

Etude Structurale des Halogeno-Chalcogenures d'Etain(II). II. Structure Cristalline de la Phase β de l'Iodosulfure d'Etain, Sn_2SI_2

PAR NGUYEN-HUY-DUNG ET F. THÉVET

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS N° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 27 juin 1975, accepté le 17 septembre 1975)

The crystal structure of $\beta\text{-Sn}_2\text{SI}_2$ was determined by the symbolic addition method. The cell is orthorhombic, space group *Pnam* (No. 62) with $a = 17.447$ (2); $b = 25.334$ (3); $c = 4.391$ (1) Å; $Z = 12$. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final $R = 0.033$. This structure is characterized by a pair of distorted octahedra SnI_2S . As in $\alpha\text{-Sn}_2\text{SI}_2$, prisms of types *A* and *B* are found around tin but the β phase is stoichiometric. In these two structures, if we consider only the Sn-I bonds less than 3.70 Å, all Sn atoms (except one in the β phase) in trigonal prism or octahedral sites can be regarded as primarily five coordinate.

L'étude du diagramme de phases du système SnS-SnI₂ a permis d'attribuer à deux phases α et β deux compositions extrêmement voisines l'une de l'autre mais représentées par la même formule Sn_2SI_2 . Ces deux phases stables simultanément au-dessous de 340°C subissent une décomposition péritectique à 342°C pour α et 414°C pour β . Les phases α et β ne se forment respectivement qu'en présence d'un excès de SnI₂ ou de SnS. Pour la composition Sn_2SI_2 , on obtient un mélange des deux formes. L'étude structurale de la phase α ' Sn_2SI_2 ' a mis en évidence la possibilité d'un défaut d'étain et de soufre sur certains sites occupés conjointement par ces deux éléments (Nguyen-Huy-Dung & Thévet, 1976) et cette phase pourrait être non stoechiométrique par un léger défaut de SnS. Dans ces conditions, il nous a semblé nécessaire d'effectuer l'étude structurale de la phase β Sn_2SI_2 afin d'en vérifier la formule chimique et d'établir des analogies avec la structure de la phase α .

L'iodosulfure d'étain β s'obtient en faisant réagir le sulfure d'étain SnS sur l'iodure SnI₂ dans une ampoule de silice scellée sous vide à une température de 380°C. Les monocristaux se forment après un recuit de sept jours à 385°C.

Données expérimentales

L'iodosulfure d'étain β cristallise en aiguilles rouge carmin. Le monocristal choisi, de forme parallélépipédique a pour dimensions: $45 \times 65 \times 180$ μm . L'axe d'allongement du cristal correspond à la rangée [001].

Les constantes du réseau sont: $a = 17,447$ (1); $b = 25,334$ (2); $c = 4,391$ (1) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $\rho_{\text{exp}} = 5,32$ g cm^{-3} ; $\rho_{\text{cal}} = 5,32$ g cm^{-3} ; $Z = 12$; $\mu = 175$ cm^{-1} ($\lambda = 0,7107$ Å).

Les réflexions d'indices $0kl$ sont telles que $k + l = 2n$. Celles d'indice $h0l$ sont telles que $h = 2n$. Deux groupes spatiaux répondent à ces conditions: *Pnam* (n° 62) et *Pna2₁* (n° 33).

Les intensités de 3277 réflexions (indépendantes par symétrie) ont été mesurées jusqu'à l'angle $2\theta = 60^\circ$ sur un diffractomètre automatique à 4 cercles CAD-4 Nonius en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, avec un balayage sur $\omega - 2\theta$ dont l'amplitude s varie en fonction de l'angle θ selon $s = 0,6 + 0,8 \text{ tg } \theta$. Elles ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

Les facteurs de structure normalisés E sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui que donne la méthode statistique de Wilson, soit $B = 2,20$ Å².*

La distribution statistique des modules des facteurs de structure normalisés E permet de choisir le groupe centrosymétrique *Pnam* plutôt que le groupe non centrosymétrique *Pna2₁*. De même que pour ' Sn_2SI_2 ' α , les valeurs des facteurs de structure normalisés E des réflexions hkl de même parité en l sont identiques. Tous les atomes de la structure doivent alors être situés sur des miroirs m de cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. La seule position spéciale correspondant à cette condition est le site 4(c) du groupe *Pnam*, lequel est compatible avec l'encombrement stérique des atomes d'iode et de soufre, et la faible valeur du paramètre c (4,40 Å);

La structure de Sn_2SI_2 β a été résolue par la méthode de l'addition symbolique en utilisant le programme *LSAM* de Germain & Woolfson (1968). Cette méthode est appliquée à 249 facteurs de structure normalisés de module supérieur à 1,2.

Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées au départ sont données dans le Tableau 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31396: 18 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.

Tableau 1. Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées au départ

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>E</i> | Signe | |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 3 | 4 | 1 | 4,43 | + | } origine |
| 18 | 16 | 1 | 3,39 | + | |
| 12 | 29 | 1 | 3,03 | + | |
| 7 | 26 | 0 | 3,16 | <i>a</i> | |
| 19 | 3 | 1 | 2,66 | <i>b</i> | |
| 15 | 25 | 0 | 2,99 | <i>c</i> | |
| 6 | 0 | 0 | 2,50 | <i>d</i> | |

Parmi les cinq solutions de signes proposées à l'issue de ce calcul, nous retenons la première qui possède les figures de mérite les plus élevées. Le calcul d'une triple série de Fourier avec comme coefficients les valeurs des *E*, accompagnées de leurs phases précédemment

établies, fait apparaître sur la carte 11 pics indépendants de même poids. Comme pour 'Sn₂SI₂' α, il est impossible *a priori* de distinguer l'étain de l'iode (leurs numéros atomiques étant respectivement égaux à 50 et 53). Nous réalisons alors un affinement des 11 atomes en leur attribuant la table de diffusion de l'étain. Les facteurs de diffusion employés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965) et le programme utilisé lors de l'affinement par la méthode des moindres carrés est celui de Busing, Martin & Levy (1962).

Après plusieurs cycles d'affinement où tous les atomes sont supposés agités de façon isotrope, le calcul d'une triple série de Fourier fait apparaître sur la carte de densité électronique un pic élevé et trois autres plus faibles. Nous attribuons le pic élevé à l'étain et les trois autres au soufre.

L'étude des distances interatomiques permet alors de distinguer l'étain de l'iode.

Au terme de plusieurs cycles d'affinement et après avoir attribué à chaque atome des facteurs d'agitation thermique anisotrope, le facteur *R* prend la valeur de 0,033; il est calculé à partir des 931 réflexions pour lesquelles on a *I* > σ(*I*). Pour toutes les autres réflexions qui sont faibles nous avons naturellement vérifié que le calcul donnait des facteurs de structure très petits. Dans le Tableau 2 sont rassemblés les résultats obtenus à la fin de l'affinement. Les termes β_{*ij*} sont ceux qui interviennent dans l'expression: exp [-(β₁₁*h*² + β₂₂*k*² + β₃₃*l*² + 2β₁₂*hk* + 2β₁₃*hl* + 2β₂₃*kl*)]. Les schémas de la Fig. 1 décrivent les différents modes d'environnement de l'étain.

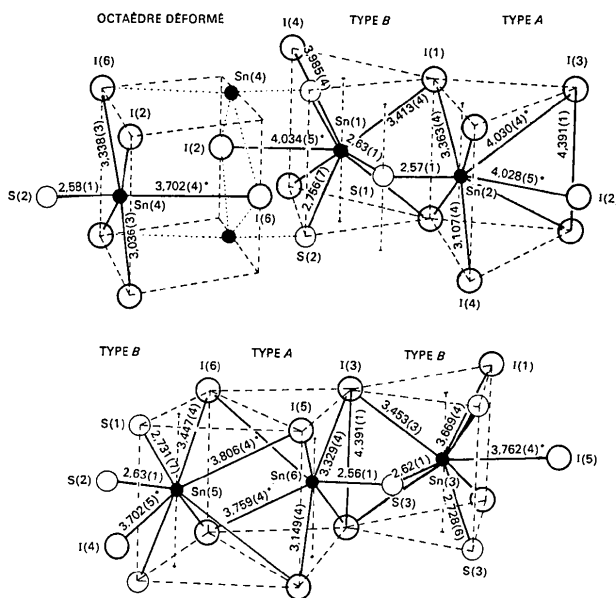


Fig. 1. Différents types de polyèdres dans Sn₂SI₂ β. Les distances marquées d'une astérisque semblent trop longues pour intervenir dans la coordination usuelle de l'étain. (Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.)

