

- KRATOCHVÍL, B., PODLAHOVÁ, J. & JENŠOVSKÝ, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 256–258.
- LINDQVIST, O. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3062–3070.
- LINDQVIST, O. (1973). Thèse, Univ. de Göteborg, Suède.
- LINDQVIST, O. & LUNDGREN, G. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2138–2155.
- MORET, J., NORBERT, A. & CACHAU-HEREILLAT, D. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 677–678.
- SANDS, D. E. & ZALKIN, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 723–726.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- ZALKIN, A. & SANDS, D. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 615–619.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3160–3162

## Structure Cristalline de l'Iodure de Zinc $\text{ZnI}_2$

PAR P. H. FOURCROY, D. CARRÉ ET J. RIVET

*Laboratoire de Physique et de Chimie Minérale 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 9 mai 1978, accepté le 8 juin 1978)

The structure of  $\text{ZnI}_2$  has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is tetragonal,  $a = 12.284$  (2),  $c = 23.582$  (4) Å,  $Z = 32$ , space group  $I4_1/acd$ . The structure has been refined by a least-squares method to a final  $R$  of 0.043. It can be built up from a three-dimensional chain of tetrahedral  $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$  units, sharing four corners with four neighbouring tetrahedra. Each  $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$  unit is comprised of four  $[\text{ZnI}_4]$  tetrahedra, as in the blende structure.

### Introduction

Dans une précédente publication (Fourcroy, Rivet & Flahaut, 1974) nous avons établi le diagramme de phases zinc-iodure. Un seul composé  $\text{ZnI}_2$  a été mis en évidence. La bibliographie relative à l'étude cristallographique de  $\text{ZnI}_2$  a montré que la structure n'avait pas encore été établie. Les travaux publiés jusqu'à ce jour se rapportent exclusivement à la détermination des paramètres et du groupe spatial (Yamaguchi, 1941; Pinsker, Tatarinova & Novikova, 1946; Balconi, 1948; Oswald, 1960). Nos résultats déjà publiés corroborent ceux obtenus par Oswald.

L'iodure de zinc a une tension de vapeur élevée bien avant sa température de fusion; cette particularité a été mise à profit pour obtenir des cristaux dans un four à gradient dont les températures extrêmes ont été fixées à 230 et 290°C. Quand on dépose le composé dans la région chaude, les cristaux se forment par condensation de la vapeur dans la région froide. Par ailleurs,  $\text{ZnI}_2$  étant extrêmement hygroscopique, nous avons dû utiliser une technique particulière pour isoler des cristaux de dimension convenable. En vue de leur examen aux rayons X, ils ont été introduits dans des capillaires en Pyrex à paroi très mince. Ils y ont été scellés sous argon au moyen d'un microchalumeau. Les cristaux de  $\text{ZnI}_2$  sont transparents, incolores et de forme parallélépipédique, allongés parallèlement à  $c$ .

### Données cristallographiques

Le réseau cristallin de l'iodure de zinc  $\text{ZnI}_2$  est quadratique. Les valeurs des paramètres mesurées à 22°C ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 20 réflexions intenses mesurées au diffractomètre:  $a = b = 12,284$  (2),  $c = 23,582$  (4) Å. Les conditions d'extinction définissent un seul groupe spatial possible:  $I4_1/acd$ . Compte tenu de la valeur de la masse volumique,  $D_m = 4,78$  g  $\text{cm}^{-3}$ , le nombre de masses formulaires  $\text{ZnI}_2$  par maille est égal à 32 pour  $D_c = 4,76$  g  $\text{cm}^{-3}$ .

### Détermination de la structure

647 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle  $2\theta = 56^\circ$  sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé par un monochromateur de graphite et un balayage sur  $\omega - 2\theta$  dont l'amplitude  $S$  est fonction de l'angle  $\theta$  selon la formule  $S = 1,20 + 0,50 \text{ tg } \theta$ . Ces réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation.

