commun.* 1971,1073

¹³⁰C.D.Garner, P.Sutton and S.C Wallwork, *J.chem.Soc (A)* 1967,1949

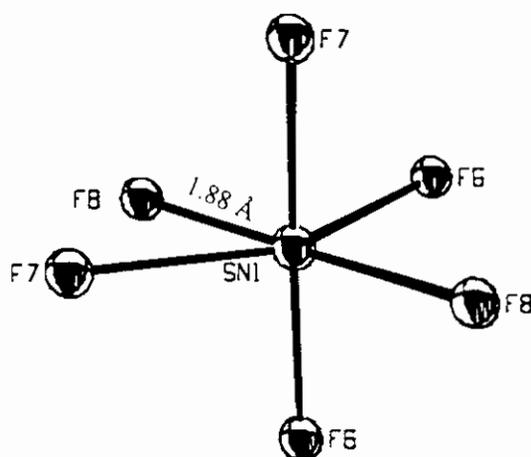


Figure 3: ORTEP de Sn et de son environnement dans $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}_6\text{F}_{16}$

Les problèmes concernant la stéréoactivité des éléments à paire libre ont fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années.

La géométrie de l'environnement de l'étain divalent dans les fluorures, chlorofluorures et oxyfluorures de l'étain (II) montre que la paire d'électrons libre nécessite un volume comparable à celui d'un anion.

Si les paires libres sont localisées sur certains sites du réseau, l'arrangement des doublets libres et des anions correspond à un empilement hexagonal compact. Dans d'autres cas ces paires libres se regroupent dans des plans et forment des clusters donnant ainsi une forte texture au matériau.

Deux méthodes d'approche et de compréhension de la cristalochimie de l'étain divalent, comportant une paire libre stéréoactive, semblent particulièrement adaptées aux cas des complexes que nous avons étudiés:

- L'approche de GALY-ANDERSSON^{[131],[132]}, basée sur la théorie de GILLESPIE et NYHOLM^[133].

- L'approche de I.D.BROWN^[134], basée sur la théorie de la valence de liaison.

Nous allons examiner l'apport de chacune des deux approches à la compréhension des structures de nos complexes.

les études des différentes structures de composés halogéno-stanneux ont montré que l'atome d'étain présente différentes géométries selon son environnement. En effet, nous avons rencontré plusieurs types

¹³¹- J. Galy, G. Meunier, S. Andersson & A. Astrom, *J. Sol. State Chem.* 13, 142 (1975)

¹³²- S. Andersson & A. Astrom, *NBS special publication 364, Sol. State Chem. Proceedings of Materials Research Symposium* (1972).

¹³³- R. J. Gillespie & R. S. Nyholm, *Quarterly Rev. Chem. Sos.* 11, 339, (1957)

¹³⁴- I. D. Brown, *J. Sol. State Chem.* 11, 214, (1974)

d'environnement^{135 136} de l'étain parmi lesquelles on peut citer la pyramide trigonale, la bipyramide à base triangulaire, la pyramide à base carrée et l'octaèdre. Ces différentes géométries sont très influencées par la présence de la paire libre de l'étain et aussi par les différents ligands liés à l'étain. Nous avons rassemblé dans le tableau 1, tous les complexes Fluoro-stanneux et fluoro-chlorures stanneux, que nous avons étudiés dans les chapitres précédents. Nous discuterons l'influence des différents paramètres sur la géométrie de l'étain.

Tableau 1: Géométrie de l'étain dans nos complexes fluorés et (ou) chlorofluorés

N°	Composés	SnX3E	SnX4E	SnX5E	SnX6
1	(M) ₃ Sn ₅ Cl ₃ F ₁₀ M=(NH ₄),K	---	X(2)	X(1)	---
2	(NH ₄)SnCl ₂ F	X(1)	---	---	---
3	(NH ₄)Sn ₂ ClF ₄	---	X(4)	---	---
4	MSnCl ₄ .H ₂ O M=(NH ₄),K	X(1)	---	---	---
5	Na ₃ Sn ₄ Cl ₅ F ₆ .2H ₂ O	X(2)	---	---	---
6	Cs ₂ Sn ₆ Cl ₃ F ₁₁	---	X(2)	---	---
7	Sn ₄ F ₇ Cl	X(1)	X(1)	---	---
8	K ₂ SnF ₆ .H ₂ O	---	---	---	X(1)
9	CuSnF ₆ .4H ₂ O	---	---	---	X(1)
10	KNaSnF ₆	---	---	---	X(1)
11	KSnCl ₃ F ₂ .4H ₂ O	---	---	---	X(1)
12	Na ₃ SnF ₇ .HF	---	---	---	X(1)
13	Li ₃ SnF ₇ .HF	---	---	---	X(1)
14	MSnF ₆ .6H ₂ O M=(Mn,Fe,Co,Ni,Zn)	---	---	---	X(1)
15	Sn ₇ F ₁₆	X(2)	X(1)	---	X(1)