Description de la structure

La structure est illustrée par la Fig. 2. Il existe deux sortes de groupements fondamentaux dans la maille:

- (1) Des prismes à base triangulaire analogues à ceux existant dans la maille de la phase α de l'iodosulfure:
 - prismes de type *A* formés uniquement par l'iode [environnement de Sn(2) et Sn(6)],
 - prismes de type *B* constitués de deux arêtes d'iode parallèles à *c* et d'une arête de soufre [environnement de Sn(1), Sn(3) et Sn(5)].

Tableau 2. Sn₂SI₂ β - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (× 10⁴) (accompagnés de leurs écarts types)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | β ₁₁ | β ₂₂ | β ₃₃ | β ₁₂ | β ₁₃ =β ₂₃ |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| Sn(1) | 129 (2) | 7223 (1) | 2500 | 14 (1) | 9,7 (5) | 230 (20) | -1,9 (6) | 0 |
| Sn(2) | 3153 (2) | 6800 (1) | 2500 | 28 (1) | 6,7 (6) | 230 (20) | -1,6 (6) | 0 |
| Sn(3) | 4681 (2) | 5651 (1) | 2500 | 21 (1) | 5,5 (5) | 160 (20) | -1,9 (7) | 0 |
| Sn(4) | 4847 (2) | 609 (1) | 2500 | 17 (1) | 6,6 (5) | 180 (20) | -1,6 (7) | 0 |
| Sn(5) | 6691 (2) | 1636 (1) | 2500 | 14 (9) | 7,4 (5) | 200 (20) | 2,7 (6) | 0 |
| Sn(6) | 8028 (2) | 516 (1) | 2500 | 13 (1) | 14,1 (6) | 190 (20) | 2,9 (6) | 0 |
| S(1) | 3623 (5) | 7761 (4) | 2500 | 6 (3) | 4 (1) | 210 (40) | -2 (1) | 0 |
| S(2) | 5184 (5) | 1603 (4) | 2500 | 10 (3) | 5 (1) | 250 (50) | -2 (1) | 0 |
| S(3) | 9483 (5) | 374 (3) | 2500 | 9 (3) | 3 (1) | 190 (50) | 2 (1) | 0 |
| I(1) | 387 (1) | 1810 (1) | 2500 | 19 (1) | 5,5 (4) | 120 (10) | -1,9 (5) | 0 |
| I(2) | 1301 (2) | 5852 (1) | 2500 | 14 (1) | 12,4 (5) | 110 (20) | -1,0 (6) | 0 |
| I(3) | 1822 (2) | 466 (1) | 2500 | 14 (1) | 8,7 (4) | 120 (10) | -1,0 (5) | 0 |
| I(4) | 2966 (2) | 2196 (1) | 2500 | 15 (1) | 12,2 (5) | 150 (20) | 1,5 (5) | 0 |
| I(5) | 6572 (2) | 6362 (1) | 2500 | 16 (1) | 8,3 (5) | 110 (10) | -1,0 (5) | 0 |
| I(6) | 8713 (2) | 5625 (1) | 2500 | 13 (1) | 7,1 (4) | 130 (10) | -1,0 (5) | 0 |

Comme dans la structure de Sn_2SI_2 α , à première vue, l'atome d'étain pourrait avoir une coordination égale à sept ou huit l'intérieur d'un prisme de type *A* ou *B*.

(2) *Des octaèdres déformés* constitués d'atomes de soufre et d'iode [environnement de Sn(4)]; ce type de groupement n'est pas rencontré dans la variété α . L'atome d'étain se situe à l'intérieur d'un octaèdre déformé dont cinq sommets sont des atomes d'iode et le sixième sommet un atome de soufre. Ainsi, à première vue, la coordination de l'étain serait, pour ces sites, égale à six.

Les octaèdres déformés sont accolés les uns aux autres par une arête constituée d'atomes d'iode. Ces octaèdres sont reliés aux prismes de type *A* par une arête d'iode et aux prismes de type *B* par une arête de soufre ou d'iode; dans ce dernier cas l'arête d'iode est aussi commune aux prismes de type *A*.

