

- PENFOLD, B. R. & LIPSCOMB, W. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 589–597.
- PILOTTI, A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 887–892.
- PITTILLO, R. F., FISCHER, M. W., MCALPINE, R. J., THOMPSON, P. E. & EHRLICH, J. (1959). *Antibiot. Ann.* pp. 497–504.
- SHOEMAKER, D. P., DONOHUE, J., SCHOMAKER, V. & COREY, R. B. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2328–2335.
- SUGIURA, K. & REILLY, H. C. (1959). *Antibiot. Ann.* pp. 522–527.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 11. London: The Chemical Society.
- TELLER, M. N., WOLFF, R. & WAGSHUL, S. F. (1964). *Cancer Res.* **24**, 114–119.
- THOMAS, L. F., SHERRARD, E. I. & SHERIDAN, J. (1955). *Trans. Faraday Soc.* **51**, 619–624.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 511

## Structure Cristalline de l'Orthostannate de Potassium $K_4SnO_4$

PAR R. MARCHAND, Y. PIFFARD ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie Minérale B,\* UER de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex, France

(Reçu le 15 juillet 1974, accepté le 18 septembre 1974)

Potassium orthostannate,  $K_4SnO_4$ , crystallizes in the triclinic system with  $a=6.48$  (2),  $b=6.51$  (2),  $c=9.70$  (2) Å,  $\alpha=71.82$  (20),  $\beta=99.89$  (20),  $\gamma=113.13$  (20)°, space group  $P\bar{1}$ . The structure was determined from 4006 independent reflexions collected on an automatic diffractometer with Mo  $K\alpha$  radiation. The crystal structure was refined by the full-matrix least-squares method to an unweighted  $R$  value of 0.029 and a weighted  $R_w$  value of 0.029. This compound consists of discrete tetrahedral  $SnO_4$  groups which are bounded by potassium cations. The Sn–O distances are between 1.947 (3) and 1.960 (3) Å. The O–Sn–O angles are between 105.72 (9) and 114.37 (9)°.

### Introduction

L'orthostannate de potassium  $K_4SnO_4$  peut être préparé par action à 900°C du nitrate de potassium  $KNO_3$  sur l'oxyde stannique  $SnO_2$  (Tournoux & Hagenmuller, 1963). L'examen des diagrammes de poudre a indiqué une relation d'isotypie entre les phases  $K_4M^{IV}O_4$  ( $M=Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb$ ) et  $Na_4MO_4$  ( $M=Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb$ ) (Olazcuaga, Reau, Devalette, Le Flem & Hagenmuller, 1974). Le spectre de réflectance diffuse et les propriétés magnétiques de  $K_4CrO_4$  et  $K_4MnO_4$  ont montré que dans ces phases le cation  $M^{IV}$  a une coordinence tétraédrique. Il était donc intéressant de déterminer la structure d'un de ces composés d'autant que l'existence de phases du type  $K_4MO_4$  avait récemment été mise en doute (Schartau & Hoppe, 1973). La relation d'isotypie entre une série de composés  $M_4M^{IV}O_4$  allant du silicate au stannate et au plombate peut paraître *a priori* surprenante, les cations  $Sn^{IV}$  et  $Pb^{IV}$  exerçant habituellement une coordinence octaédrique dans leurs composés oxygénés. Cette remarque nous a conduit à déterminer la structure cristalline de  $K_4SnO_4$ .

### Partie expérimentale

Les monocristaux de  $K_4SnO_4$  sont obtenus par action d'un excès de nitrate de potassium sur l'oxyde stan-

nique. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes incolores. Leur extrême sensibilité à l'humidité atmosphérique nécessite leur manipulation en boîte sèche ou sous un liquide inerte. Un monocristal de dimensions  $0,4 \times 0,2 \times 0,2$  mm a été placé dans un tube de verre de Lindemann.

L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 (rayonnement Mo  $K\alpha$ , monochromateur en graphite) avec un balayage  $\theta-2\theta$ . L'affinement de la structure a été conduit à partir des 4006 réflexions indépendantes satisfaisant au test  $\sigma(I)/I < 0,20$  avec  $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$  où  $\tau$  est le rapport du temps de comptage de la réflexion  $I_M$  sur le temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ); dans le cas présent  $\tau = \frac{1}{2}$ . Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, les corrections d'absorption ont été négligées ( $\mu = 58 \text{ cm}^{-1}$ ).