¹³⁵ G. Denes, R. Bugeno-Valesquez, G. Corrales, A. Niggebrugge, A. Mousser and H. Merazig. " Réaction of stannous fluoride and 3d Transition Metal salts in aqueous solution " 77th Canadian Society for Chemistry Conference, Winnipeg, Manitoba, Canada, May 29-june 2, 1993.

¹³⁶ G. Denes, A. Mousser and H. Merazig, *Hyp. inter.* 90, 243, 247 (1994)

L'analyse du tableau 1, nous permet de remarquer que tous les composés à l'étain(IV), (c'est à dire ceux étudiés au chapitre III) présentent une géométrie octaédrique de l'atome d'étain. De plus, ils présentent tous un seul site d'étain [X(1)].

Le seul autre composé qui exhibe cette géométrie octaédrique est le complexe $\text{Sn(IV)Sn(II)}_6\text{F}_{16}$ pour l'étain Sn(1). Il est également important de remarquer que c'est le seul composé qui montre trois géométries différentes pour quatre types d'étain.

Les sept premiers complexes du tableau 1, représentent ceux étudiés au chapitre II et aucun d'eux ne possède de géométrie octaédrique à courtes distances.

Le premier complexe cité dans le tableau 1, en l'occurrence $\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ est le seul à avoir un site d'étain avec une géométrie SnX5E ; il possède en plus de ce site, deux autres sites d'étain à géométrie SnX4E (bipyramide à base triangulaire).

Les composés numérotés de 2 à 7 dans le tableau 1, présentent la géométrie SnX3E ou SnX4E ou les deux en même temps, comme c'est le cas de $\text{Sn}_4\text{F}_7\text{Cl}$. On peut aussi remarquer que le composé $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$, possède quatre sites d'étain différents ayant tous la même géométrie (SnX4E).

Nous allons maintenant essayer de voir si les approches de Galy-Andersson et celle de Brown s'adaptent bien à nos complexes.

1- Model de Galy-Andersson: Galy et Andersson ont montré que la paire libre stéréoactive occupe un volume comparable à celui d'un anion. La comparaison du volume par anion dans les structures compactes et dans les structures comportant des paires libres non liées E, permettait de mettre en évidence l'activité stéréochimique de cette paire libre.

Sur la base de cette hypothèse, nous avons dressé trois tableaux, résumant chacun un type de géométrie. Le tableau 2 rassemble les composés ayant des sites d'étain à géométrie SnX3E, c'est à dire tétragonale ou «pyramidale trigonale». La valeur a correspond à la distance moyenne anion-anion (X-X) (figure 4).

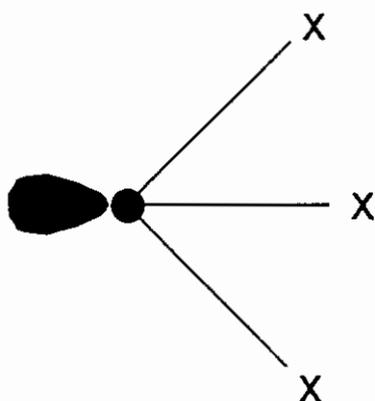
Figure 4 : Géométrie du tétraèdre SnX₃E.

Tableau 2: Géométrie du tétraèdre SnX₃E dans quelques complexes fluorés et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)

Composés	a(A)	d(A)	v(°)
(NH ₄)SnCl ₂ F	3.34	2.407	87.6
MSnCl ₄ .H ₂ O (M = NH ₄ ,K)	3.58	2.563	88.85
Sn ₇ F ₁₆	2.783 (Sn4)	2.132	81.50
	2.830 (Sn3)	2.114	83.06
Sn ₄ F-Cl	2.823	2.178	81.33
Na ₃ Sn ₄ Cl ₅ F ₆ .2H ₂ O	3.073	2.353	81.07
α-SnF ₂	2.80	2.10	83.4
NaSn ₂ F ₅	2.86	2.16	84.9

a = Distance moyenne X-X.

d = Distance moyenne Sn-X.

v = Moyenne des trois angles X-Sn-X.

