

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSTON, D. C., SHELTON, R. N. & BUGAJ, J. J. (1977). *Solid State Commun.* **21**, 949–953.
- LAWSON, A. C. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 773–776.
- LAWSON, A. C. & SHELTON, R. N. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 375–380.
- MATTHEIS, L. F. & FONG, C. Y. (1977). *Phys. Rev. B*, **15**, 1760–1768.
- SERGEANT, M., CHEVREL, R. & YVON, K. (1979). Unpublished results.
- XRAY system (1976). Tech. Rep. TR-446, edited by J. M. STEWART. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- YVON, K. (1978a). *Solid State Commun.* **25**, 327–331.
- YVON, K. (1978b). *Current Topics in Materials Science*, Vol. III, p. 53–129, edited by E. KALDIS. Amsterdam: North-Holland.
- YVON, K. & PAOLI, A. (1977). *Solid State Commun.* **24**, 41–45.
- YVON, K., PAOLI, A., FLÜKIGER, R. & CHEVREL, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3066–3072.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2863–2866

Etude Structurale d'un Nouvel Halogénure Mixte de l'Étain(II): $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL ORAIBI ET L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux (Equipe de l'ERA 314), Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'École Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 2 mars 1979, accepté le 1 août 1979)

Abstract

Tin(II) bromide chloride trihydrate is monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 15.639$ (3), $b = 8.099$ (2), $c = 7.602$ (4) Å, $\beta = 97.51$ (3)°, $Z = 4$, $V = 954.6$ (9) Å³, $d_m = 3.20$ (1), $d_x = 3.216$ Mg m⁻³. The structure has been determined from a Patterson synthesis to give a final weighted R index of 0.060. Each Sn atom has a pyramidal three-coordinated environment and the structure consists of alternating cationic and anionic layers of $[\text{SnBr}_{0,15}\text{Cl}_{0,85}(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{SnBr}_{0,5}\text{Cl}_{2,5}]$ groups parallel to the (100) plane.

Introduction

L'étude des fluorohalogénures de l'étain(II) a permis de mettre en évidence plusieurs phases dans les systèmes $\text{Sn}^{\text{II}}\text{XF}$. Pour $X = \text{Cl}$ ou I , deux composés sont obtenus: SnXF et Sn_2XF_3 . Pour $X = \text{Br}$, les phases isolées sont $\text{Sn}_3\text{Br}_4\text{F}_6$ et Sn_3BrF_5 . Des études structurales ont été réalisées sur tous ces composés à l'exception de SnIF . Ces résultats montrent que l'atome d'étain n'est lié qu'à des atomes de fluor pour les phases riches en fluor, c'est-à-dire pour Sn_2ClF_3 (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977), Sn_3BrF_5 (Donaldson, Laughlin & Puxley, 1977; Vilminot, Granier & Cot, 1978) et Sn_2IF_3 (Vilminot, Granier, Al Oraibi & Cot, 1978a). Lorsque la proportion d'atomes de fluor diminue, l'halogène X prend part à l'environnement de

l'atome d'étain dans SnClF (Geneys, Vilminot & Cot, 1976) et $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ (Geneys & Vilminot, 1977).

La substitution de l'halogène X par un ion pseudo-halogène comme l'isothiocyanate $(\text{NCS})^-$ permet d'aboutir à une conclusion analogue puisque dans $\text{SnF}(\text{NCS})$ (Vilminot, Granier, Al Oraibi & Cot, 1978b) l'ion $(\text{NCS})^-$ participe à l'environnement de l'étain.

Il apparaissait alors intéressant de voir si les mêmes résultats sont obtenus pour des halogénures mixtes de l'étain ne contenant pas de fluor. Nous présentons ici la résolution structurale de la solution solide $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{4-x} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour $x = 0,65$.