La transformation de Delaunay (1932) appliquée aux paramètres donnés dans le Tableau 1 permet d'obtenir la maille:  $a=6,50$ ;  $b=9,85$ ;  $c=7,18$  Å;  $\alpha=104,25$ ;  $\beta=123,42$ ;  $\gamma=94,81$ °; qui a été utilisée pour indexer les diagrammes de poudre des phases  $K_4MO_4$  (Olazcuaga *et al.*, 1974). Elle peut être obtenue à partir de celle donnée au Tableau 1 à l'aide de la matrice

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

\* Equipe de recherche associée au CNRS.

L'étude structurale a été effectuée en utilisant la maille définie au Tableau 1.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Groupe spatial $P\bar{1}$		
$a=6,48$ (2) Å	$b=6,51$ (2) Å	$c=9,70$ (2) Å
$\alpha=71,82$ (20)°	$\beta=99,89$ (20)°	$\gamma=113,13$ (20)°
$V=358$ Å <sup>3</sup>	$Z=2$	
$D_x=3,15$ g cm <sup>-3</sup>	$D_m=3,12$ g cm <sup>-3</sup>	

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963). La dispersion anormale a été prise en compte pour les atomes d'étain et de potassium. Les tests statistiques (Karle & Karle, 1966; Wilson, 1949; Howells, Phillips & Rogers, 1950) ne permettent pas de trancher entre les groupes  $P1$  et  $P\bar{1}$ .

### Détermination de la structure

L'interprétation de la carte de Patterson tridimensionnelle effectuée dans le groupe spatial  $P\bar{1}$  permet de placer l'atome d'étain et les quatre atomes de potassium indépendants. L'application de la méthode de l'atome lourd en n'utilisant que l'étain confirme les positions des atomes de potassium et permet de placer les atomes d'oxygène.

L'affinement a été effectué sur ordinateur IBM 370 avec le programme *SFLS-5* (Prewitt, 1962); la fonction minimisée est  $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$  avec  $K = \sum |F_o| / \sum |F_c|$ . Nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes:  $F_1=6$ ,  $F_2=12$ ,  $F_3=2000$ ,  $F_4=3000$ .

Un affinement portant sur les coordonnées atomiques des atomes et sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour l'étain et le potassium et isotrope pour l'oxygène abaisse la valeur de  $R$  à 0,04. A ce stade les corrections d'extinction secondaire ont été effectuées, l'affinement des paramètres précédents conduit alors à  $R=0,032$ . L'affinement des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes conduit aux valeurs finales:  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,029$ ;  $R_w = [\sum w(F\Delta)^2 / \sum w(F_o)]^{1/2} = 0,029$ .

Les paramètres de position, les facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que leurs écarts-type sont donnés dans le Tableau 2.\* Une tentative d'affinement a été effectuée dans le groupe  $P1$ . Elle n'a pas conduit à une amélioration des résultats.

### Description et discussion de la structure

Les atomes d'étain sont au centre de tétraèdres peu déformés. La Fig. 1 montre la disposition relative de ces tétraèdres isolés. Sur cette figure, seules sont matérialisées les liaisons étain-oxygène. Le Tableau 3 indique les principales distances et les principaux angles au sein des groupements  $SnO_4$ . Les tétraèdres  $SnO_4$  sont assez peu déformés les angles O-Sn-O sont com-

\* La liste des facteurs de structure est déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30681: 12 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.

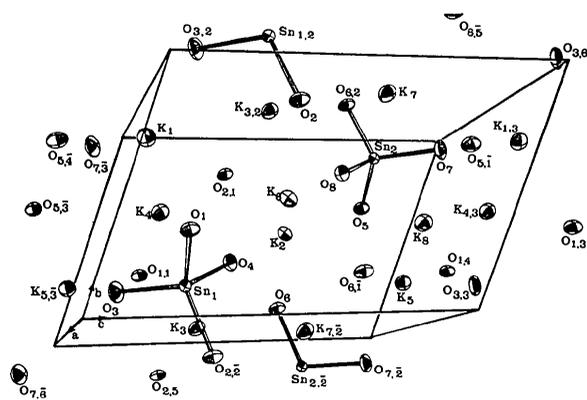


Fig. 1. La disposition relative des tétraèdres  $SnO_4$ . Les atomes de potassium d'indice  $n$  et  $n+4$  se déduisent les uns des autres par un centre de symétrie. Il en est de même des atomes d'oxygène. Les atomes situés à l'extérieur de la maille sont caractérisés par un deuxième indice précisant la nature de la translation dont ils résultent. Ces translations  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $(a+c)$ ,  $(a-b)$ ,  $(b+c)$  (ou leurs opposés) sont caractérisées respectivement par 1, 2, 3, 4, 5, 6 (ou leurs opposés).

