

Structure Cristalline du Sulfure d'Etain et de Lanthane, La_2SnS_5

PAR S. JAULMES

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris,
4 Avenue de l'Observatoire, 75270-Paris Cedex 06, France

(Reçu le 3 mai 1974, accepté le 16 mai 1974)

The crystal structure of La_2SnS_5 has been determined by X-ray diffraction methods. The space group is $Pbam$ and the cell constants are $a=11.22$, $b=7.915$, $c=3.96$ Å and $Z=2$. The structure was solved by direct methods with the *LSAM* program and refined by a least-squares program to a final R value of 0.064 for 1751 reflexions. The lanthanum atoms are nine-coordinated and the tin atoms are six-coordinated.

Introduction

En étudiant les systèmes $\text{L}_2\text{S}_3\text{-SnS}_2$ (L désignant une terre rare) une première série de phases cristallisées a été obtenue (Guittard, 1973): elles correspondent à la composition L_2SnS_5 avec $L=\text{La}$, Ce , Pr ou Nd . C'est un monocristal de La_2SnS_5 qui a été utilisé pour cette étude.

Détermination de la maille

Les clichés d'oscillation et de Weissenberg montrent que la maille est orthorhombique avec pour paramètres: $a=11,22 \pm 0,01$; $b=7,915 \pm 0,005$; $c=3,96 \pm 0,01$ Å; $Z=2$. Les valeurs de ces paramètres résultent de l'affinement par la méthode des moindres carrés de 14 raies du diagramme de poudre.

Les extinctions systématiques conduisent à deux groupes d'espace possibles: $Pbam$ (centrosymétrique) et $Pba2$.

Données expérimentales

Le cristal est sensiblement un petit parallélépipède rectangle noir de dimensions: $80 \times 80 \times 260$ μm . Les intensités de 3098 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles Nonius avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Le coefficient d'absorption linéaire pour La_2SnS_5 étant égal à $169,3 \text{ cm}^{-1}$ pour la radiation $K\alpha$ du molybdène, il a été nécessaire d'effectuer des corrections d'absorption (R varie entre 1,4 et 4,4 suivant la direction des rayons X). Ces corrections ont été réalisées à l'aide du programme de Wehe, Busing & Levy (1962) sur un modèle du cristal qui était un polyèdre convexe.

L'observation des clichés de Weissenberg a montré que les intensités I_{hkl} et $I_{hkl'}$ sont semblables lorsque l et l' sont de même parité; on peut donc en déduire que les atomes sont situés sur des miroirs perpendiculaires à l'axe c . Le groupe $Pba2$ ne comportant pas de miroir, le groupe le plus vraisemblable est donc le

groupe spatial $Pbam$. Ce groupe centrosymétrique est confirmé par les calculs statistiques sur les modules des facteurs de structure normalisés.

Détermination de la structure

Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B=0,46$ Å²) et du facteur d'échelle déterminés par la méthode de Wilson.

Puisque $E_{hkl} \neq E_{hkl'}$, l et l' étant de même parité, seuls 112 E supérieurs à 1,5, obtenus à partir des taches hkl dont $l=0$ et $l=1$, ont été retenus pour la méthode d'addition symbolique: programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1970).

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations Σ_2 de plus haut poids, ont été choisies par le programme comme ensemble de départ:

E					} origine
6	6	1	2,35	+	
15	7	1	2,53	+	
1	2	1	1,68	+	
6	14	0	2,67	A	
3	7	1	1,89	B	
9	7	1	2,02	C	
9	13	0	2,50	D	

Sur les quatre symboles choisis, deux seulement, A et D , entrent pratiquement dans le calcul des phases. C'est donc à partir de cinq réflexions: les trois qui définissent l'origine, et les réflexions 6,14,0 et 9,13,0 que les phases ont été calculées.

Parmi les 5 solutions (Tableau 1), la première permet de calculer une série de Fourier non interprétable. Par contre, sur la série de Fourier de la seconde, on peut identifier tous les atomes lourds du cristal: le lanthane et l'étain. La densité électronique calculée avec les phases déterminées par ces atomes donne les positions des atomes de soufre. Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962).

Les facteurs de structure y sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour le lanthane, l'étain et le soufre. Après quelques cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, R atteint la valeur 0,064 pour les 1751 réflexions dont $\sin \theta/\lambda$ est inférieur à 1,1 ($\theta < 50^\circ$ environ).*

Tableau 1. Les solutions de la détermination de la structure

Nombre de facteurs de structure normalisés: 112
Valeurs des figures de mérite:

$$\sum_{h,k} (s_h s_k s_{h-k}) \rho_{hk} \tag{1}$$

$$\sum_{h,k} (s_h s_k s_{h-k}) |E_h E_k E_{h-k}| \tag{2}$$

Nombre de relations de signes qui sont vérifiées (3)
Nombre de signes déterminés (4)