Le tableau 2 nous permet d'affirmer que les étains contenus dans nos composés et ayant un environnement du type SnX₃E, suivent parfaitement le modèle de Galy-Andersson. De plus, on peut remarquer que les valeurs a et d sont fonction de la nature de l'anion entourant l'atome d'étain.

Dans MSnCl₄.H₂O, où tous les anions sont des chlore, les valeurs de a et d sont les plus élevées, ensuite vient NH₄SnCl₂F qui présente l'entité SnCl₂F⁻, c'est à dire un fluor et deux chlore. Donc en général plus l'anion est gros plus la distance Sn-X est grande et plus les valeurs a et d sont élevées. A quelque exception près, la moyenne des angles X-Sn-X suit également cette règle, car plus l'anion est volumineux, plus les répulsions entre anions sont importantes et plus l'angle v doit être élevé.

Tableau 3: Géométrie de l'octaèdre SnX₅E dans quelques complexes fluorés et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)

Composés	a1(A)	a2(A)	d1(A)	d2(A)	ψ (°)
M ₃ Sn ₅ Cl ₃ F ₁₀ (M = NH ₄ , K)	2.70	2.76	2.57	2.05	74.6
TeO ₂ (HP)	3.11	2.81	2.19	1.91	86.5
α -SnF ₂	3.25	2.80	2.35	2.05	79.1
β -SnF ₂	3.38	2.91	2.39	1.89	85.0

a1 = Distance moyenne X-X équatoriale.

a2 = Distance moyenne X_{axial}-X_{équat}.

d1 = Distance moyenne équatoriale M-X.

d2 = Distance axiale M-X.

ψ = Moyenne des angles X_{axial}-M-X_{équat}.

Dans ce cas de géométrie, nous avons un seul composé qui est M₃Sn₅Cl₃F₁₀ qui présente des valeurs de a2, d1 et d2 qui se rapprochent des autres composés du tableau 3, cependant nous avons la valeur de a1 qui est inférieure à celles des autres complexes.

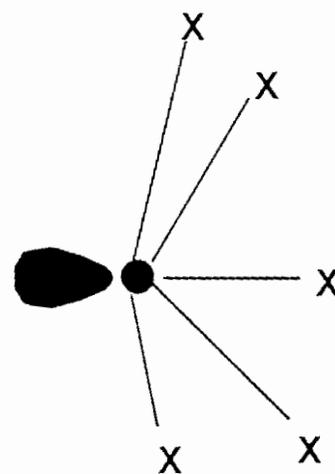


Figure 5: Géométrie de l'octaèdre SnX₅E.

Tableau 4: Géométrie de la pyramide à base triangulaire SnX₄E dans quelques composés fluorés et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)

Composés	a1(A)	a2(A)	d1(A)	d2(A)	α (°)	β (°)
NH ₄ Sn ₂ ClF ₄	2.92	2.56	2.15	2.37	132.2	86.9
M ₃ Sn ₅ Cl ₃ F ₁₀ (M = NH ₄ , K)	2.83	2.69	2.21	2.42	131.4	86.3
Cs ₂ Sn ₆ Cl ₃ F ₁₁	2.85	2.72	2.25	2.45	122.7	88.8
Sn·F ₁₆	2.72	2.85	2.15	2.33	151.1	78.6
Sn ₄ F·Cl	2.80	2.71	2.17	2.40	134.0	80.6
TeO ₂ (HP)	2.90	2.70	1.92	2.09	163.9	98.9
γ -SnF ₂	3.25	3.45	2.13	2.37	140.0	99.0
KSnF ₃ ·1/2H ₂ O	2.80	2.81	2.02	2.27	155.1	87.5
NaSn ₂ F ₅	2.91	2.77	2.07	2.37	142	89

a1=Distance équatoriale anion-anion

a2=Distance moyenne anion axiale-anion équatorial

d1=Distance moyenne cation-anion équatoriale

d2=Distance moyenne cation-anion axial

α = angle axial anion-cation-anion

β = angle équatorial anion-cation-anion

A travers le tableau 4, on peut remarquer que le modèle de Galy-Andersson s'adapte très bien à nos complexes.