Tableau 2. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^5$ )*

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Sn	0,22340 (3)	0,15443 (9)	0,24692 (2)	517 (3)	602 (3)	255 (1)	195 (2)	16 (1)	-117 (1)
K(1)	0,2574 (1)	0,7627 (1)	0,0270 (1)	1056 (12)	1051 (12)	515 (5)	76 (10)	140 (6)	-220 (7)
K(2)	0,7737 (1)	0,4880 (1)	0,5590 (1)	914 (11)	1048 (12)	459 (5)	420 (9)	-51 (5)	-310 (6)
K(3)	0,7209 (1)	0,0389 (1)	0,3816 (1)	1070 (12)	1203 (13)	498 (5)	494 (10)	240 (6)	12 (7)
K(4)	0,7582 (1)	0,5872 (1)	0,1662 (1)	1137 (12)	1279 (14)	526 (5)	512 (11)	91 (7)	-113 (7)
O(1)	0,0352 (3)	0,3441 (3)	0,1903 (2)	862 (38)	896 (40)	470 (18)	527 (34)	-36 (21)	-49 (22)
O(2)	0,0381 (3)	0,8423 (3)	0,3523 (2)	977 (41)	607 (37)	530 (20)	106 (32)	125 (22)	-13 (21)
O(3)	0,3720 (4)	0,1588 (4)	0,0872 (2)	1414 (52)	1767 (62)	501 (21)	515 (47)	350 (26)	-372 (29)
O(4)	0,4654 (3)	0,2955 (3)	0,3784 (2)	631 (34)	1064 (43)	372 (16)	186 (32)	-94 (19)	-308 (22)

pris entre 105,7 et 114,4° et les distances étain-oxygène sont très voisines, leurs valeurs extrêmes étant 1,947 et 1,960 Å.

Tableau 3. Environnement de l'étain: longueurs des liaisons (Å) et angles (°)

Sn(1)—O(1)	1,959 (3)	Sn(1)—O(3)	1,947 (3)
Sn(1)—O(2,2̄)	1,955 (2)	Sn(1)—O(4)	1,960 (2)
O(1)—Sn—O(2,2̄)	107,53 (8)	O(2,2̄)—Sn—O(3)	113,42 (9)
O(1)—Sn—O(3)	114,37 (9)	O(2,2̄)—Sn—O(4)	109,61 (8)
O(1)—Sn—O(4)	105,84 (8)	O(3)—Sn—O(4)	105,72 (9)

Le Tableau 4 rassemble les données concernant l'environnement des atomes de potassium; la coordination du potassium est assez faible (4 ou 5) et les polyèdres de coordination sont très irréguliers (Fig. 2). L'atome K(1) exerce la coordination 4, il relie entre eux quatre tétraèdres SnO<sub>4</sub>. L'atome K(2) exerce la coordination 5, il relie entre eux quatre tétraèdres SnO<sub>4</sub>, avec l'un d'eux son polyèdre de coordination met en com-

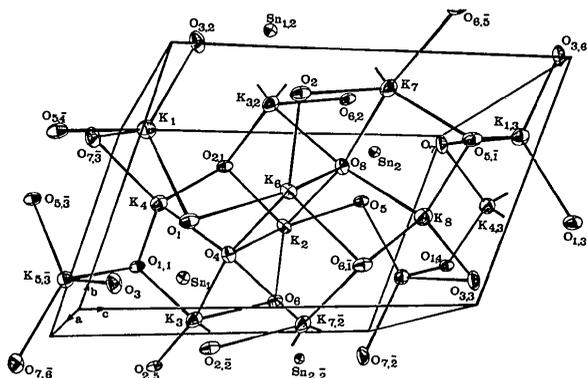


Fig. 2. Les polyèdres de coordination. (Voir Fig. 1 pour l'explication de la nomenclature.)

mun deux atomes d'oxygène. L'atome K(3) exerce la coordination 5, il relie entre eux trois tétraèdres. Son polyèdre de coordination partage un sommet avec l'un des tétraèdres SnO<sub>4</sub> et une arête avec chacun des deux autres. L'atome K(4) exerce la coordination 4+1, il relie entre eux quatre tétraèdres SnO<sub>4</sub> et interagit faiblement avec un deuxième sommet de l'un d'eux [Sn—O<sub>3</sub> = 3,133 (3) Å].