L'existence d'une sous-structure quadratique de paramètres  $a' = a/2$  et  $c' = c/4$  ainsi que l'examen de la fonction de Patterson calculée à partir des seules réflexions de sous-structure permet dans un premier

temps de définir les coordonnées des atomes d'iode qui se trouvent sensiblement sur les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées.

L'étude de la fonction de Patterson calculée cette fois avec toutes les réflexions permet de déterminer une hypothèse approchée de la structure. Les atomes d'iode doivent se répartir sur les sites 16(*d*) ( $0, \frac{1}{4}, z$  avec  $z \neq 0,0$ ), 16(*e*) ( $x, 0, \frac{1}{4}$  avec  $x \neq 0,25$ ) et 32(*g*) ( $x \neq 0,0, y \neq 0,0, z \neq 0,125$ ) du groupe spatial  $I4_1/acd$ . Les 32 atomes de zinc se trouvent en position générale [32(*g*)] et la fonction de Patterson laisse envisager deux solutions possibles:  $x = 0,375, y = 0,375, z = 0,0625$  ou  $x = 0,875, y = 0,875, z = 0,0625$ . Après essais de ces deux possibilités, la seule solution qui converge est celle pour laquelle  $x = 0,375, y = 0,375$ . Le facteur *R* est alors égal à 0,20 sur les 400 réflexions les plus intenses (l'autre solution donnant  $R = 0,35$ ).

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène d'absorption à partir d'un modèle cristallin de forme parallélépipédique et de dimensions  $120 \times 40 \times 300 \mu\text{m}$  (coefficient d'absorption  $\mu = 192 \text{ cm}^{-1}$ ) au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965).

Une nouvelle série d'affinements successifs sur l'ensemble des réflexions observées ne permet pas d'obtenir un facteur de reliabilité inférieur à  $R = 0,15$ , mais nous remarquons que toutes les réflexions très intenses ont des valeurs calculées nettement plus fortes que les valeurs mesurées. Cette différence systématique ne pouvant être due à une erreur expérimentale étant donné l'angle de balayage important utilisé pour la mesure des réflexions, nous avons corrigé les facteurs de structure observés du phénomène de l'extinction secondaire par une méthode simplifiée qui dérive de la formulation de Zachariasen (Coppens & Hamilton, 1970). En cinq cycles d'affinement par le programme *ORXFLS* [une version de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962; Busing, 1971)] le facteur *R* diminue jusqu'à la valeur  $R = 0,048$ .

Tous les atomes sont alors affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope et le facteur *R* prend la valeur finale  $R = 0,043$ . Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33738: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
I(1)	16( <i>d</i> )	0,00	0,25	0,0047 (1)
I(2)	16( <i>e</i> )	0,2620 (2)	0,00	0,25
I(3)	32( <i>g</i> )	0,0113 (2)	0,9993 (1)	0,1279 (1)
Zn	32( <i>g</i> )	0,3749 (2)	0,3625 (2)	0,0627 (1)

## Description de la structure

La structure de l'iodure de zinc est constituée d'un empilement compact d'atomes d'iode de type cubique à faces centrées. Les valeurs moyennes des différentes arêtes du 'cube' sont données par les relations  $a/2 = b/2 = 6,16 \text{ \AA}$  parallèlement à  $xOy$ ;  $c/4 = 5,90 \text{ \AA}$  dans la direction  $Oz$ .

La distance moyenne entre les différents atomes d'iode est égale à  $4,30 \text{ \AA}$ , les valeurs extrêmes se situant à  $4,15$  et  $4,45 \text{ \AA}$ . Chaque atome d'iode possède 12 atomes d'iode voisins formant un cuboctaèdre presque régulier.