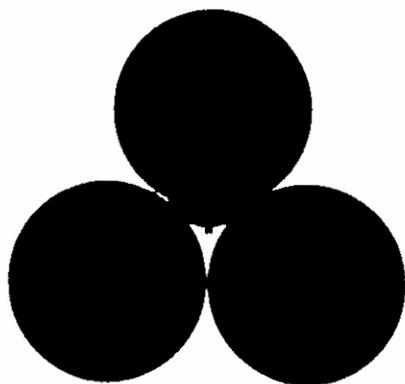


Figure 6a

AB = AC = BC = a1

AE = EC = EB = a2

AD = BD = d1

DE = d2

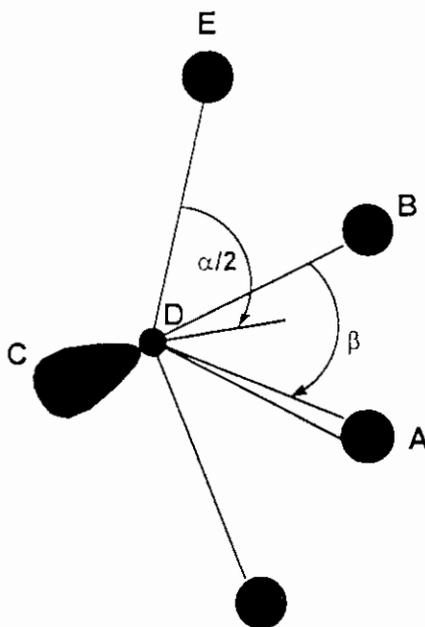


Figure 6b

2- Model de I. D. Brown : I. D. Brown a fait remarquer que le rapport des rayons ioniques cation/anion, pour les oxydes et fluorures de cations Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Xe(VI) était de l'ordre de 0.5 à 0.7. ce qui signifie que ces cations devraient se trouver en coordinance six (6). Les écarts à la symétrie octaédrique sont dus à l'activité stéréochimiques de la paires libre, qui, occupant un des sommets du polyèdre de coordination, repousse les anions. d'ou une baisse de la coordinance et une distorsion des polyèdres. I. D. Brown a classifié ces distorsions en cinq catégories, notées A, B, C, D, E (figure 7).

Les valeurs S de chaque liaison Sn-F calculées par la relation:
 $S = S_0 (R/R_0)^{-N}$ avec $S_0 = 0.4$; $R_0 = 2.26\text{Å}$; $N = 3.5$

La forme A correspond à la bipyramide trigonale MX₄E, C au tétraèdre MX₃E et E à l'octaèdre MX₅E.

Les configurations B et D sont des formes intermédiaires entre les trois premières configurations.

La présence de deux liaisons fortes, deux liaisons moyennes et deux liaisons très faibles est en bon accord avec la configuration A: (2F, 2M, 2tf).

Exemples: γ -SnF₂, Sn(2) de Sn₂OF₂, TeO₂, Sn(2) de Na₄Sn₃F₁₀ et KSnF₃.1/2H₂O.

La présence de deux liaisons très fortes, une liaison forte, une liaison moyenne et deux liaisons très faibles, correspond à la configuration B (2TF, 1F, 1M, 2tf). Ces polyèdres intermédiaires entre le tétraèdre et la bipyramide trigonale.