Discussions et conclusions

A l'intérieur des prismes de type *A* et de type *B*, certaines des distances Sn-I sont nettement plus longues (3,70 à 4,00 Å) que celles habituellement admises pour une liaison. Par exemple, dans le cas d'une liaison ionique pure, on devrait avoir pour une coordination six, une distance interatomique de $0,93 + 2,20 = 3,13$ Å.

Ceci nous amène à concevoir une seconde description de cette structure dans laquelle les distances Sn-I supérieures à 3,70 Å n'interviennent plus directement dans l'environnement de l'atome d'étain. Ces atomes ont alors des environnements très dissymétriques, faisant nécessairement intervenir le rôle stéréochimique de la paire non liée de Sn^{2+} .

Dans l'*octaèdre déformé*, la liaison Sn(4)-I(6') est très longue (3,70 Å). En ne conservant pour le polyèdre de coordination de l'étain que les cinq autres sommets, on obtient une pyramide à base d'atomes d'iode, dont le sommet est formé par l'atome de soufre S(2). Par rapport à l'atome de soufre, l'atome d'étain se trouve très légèrement au dessous de la base carrée formée par les atomes d'iode. On doit admettre que la paire non liée est disposée à l'opposé de l'atome de soufre, vers le sixième sommet d'un octaèdre.

Dans les *prismes de type A*, nous ne faisons plus intervenir les deux atomes d'iode de l'arête verticale distants de l'étain de 4,03 Å [cas de Sn(2)], ou de 3,76 Å [cas de Sn(6)], ainsi que l'atome d'iode situé dans le plan équatorial de Sn(2), à 4,03 Å. On retrouve alors une figure très analogue à la précédente.

Dans les *prismes de type B*, deux cas se présentent. Dans le cas de Sn(1) et de Sn(5), nous obtenons en éliminant les distances Sn-I supérieures à 3,70 Å, une figure de même forme que les précédentes, mais constituée d'une base rectangulaire de deux atomes de soufre et deux atomes d'iode, le sommet de la pyramide étant encore constitué d'un atome de soufre. L'atome d'étain est cette fois assez nettement au dessous de la base de cette pyramide. Dans ce cas encore, le sixième sommet de l'environnement pseudo octaédrique doit

faire intervenir la paire non liée de l'étain Sn^{2+} . Dans le cas de Sn(3), l'environnement est nettement différent des précédents: la seule distance longue est celle située dans le plan équatorial entre Sn(3) et I(5). L'atome d'étain est bien ici à l'intérieur d'un prisme triangulaire formé de deux arêtes d'iode et d'une arête de soufre, et présentant une septième liaison vers l'atome S(3). Dans ce cas, la paire non liée ne manifeste pas de rôle stéréochimique.

Dans Sn_2SI_2 α , on retrouve pour le prisme *A* et pour le prisme *B* exactement les mêmes caractères.

Finalement, si l'on excepte les atomes d'étain contenus sur les sites X(1) et X(3) des canaux hexagonaux d'iode de Sn_2SI_2 α et l'atome d'étain Sn(3) de Sn_2SI_2 β , tous les atomes d'étain ont le même type d'environnement dérivé de l'octaèdre dans lequel la paire non liée occuperait l'un des sommets (Fig. 3).

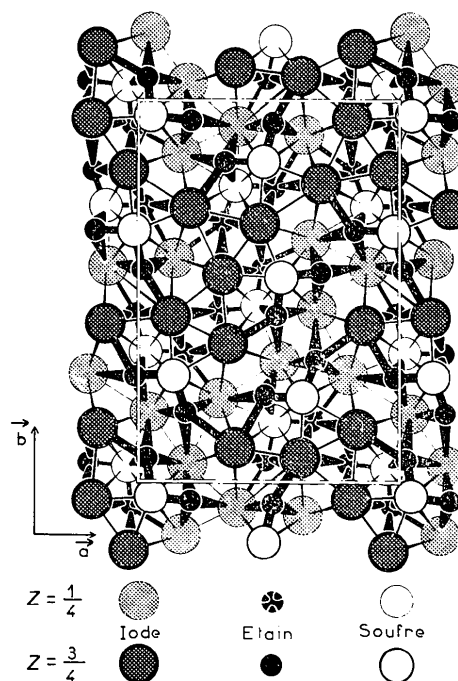


Fig. 2. Projection parallèle à *c* de la structure de Sn_2SI_2 β .