Solutions	(1)	(2)	(3)	(4)
N° 1	1150,0	2846,8	1166	112
2	995,9	2461,9	1088	112
3	1007,5	2476,2	1094	112
4	982,8	2329,6	1082	112
5	698,3	1715,3	937	112

Description de la structure

Les paramètres atomiques sont réunis dans le Tableau 2. La projection de la maille cristalline parallèlement à la direction [001] est représentée sur la Fig. 1. On voit sur cette figure que le lanthane est sensiblement au centre d'un prisme à base triangulaire (Tableau 3). De plus, dans le plan équatorial du prisme, contenant le lanthane, ce dernier est lié à 3 soufres S(3) supplémentaires dont l'un est plus proche (S-La = 3,06 Å) et les 2 autres plus éloignés (S-La ≠ 3,3 Å). Ces trois soufres se placent sensiblement sur les perpendiculaires aux plans de chaque face latérale du prisme précédent. Comme les distances La-S de 3,3 Å ne sont pas exceptionnellement longues (Mazurier & Etienne, 1973), la coordinence de l'atome de lanthane est égale à 9,

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30498: 32 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

ce qui est dans les sulfures sa coordinence maximale (elle est de 7 ou 8 plus souvent: Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vo Van, 1973). Cette coordinence a été observée par ailleurs (Mazurier & Etienne, 1974).

L'étain est lié à deux atomes de soufre de même cote z (distance Sn-S = 2,53 Å) alignés avec lui, dans le plan perpendiculaire à cette droite S-Sn-S et contenant l'atome d'étain; ce dernier est lié à quatre atomes de soufre qui forment un rectangle autour de lui (distance Sn-S = 2,59 Å). Ainsi l'atome d'étain a un environnement octaédrique presque régulier. Ces octaèdres sont liés les uns aux autres par les arêtes hori-

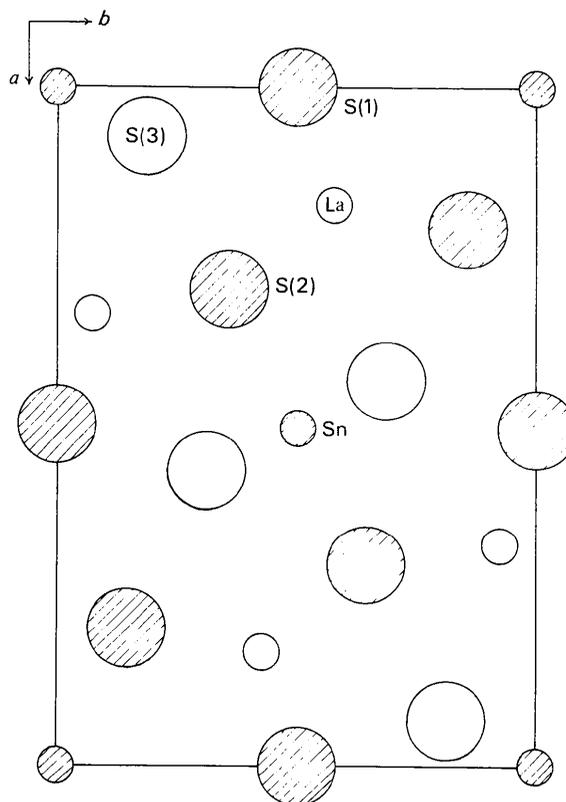


Fig. 1. Projection de la maille parallèlement à la direction [001]. Les plus grands cercles représentent les atomes de soufre, les plus petits les atomes lourds. Les atomes de cote 0 sont hachurés.

Tableau 2. Coordonnées des atomes de La₂SnS₅ et facteurs d'agitation thermique anisotrope avec leurs écarts-type entre parenthèses (β_{13} et β_{23} sont nuls à cause des symétries)

Positions	La 4(h)	Sn 2(a)	S(1) 2(c)	S(2) 4(g)	S(3) 4(h)
x	0,33106 (4)	0	0	0,2984 (2)	0,0694 (2)
y	0,07434 (6)	0	0,5	0,3571 (3)	0,1869 (3)
z	0,5	0	0	0	0,5
β_{11}	0,00103 (2)	0,00115 (3)	0,0011 (1)	0,00088 (9)	0,0013 (1)
β_{22}	0,00266 (4)	0,00331 (8)	0,0037 (3)	0,0027 (2)	0,0029 (2)
β_{33}	0,0046 (2)	0,0075 (3)	0,004 (1)	0,0064 (7)	0,0065 (8)
β_{12}	0,00008 (2)	0,00031 (4)	-0,0001 (2)	-0,0002 (1)	-0,0001 (1)

Tableau 3. Distances interatomiques et leurs écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille (en Å)