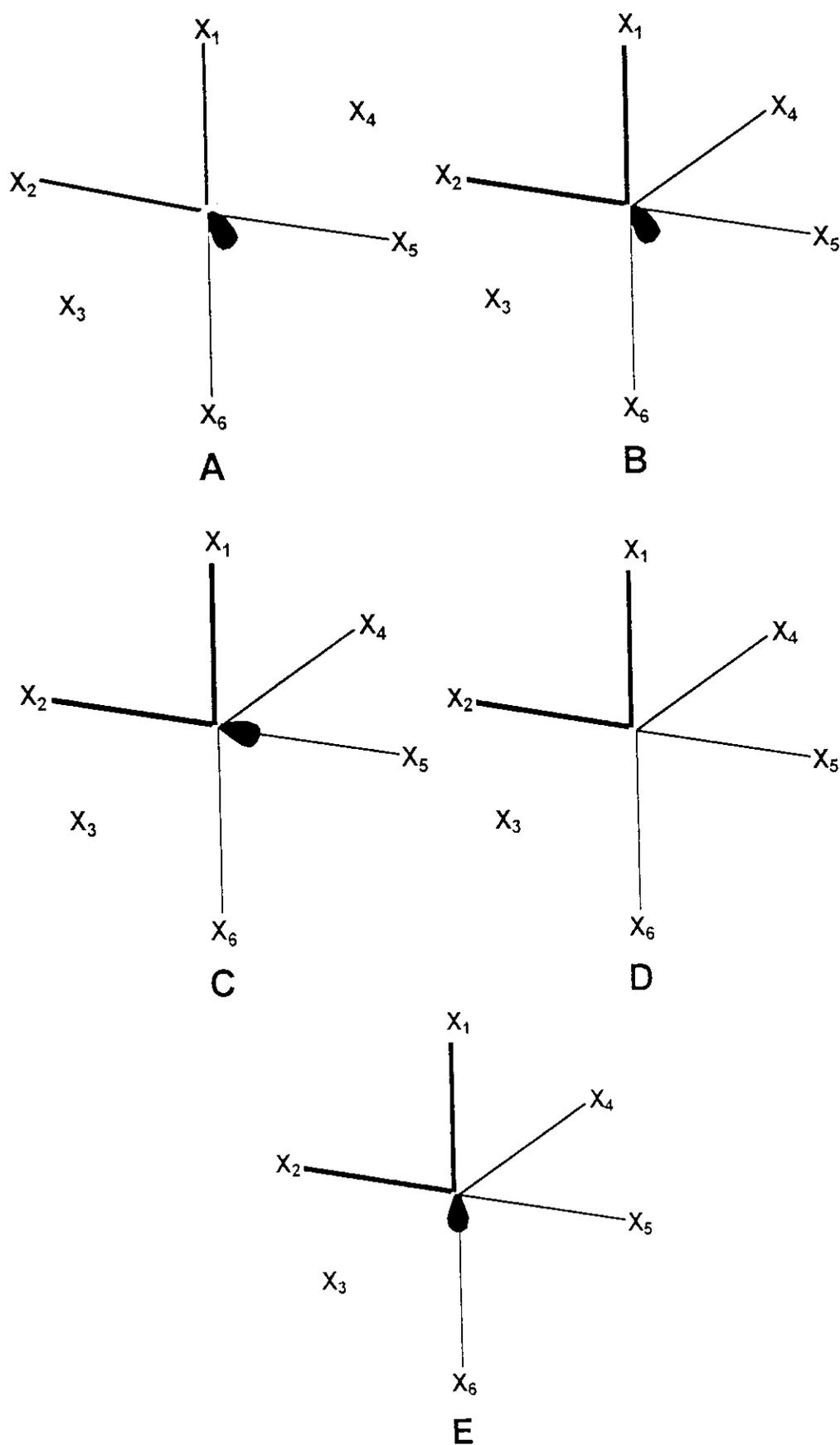


Figure 7 : Arrangement de X (X = O, F) se trouve entouré de Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Sb(VI)

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles phases de fluorures et chlorofluorures de l'étain, de métaux alcalins, de l'ammonium et de métaux de transition dans les systèmes $\text{SnF}_2\text{-MX}$, $\text{SnF}_2\text{-M}'\text{X}_2$, $\text{SnX}_2\text{-MX-M}'\text{X}_2$ et $\text{SnX}_2\text{-M}'\text{X}_2\text{-M}'\text{X}_2$.