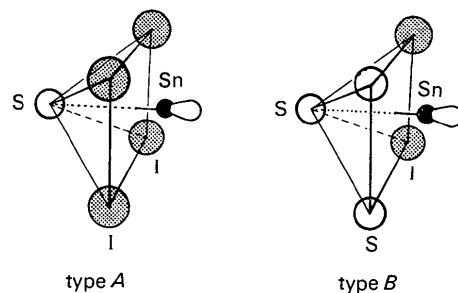


Fig. 3. Les différents types *A* et *B* d'environnement de l'étain quand on ne conserve que les distances Sn-I inférieures à 3,70 Å. (La paire non liée de l'étain est également représentée.)

Les distances interatomiques ont alors pour valeurs: Sn-S (sommet de la pyramide opposé à la paire non liée): 2,57 à 2,63, Sn-S (sommet de la base rectangulaire): 2,73 à 2,75, Sn-I: 3,10 à 3,50 Å. Dans tous ces cas la coordinence de l'étain est de cinq, la sixième coordinence de l'octaèdre correspondant à la paire non liée.

Finalement deux sortes d'atomes d'étain ne participent pas à ce modèle. Or les prismes auxquels appartiennent les atomes Sn(3) sont associés directement les uns aux autres et forment aux sommets et au centre de la maille des canaux à section hexagonale à l'intérieur desquels se trouvent deux atomes de soufre et deux atomes d'étain par maille. Ces canaux rappellent ceux de la variété α , à la différence essentielle que leur contenu est ordonné.

Ainsi, dans les deux structures, les atomes d'étain contenus dans les canaux hexagonaux ont des environnements différents de ceux des autres atomes d'étain constitués d'octaèdres déformés (phase β) ou de pris-

mes triangulaires (phases α et β) d'atomes non métalliques. Ces deux structures ont donc de grandes similitudes.

Nous remercions M le Professeur N. Rodier (Centre Universitaire Pharmaceutique de Châtenay Malabry) dans le laboratoire duquel ont été effectuées les mesures des intensités.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
 NGUYEN-HUY-DUNG & THÉVET, F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1108-1111.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1115

Structure Cristalline du Composé $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, Terme $n=6$ de la Série $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$

PAR MONIQUE NANOT, FRANCINE QUEYROUX ET JEAN-CLAUDE GILLES

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

ET RAYMOND CHEVALIER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 13 juin 1975, accepté le 17 septembre 1975)

Monocrystals of $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, suitable for X-ray study, have been synthesized: orthorhombic, space group $Pbn2_1$, $a = 7.664 \pm 0.007$, $b = 36.64 \pm 0.04$, $c = 5.436 \pm 0.005$ Å, $Z = 4$. The intensities were collected with an automatic four-circle diffractometer. Full-matrix least-squares refinement gave an unweighted R value of 0.100 for 1606 independent reflexions. The structure consists of sheets of perovskite type, each layer being displaced from the preceding one by the translation $\frac{1}{2}[120]$ with very slight displacements. The deformation of the six independent octahedra is very similar. The distances Ti-O are in the range 1.71 to 2.22 Å. The coordination number for 'atoms' (Nd, Ca) situated inside the sheets is 12:8+4 and 9+3. The coordination number of 'atoms' edging the sheets is 8 and 7. The cohesion between these sheets is only due to four bonds (Nd, Ca)-O which explains the easy cleavage along (010).

Introduction

Dans des publications précédentes, nous avons décrit les phases nouvelles de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$ qui apparaissent dans les systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ (Ln = La, Nd) et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ (A = Ln, Ca; B = Nb, Ti) (Nanot, Queyroux & Gilles, 1973; Nanot,

Queyroux, Gilles, Carpy & Galy, 1974; Nanot, Queyroux, Gilles, Portier & Fayard, 1975).

Une étude cristallographique préliminaire nous a permis de montrer que la structure de ces phases s'apparente à celle des variétés monoclinique et orthorhombique de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Rowland, Bright & Longejan, 1958; Brixner & Babcock, 1968; Brandon & Megaw,