Les atomes de zinc s'insèrent de façon déficitaire dans la moitié des cavités tétraédriques formées par les atomes d'iode, les cavités octaédriques restant toujours inoccupées. Chaque atome de zinc se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre pratiquement régulier formé par les quatre atomes d'iode qui l'entourent. Les quatre distances Zn—I sont pratiquement égales, les valeurs extrêmes allant de  $2,58$  à  $2,68 \text{ \AA}$ . Les angles ont également des valeurs très voisines de  $109,5^\circ$  (Tableau 2).

L'agencement des tétraèdres  $[\text{ZnI}_4]$  se fait de façon particulière. On retrouve comme dans l'iodure de mercure  $\text{HgI}_2$  (Hulliger, 1976) un polyanion tétraédrique  $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$  de type blende formé par l'association de quatre tétraèdres  $[\text{ZnI}_4]$  mettant en commun leurs quatre sommets comme il est représenté dans la Fig. 1. Par contre, la différence importante avec les deux types de  $\text{HgI}_2$  (variétés rouge et orange) est que l'on ne retrouve plus d'enchaînement en couche, mais l'enchaînement des polyanions tétraédriques  $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$  se fait de façon tridimensionnelle. On ne retrouve jamais plus de deux 'tétraèdres' dans le prolongement l'un de l'autre (dans la suite de l'exposé et sur les légendes des Figs. 2 et 3 nous emploierons simplement le terme 'tétraèdre' pour désigner ces polyanions tétraédriques  $[\text{M}_4\text{X}_{10}]$ ). Les différents tétraèdres sont disposés en couches successives parallèles au plan  $xOy$  et la Fig. 2 représente une vue schématique de cet arrangement. Une seule couche de tétraèdres a été dessinée sur la figure. Les tétraèdres de  $\text{HgI}_2$  mettent leurs sommets en commun dans la couche elle-même. Dans l'iodure de zinc les différents tétraèdres d'une même couche n'ont aucun atome en commun. Chaque tétraèdre de cette couche se déduit du tétraèdre voisin par une rotation de

Tableau 2. Distances de liaison ( $\text{\AA}$ ) Zn—I et angles de liaison ( $^\circ$ ) dans le tétraèdre  $\text{ZnI}_4$

Zn—I(1)	2,61 (1)	Zn—I(3)	2,58 (1)
Zn—I(2)	2,64 (1)	Zn—I(3')	2,68 (1)
I(1)—Zn—I(2)	108,4	I(2)—Zn—I(3)	107,8
I(1)—Zn—I(3)	111,5	I(2)—Zn—I(3')	104,9
I(1)—Zn—I(3')	112,0	I(3)—Zn—I(3')	111,8

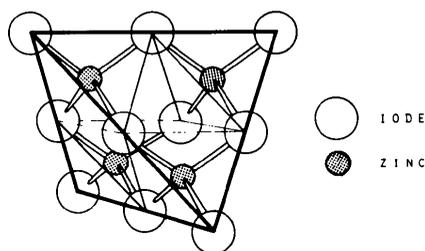


Fig. 1. Poly-anion tétraédrique  $[Zn_4I_{10}]$  formé par l'association de quatre tétraèdres  $[ZnI_4]$ .

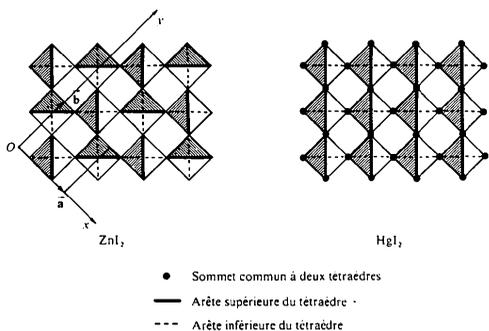


Fig. 2. Représentation schématique de l'arrangement des poly-anions tétraédriques dans une couche parallèle au plan  $xOy$ .