Partie expérimentale

L'action de l'acide bromhydrique sur une solution aqueuse de chlorure stanneux conduit à l'obtention d'une solution solide de formule $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{4-x} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans un large domaine de composition. Afin de préciser les limites de cette solution solide, nous avons fait varier les proportions respectives de chlorure et d'acide bromhydrique. L'analyse des produits obtenus montre que la solution solide existe pour $0,5 \leq x \leq 2,4$. Lorsque $x \leq 0,5$, le diagramme de poudre révèle la présence du mélange $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de la solution solide limite $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,5}\text{Cl}_{3,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Lorsque $x > 2,4$, la première phase qui précipite est l'hydrate du bromure stanneux, $3\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La considération des

Tableau 1. Valeurs limites des paramètres de maille de la solution solide $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{4-x} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	$x = 0,5$	$x = 2,4$
a	15,613 (3) Å	15,873 (3) Å
b	8,078 (2)	8,224 (2)
c	7,578 (4)	7,850 (4)
β	97,58 (3)°	97,07 (3)°
V	947,4 (9) Å ³	1016,9 (9) Å ³

diagrammes de poudre montre que la solution solide n'est isotype ni de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ni des différents hydrates du bromure stanneux (Andersson, 1972).

L'étude en chambre de Weissenberg d'un monocristal pour lequel $x = 0,65$ nous a permis d'en déterminer les constantes cristallographiques. Partant de ces valeurs obtenues sur monocristal, nous avons pu indexer les diagrammes de poudre de la solution solide pour différentes valeurs de x et affiner les valeurs correspondantes des paramètres de maille. En fonction de x , on observe alors, dans le domaine d'existence de la solution solide, une évolution en accord avec la loi de Végard. Le Tableau 1 indique les valeurs limites des paramètres de maille.

L'étude thermique de $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{4-x} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ montre que ce composé fond dans son eau de cristallisation dès 301 K. Sous vide, à 293 K, on obtient très rapidement un produit anhydre qui est une solution solide $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{4-x}$, isotype de SnCl_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de l'étude du binaire SnCl_2 - SnBr_2 (Thevet, Dagon & Flahaut, 1979).

Afin de préciser l'environnement de l'atome d'étain par les atomes de chlore et de brome, nous avons résolu la structure de la solution solide pour la composition $x = 0,65$. Le monocristal choisi avait la forme d'une plaquette de dimensions $0,04 \times 0,08 \times 0,1$ mm.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4 utilisant la radiation monochromatisée $\text{Mo K}\alpha$. 1248 réflexions indépendantes ont alors été mesurées avant que le cristal ne devienne brusquement opaque. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont alors été appliquées pour les données avec $\sigma(I)/I < 0,3$, c'est-à-dire pour 941 réflexions.

Etant données les faibles dimensions du cristal ($\mu = 9,01 \text{ mm}^{-1}$ pour $\text{Mo K}\alpha$, $\mu R_{\text{max}} = 0,5$ et $\mu R_{\text{min}} = 0,18$) les corrections d'absorption n'ont pas été faites.

Résolution de la structure

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse tridimensionnelle de Patterson qui nous a permis de déterminer les positions des atomes d'étain.

Après affinement de ces positions, une synthèse différence de Fourier permet de positionner les autres atomes. A ce point de la résolution, nous avons

considéré qu'il y avait un atome de brome et trois atomes de chlore dans l'unité asymétrique, l'atome de brome correspondant au pic le plus intense sur la synthèse différence de Fourier. Le Tableau 2(a) indique les paramètres obtenus pour ces quatre atomes. On constate alors que Br et Cl(1) ont des facteurs de température anormaux. Il apparaît donc que ces deux sites sont occupés à la fois par des atomes de brome et de chlore. Nous avons poursuivi l'affinement en partageant les atomes de brome et de chlore sur les deux sites Br et Cl(1). La meilleure valeur de l'indice résiduel et les valeurs les plus homogènes des facteurs de température isotropes sont obtenues pour la répartition indiquée dans le Tableau 2(b).