On constate bien entendu une augmentation de la distance potassium-oxygène avec la coordination. Les valeurs observées permettent de conclure à un certain caractère covalent de la liaison potassium-oxygène.

Cette structure est à notre connaissance le premier exemple de mise en évidence d'une coordination tétraédrique oxygénée de l'étain. Elle permet de proposer un rayon pour l'étain(IV) en coordination quatre. La valeur moyenne des distances étain-oxygène est de 1,955 Å. Compte-tenu de la coordination de l'oxygène la valeur de son rayon ionique est prise égale à 1,396 Å (Shannon & Prewitt, 1962), ce qui conduit à  $r(\text{Sn}^{IV}) = 0,56$  Å.

La détermination de cette structure confirme les résultats des études magnétiques et optiques effectuées sur les phases isotypes K<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub> et K<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub> (Olazuaga *et al.*, 1974). Peu de structures de composés oxygénés très riches en alcalin ont à ce jour été déterminées. Nous nous intéressons aux structures de ces phases afin de pouvoir les comparer à celles des composés homologues du thallium(I) dans lesquelles le doublet solitaire de ce cation manifeste fréquemment une activité stéréochimique.

## Références

- DELAUNAY, B. (1932). *Z. Kristallogr.* **84**, 109–149.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.

Tableau 4. Environnement des atomes de potassium: longueurs des liaisons (Å) et angles (°)

La plus courte distance oxygène-oxygène est de 3,115 (3) Å.

K(1)—O(1)	2,649 (2)	O(1)—K(1)—O(3,2)	127,21 (7)	O(3,2)—K(1)—O(5,4)	122,03 (7)
K(1)—O(3,2)	2,615 (3)	O(1)—K(1)—O(5,4)	87,53 (6)	O(3,2)—K(1)—O(7,3)	98,64 (8)
K(1)—O(5,4)	2,651 (2)	O(1)—K(1)—O(7,3)	120,10 (7)	O(5,4)—K(1)—O(7,3)	99,27 (7)
K(1)—O(7,3)	2,616 (3)	O(2,1)—K(2)—O(4)	96,35 (6)	O(4)—K(2)—O(6)	96,75 (6)
K(2)—O(2,1)	2,732 (2)	O(2,1)—K(2)—O(5)	99,70 (6)	O(4)—K(2)—O(8)	95,37 (6)
K(2)—O(4)	2,613 (2)	O(2,1)—K(2)—O(6)	106,61 (6)	O(5)—K(2)—O(6)	91,87 (6)
K(2)—O(5)	2,865 (2)	O(2,1)—K(2)—O(8)	100,30 (6)	O(5)—K(2)—O(8)	68,21 (6)
K(2)—O(6)	2,719 (3)	O(4)—K(2)—O(5)	158,78 (6)	O(6)—K(2)—O(8)	148,93 (6)
K(2)—O(8)	2,706 (3)	O(1,1)—K(3)—O(2)	68,34 (6)	O(2,5)—K(3)—O(6)	91,95 (6)
K(3)—O(1,1)	2,712 (2)	O(1,1)—K(3)—O(4)	101,85 (6)	O(2,5)—K(3)—O(8,2̄)	95,98 (6)
K(3)—O(2,5)	2,935 (2)	O(1,1)—K(3)—O(6)	98,46 (6)	O(4)—K(3)—O(6)	88,68 (6)
K(3)—O(4)	2,766 (3)	O(1,1)—K(3)—O(8,2̄)	160,08 (6)	O(4)—K(3)—O(8,2̄)	93,39 (6)
K(3)—O(6)	2,935 (2)	O(2,5)—K(3)—O(4)	170,16 (6)	O(6)—K(3)—O(8,2̄)	68,87 (6)
K(3)—O(8,2̄)	2,713 (2)	O(1,1)—K(4)—O(2,1)	92,96 (6)	O(2,1)—K(4)—O(4)	92,55 (6)
K(4)—O(1,1)	2,763 (3)	O(1,1)—K(4)—O(4)	101,19 (6)	O(2,1)—K(4)—O(7,3)	114,95 (7)
K(4)—O(2,1)	2,772 (2)	O(1,1)—K(4)—O(7,3)	124,74 (7)	O(4)—K(4)—O(7,3)	122,46 (7)
K(4)—O(4)	2,741 (2)				
K(4)—O(7,3)	2,709 (2)				

- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737-1752.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- OLAZCUAGA, R., REAU, J. M., DEVALETTE, M., LE FLEM, G. & HAGENMULLER, P. (1974). *J. Solid State Chem.* A paraître.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- SCHARTAU, W. & HOPPE, R. (1973). *Naturwissenschaften*, **60**, 105.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- TOURNOUX, M. & HAGENMULLER, P. (1963). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 154-156.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Research*, **2**, 246-252.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 514

## Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions LSeF (L=Y, Ho, Er).