$90^\circ$  d'axe  $Oz$ . Les différentes couches se déduisent l'une de l'autre par la symétrie  $4_1$  du groupe d'espace  $I4_1/acd$ . La translation  $c$  correspond par conséquent à un empilement de quatre couches successives. D'une couche à l'autre, l'enchaînement des tétraèdres se fait par mise en commun de deux sommets avec deux tétraèdres différents de la couche inférieure et des deux autres sommets avec deux autres 'tétraèdres' de la couche supérieure. Comme il est représenté dans la Fig. 3, entre deux couches consécutives cet enchaînement se fait dans une seule direction (qui est parallèle à  $Ox$  ou à  $Oy$ ); la direction de ces enchaînements changeant de  $90^\circ$  toutes les fois que l'on passe d'une couche à la suivante. La Fig. 4 représente une vue générale synthétisée de l'enchaînement tridimensionnel des poly-anions tétraédriques  $[Zn_4I_{10}]$ .

### Conclusion

La structure de l'iodure de zinc fait partie du groupe des structures tétraédriques déficitaires de type  $MX_2$ . On retrouve comme dans la plupart de ces structures un poly-anion tétraédrique  $[M_4X_{10}]$ , mais l'enchaînement tridimensionnel de ces tétraèdres la différencie des autres structures analogues, notamment de celles qui forment des couches comme par exemple  $HgI_2$ .

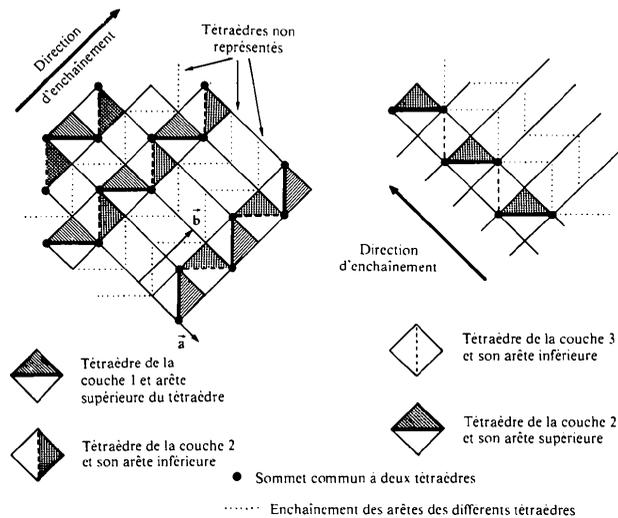


Fig. 3. Enchaînement des tétraèdres  $[Zn_4I_{10}]$  entre deux couches consécutives.

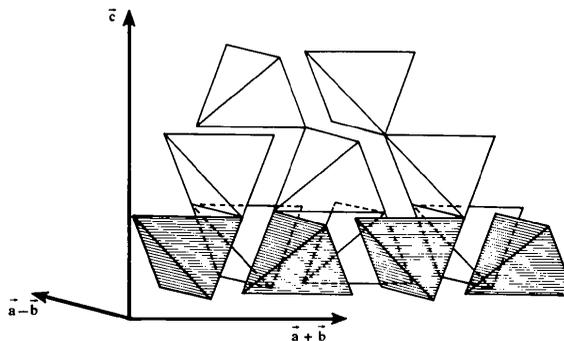


Fig. 4. Vue générale de l'enchaînement tridimensionnel des poly-anions tétraédriques  $[Zn_4I_{10}]$ . En hachuré, une rangée de tétraèdres parallèle au plan  $xOy$ .

### Références

- BALCONI, M. (1948). *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **5**, 49–51.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.  
 FOURCROY, P. H., RIVET, J. & FLAHAUT, J. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **279**, 1035–1038.  
 HULLIGER, F. (1976). *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*. Tome 5, p. 136. Lausanne: F. Lévy.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 OSWALD, H. R. (1960). *Helv. Chim. Acta*, pp. 77–80.  
 PINSKER, S. G., TATARINOVA, L. I. & NOVIKOVA, Z. Z. (1946). *Russ. J. Phys. Chem.* **20**, 1401–1402.  
 YAMAGUCHI, S. (1941). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.* **39**, 357–359.