Au cours de cette étude, nous avons identifié vingt et une phases, dont 18 sont originales. Nous les avons réparties en trois groupes:

1- Composés contenant de l'étain bivalent Sn(II) : Neuf nouvelles phases ont été étudiées. Nous les avons rassemblés en sept études structurales à cause des complexes $\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ et $\text{M}_2\text{SnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4), qui sont isotopes. Toutes ces phases sont des chlorofluorures ou des chlorures, mais en aucun cas des fluorures purs. Mis à part Sn_4ClF_7 , tous les autres chlorofluorures présentent des structures en couches. Les plus spectaculaires sont les composés au potassium et à l'ammonium qui sont caractérisés par un regroupement des paires libres dans des plans généralement ondulés. Les différentes couches ne sont retenues entre elles que par des interactions $\text{Sn}\dots\text{F}$ ou $\text{Sn}\dots\text{Cl}$. C'est ce qui explique peut-être la morphologie des cristaux rencontrés dans ces composés et qui sont des aiguilles très fines et très longues. Le caractère fragile des liaisons entre les différentes couches leur donne une propriété lubrifiantes, comme c'est le cas dans le carbone graphite. Dans les structures chlorofluorées contenant de l'ammonium, nous n'avons pas pu localiser les atomes d'hydrogène, ce qui nous incite à croire que les ammonium sont en perpétuelle rotation. Pour cette raison, nous envisageons d'étudier ces complexes à basse température, afin de figer les atomes d'hydrogène.

Le composé $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, présente des couches anioniques et cationiques. Il a la particularité d'être le premier complexe connu présentant une polymérisation mixte avec l'étain et le sodium. Ce type de polymérisation est inédit, car nous n'avons rencontré jusqu'à présent que des polymères à l'étain. Dans tous les composés contenant de l'étain et du sodium (Na_2SnF_6 , NaSn_2F_5 , $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$), les atomes de sodium occupent les cavités générées par la polymérisation plus au moins variée de l'étain. Dans le complexe $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ et contrairement à $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le césium occupe les vides laissés entre les polymères d'étain. C'est une structure qui se développe en canaux parallèlement à l'axe b du cristal.

L'intérêt du complexe Sn_4ClF_7 , qui n'a pas fixé le métal alcalin lors de sa formation présente un intérêt géométrique certain. En effet, cette polymérisation qui rappelle beaucoup celle de TeCl_4 ou celle du cubane, est unique dans les composés à l'étain. D'autres parts les ions chlorures libres qui occupent les canaux développés par cette structure suggère une probable conduction ionique.

Les tétrachlorures stanneux du potassium et de l'ammonium $\text{M}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ et NH_4), présentent eux aussi des structures en canaux occupés par des ion ammonium et des molécules d'eau.

Dans cette partie relative aux composés à l'étain(II), c'est à dire présentant des paires libres stéréoactives, on peut constater l'influence de ces dernières sur les arrangements structuraux. Pour mieux comprendre ces phénomènes et en vue d'établir les règles qu'ils suivent, nous devons continuer nos investigations dans ces systèmes afin de constituer une banque de données relativement riche et qui nous permettra peut-être de confirmer ou d'infirmer les approches de Galy-Andersson et I.D. Brown sur les fluorures, chlorofluorures et oxyfluorures stanneux.

2- Composés à l'étain tétravalent Sn(IV) : Onze phases ont été isolées et étudiées dans cette

partie. Nous les avons regroupées en sept études à cause de l'isotypie des composés contenant les métaux de transition M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ et Zn). On peut les classer en trois catégories:

- Complexes mixtes de l'étain(IV) et de métaux de transition:



- Complexes mixtes de l'étain(IV) et de métaux alcalins:



- Complexes trinocléaires de l'étain(IV) et de métaux alcalins:



Tous les composés à l'étain(IV) que nous avons étudiés sont hydratés ou hydrofluorés à l'exception du complexe trinocléaire KNaSnF_6 . Dans tous les cas, la structure est bâtie sur un enchaînement d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ et d'octaèdres (ou de polyèdres) de l'autre métal. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogènes (des molécules d'eau ou des entités HF).

3- Composé mixte à l'étain tétravalent Sn(IV) et à l'étain divalent Sn(II) :

Le seul composé mixte que nous avons obtenu Sn_7F_{16} ($\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}_6\text{F}_{16}$), présente également

une structure en couches perpendiculaires à l'axe a du cristal. La couche cationique possède la particularité de contenir des tétramères à quatre noyaux d'étain(II) pontés par quatre fluor ; ces cycles sont reliés entre eux pour former la partie cationique. La partie anionique consiste en une couche d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$. Les deux parties anioniques et cationiques sont maintenues entre elles par le biais d'interactions $\text{Sn}\dots\text{F}$.

Ces résultats montrent une nouvelle fois, la grande diversité des arrangements structuraux de ces complexes à charpentes mixtes.