### I. Structure Cristalline du Polytype Orthorhombique à Six Couches du Fluoroséniure d'Erbium ErSeF 6O

PAR NGUYEN-HUY-DUNG, C. DAGRON ET P. LARUELLE

*Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS),  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

(Reçu le 5 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

The crystal structure of a six-layer orthorhombic polytype of ErSeF 6O was determined by the Patterson method, with intensities obtained by Weissenberg methods and Mo  $K\alpha$  radiation. The cell is orthorhombic, space group  $Pnam$  with  $a=9.902$  (2),  $b=18.700$  (4),  $c=4.095$  (1) Å,  $Z=12$ . Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final  $R=0.085$ . A comparison is made with the crystal structure of a two-layer orthorhombic polytype of YSeF and a stacking mechanism is given.

Les fluoroséniures de lanthanides ont été mis en évidence par l'un de nous (Dagron, 1972).

Avec les lanthanides légers (L=La à Gd), on observe deux types de formule: LSeF et  $L_2SeF_4$ .

Les composés  $L_2SeF_4$  cristallisent dans une maille rhomboédrique dont nous avons récemment décrit la structure avec  $Ce_2SeF_4$  (Nguyen-Huy-Dung, 1973b).

Les composés LSeF présentent deux types cristallins dont l'un quadratique, isotype de PbFCl (Dagron, 1971), est largement répandu dans toute la série. L'autre par contre a été observé uniquement avec LaSeF, correspondant dans ce cas à la variété  $\alpha$  de basse température. La structure est hexagonale (de groupe spatial  $P6_3/mmc$ ) et possède une certaine analogie (Nguyen-Huy-Dung, 1973a) avec celle de la bastnaésite.

Avec les lanthanides de numéro atomique plus élevé (L=Dy, Ho, ...) et avec l'yttrium, on observe uniquement la formule LSeF et les composés correspondants sont caractérisés par un polytypisme très varié.

Si le phénomène de polytypisme est assez fréquemment observé dans des composés hexagonaux ou rhomboédriques de types  $CdI_2$ , ZnS, SiC ou  $TiS_{2-x}$ , il est par contre rarement décrit dans des composés possédant une symétrie orthorhombique ou monoclinique. Seulement un petit nombre de polytypes cristallisant dans des systèmes à basse symétrie ont été décrits: les chlorites appartenant à la famille des silicates (Drits &

Karavan, 1969) et l'hexacyanocobaltate(III) de potassium (Kohn & Townes, 1961; Reynhardt & Boeyens, 1972).

Nous avons isolé sept polytypes (Dagron, 1972) LSeF (L=Ho, Er, Y) orthorhombiques ou monocliniques, caractérisés par les mêmes paramètres  $a$  et  $c$  d'un polytype à l'autre. Ces polytypes dérivent d'un polytype plus simple, initialement appelé LSeF 1O de paramètre  $b_1$ . Les polytypes monocliniques d'ordre  $n > 1$  présentent des paramètres  $b_n$  vérifiant les relations:

$$b_n = nb_1 / \sin \gamma \quad (n=2, 3, 4, 5, 6, 7);$$

et dans le cas des polytypes orthorhombiques LSeF  $nO$  cette relation devient simplement

$$b_n = nb_1 \quad (n=3, 7).$$

Dans le Tableau 1 sont rappelés les paramètres des réseaux des polytypes LSeF actuellement connus.

Les structures de tous ces polytypes sont actuellement à l'étude. La structure du polytype de base YSeF 1O a déjà été décrite (Nguyen-Huy-Dung, 1973c). Pour des raisons que nous allons développer dans ce travail, notre première notation, fonction seulement du paramètre  $b$ , sera abandonnée au profit d'une notation dépendant du nombre de couches existant dans chaque polytype et de leur orientation. Ainsi le polytype YSeF 1O sera désormais appelé (Tableau 1) polytype orthorhombique à deux couches (polytype 2O).