		Multiplicité
La-S(1)	2,804 (4)	2
La-S(2)	2,998 (4)	2
La-S(2)	3,011 (4)	2
La-S(3)	3,068 (3)	1
La-S(3)	3,266 (4)	1
La-S(3)	3,274 (3)	1
Sn-S(2)	2,529 (3)	2
Sn-S(3)	2,591 (4)	4

zontales S(3)-S(3) et forment ainsi un empilement indéfini parallèle à la direction *c*. Les différentes chaînes sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire des polyèdres de coordination du lanthane. Ces polyèdres sont reliés entre eux par l'intermédiaire de faces qui sont, soit parallèles [S(2)S(2)S(3) et S(1)S(1)S(3)S(3)], soit perpendiculaires [S(1)S(2)S(2)] à la direction *c* et ils forment ainsi des enchaînements tridimensionnels autour des chaînes d'octaèdres SnS₆.

Conclusion

Si l'environnement du lanthane est normal dans ce composé, par contre celui de l'étain est moins classique.

Il se révèle que parmi les combinaisons ternaires souffrées formées avec l'étain tétravalent, ce dernier occupe deux types de sites: tétraédrique ou octaédrique.

La première série de composés comprend entre autres: Na₄SnS₄ (Jumas, Vermot-Gaud-Daniel & Philippot, 1973); Na₆Sn₂S₇ (Jumas, Fourcade, Daniel, Ribes, Philippot & Maurin, 1974); Na₄Sn₂S₆.14H₂O (Krebs, Pohl & Schiwy, 1972); Na₄Sn₃S₈ (Jumas, Philippot & Maurin, 1974); Mg₂SnS₄ (Rocktäschel, Ritter & Weiss, 1964); Ca₂SnS₄, Sr₂SnS₄, Ba₂SnS₄ β (Susa & Steinfink, 1971); Ba₂SnS₄ α (Maurin, 1974); Ba₃Sn₂S₇ (Jumas *et al.*, 1974). Dans ces composés l'étain (IV) occupe un site tétraédrique. Ces tétraèdres de soufre SnS₄ sont soit indépendants, soit associés par paire la plupart du temps par l'intermédiaire d'un sommet et dans le cas de Na₄Sn₂S₆.14H₂O par la mise en commun d'une arête.

La deuxième série comprend: SnS₂ (Oftedal, 1926); Sn₂S₃ (Mootz & Puhl, 1967); PbSnS₃ (Jumas, Ribes & Philippot, 1971); La₂SnS₅, qui fait l'objet de ce travail. Ici l'étain (IV) est au centre d'un octaèdre de soufre.

Dans SnS₂, ils sont associés en couches planes par l'intermédiaire d'arêtes contigues. Dans Sn^{IV}Sn^{IV}S₃ et PbSnS₃ ils forment des doubles chaînes. Pour former une chaîne, chaque octaèdre est lié à ses deux voisins par l'intermédiaire d'arêtes opposées. Chaque octaèdre d'une chaîne est uni à deux octaèdres de la chaîne qui lui est associée par la mise en commun de deux arêtes contigues. Dans La₂SnS₅ les octaèdres SnS₆ forment une chaîne construite comme dans le cas précé-

dent mais elle est simple. Cette association diffère donc ainsi des configurations décrites jusqu'ici dans ce type de sulfure.

Sans doute le type d'environnement de l'étain (IV) dans les sulfures mixtes est-il lié à la nature et aux proportions des ions qui lui sont associés, mais au vu des résultats connus, aucune règle ne nous paraît pouvoir être dégagée.

Nous remercions M le Professeur M. Maurin pour les discussions fructueuses et les informations qu'il nous a données et M J. L. Galigné pour l'aide qu'il nous a apportée lors des mesures des taches de diffraction du cristal sur le diffractomètre automatique à trois cercles Nonius du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Le cristal, utilisé pour cette étude, a été préparé au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, par Mlle M. Guittard avec la collaboration technique de Mlle C. Lavenant, que nous remercions.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VO VAN, T. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 321-336.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GUITTARD, M. (1973). Communication personnelle.
- JUMAS, J. C., FOURCADE, J., DANIEL, F., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Rev. Chim. Minér.* Sous presse.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *J. Solid State Chem.* Sous presse.
- JUMAS, J. C., RIBES, M. & PHILIPPOT, E. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 1356-1357.
- JUMAS, J. C., VERMOT-GAUD-DANIEL, F. & PHILIPPOT, E. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 157-158.
- KREBS, B., POHL, S. & SCHIWY, W. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **393**, 241-252.
- MAURIN, M. (1974). Communication personnelle.
- MAZURIER, A. & ETIENNE, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 817-821.
- MAZURIER, A. & ETIENNE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 759-762.
- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 471-476.
- OFTEDAL, I. (1926). *Norsk. Geol. Tidsskr.* **9**, 225-237.
- ROCKTÄSCHEL, G., RITTER, W. & WEISS, A. (1964). *Z. Naturforsch.* **19**, 958-962.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75-82.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.