L'affinement a été poursuivi en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes et l'indice résiduel final converge vers la valeur $R = 0,060$.* Les Tableaux 3 et 4 indiquent les paramètres atomiques finals et les longueurs et angles de liaisons

* 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 34715: 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 2. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes pour Br et Cl

	Multiplicité	x	y	z	B (Å ²)
(a) Avec 1 Br et 3 Cl dans la maille élémentaire ($R = 0,089$)					
Br	1,0	0,5916	0,3440	0,0413	4,21
Cl(1)	1,0	0,1068	0,1899	0,0417	1,12
Cl(2)	1,0	0,3783	0,1916	0,1086	1,97
Cl(3)	1,0	0,2648	0,5134	0,2481	2,09
(b) Avec 0,65 Br et 3,35 Cl dans la maille élémentaire ($R = 0,078$)					
Br(2)	0,5	0,5917	0,3442	0,0413	2,18
Br(1)	0,15	0,1067	0,1899	0,0421	2,22
Cl(2)	0,5	0,5917	0,3442	0,0413	2,18
Cl(1)	0,85	0,1067	0,1898	0,0421	2,22
Cl(3)	1,0	0,3786	0,1909	0,1094	2,24
Cl(4)	1,0	0,2651	0,5134	0,2475	2,09

Tableau 3. Paramètres atomiques finals pour $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	Multi- Position plicité	x	y	z	B (Å ²)
Sn(1)	4(e) 1,0	0,2192 (1)	0,4020 (3)	0,8121 (3)	2,1 (2)
Sn(2)	4(e) 1,0	0,4325 (1)	0,4665 (3)	0,2552 (3)	2,1 (2)
Br(1)	4(e) 0,15	0,107 (1)	0,311 (2)	0,544 (2)	2,2 (3)
Br(2)	4(e) 0,5	0,4081 (4)	0,6560 (7)	-0,0416 (7)	2,2 (4)
Cl(1)	4(e) 0,85	0,107 (1)	0,311 (2)	0,544 (2)	2,2 (3)
Cl(2)	4(e) 0,5	0,4081 (4)	0,6560 (7)	-0,0416 (7)	2,2 (4)
Cl(3)	4(e) 1,0	0,2651 (4)	0,5132 (9)	0,2474 (9)	2,2 (5)
Cl(4)	4(e) 1,0	0,3787 (4)	0,1909 (9)	0,1088 (9)	2,1 (5)
O(1)	4(e) 1,0	0,228 (1)	0,621 (3)	0,620 (3)	2,1 (9)
O(2)	4(e) 1,0	0,109 (1)	0,579 (3)	0,876 (3)	2,6 (9)
O(3)	4(e) 1,0	0,065 (1)	0,619 (2)	0,221 (3)	2,5 (9)

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) dans $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Environnement des atomes d'étain			
Sn(1)—O(1)	2,32 (2)	O(1)—Sn(1)—O(2)	76,6 (7)
Sn(1)—O(2)	2,34 (2)	O(1)—Sn(1)—Cl(1)	79,6 (7)
Sn(1)—Cl(1)	2,62 (2)	O(2)—Sn(1)—Cl(1)	84,0 (6)
Sn(1)—Br(1)	2,62 (2)		
Sn(2)—Cl(3)	2,638 (7)	Cl(3)—Sn(2)—Cl(4)	81,2 (2)
Sn(2)—Cl(4)	2,586 (7)	Cl(3)—Sn(2)—Cl(2)	82,5 (2)
Sn(2)—Cl(2)	2,714 (6)	Cl(4)—Sn(2)—Cl(2)	97,4 (2)
Sn(2)—Br(2)	2,714 (6)		
Distances O...O entre molécules d'eau			
O(1)...O(2)	2,89 (3)	O(2)...O(3 ⁱⁱ)	2,82 (2)
O(2)...O(3 ⁱ)	2,77 (2)		

Relations entre positions: (i) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $x, y, 1 + z$.

observées dans la structure. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux cités par Doyle & Turner (1968).

Description de la structure

La structure de la solution solide $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est formée de couches cationiques et anioniques parallèles au plan bc (Fig. 1). Dans une maille élémentaire, on observe alors la juxtaposition suivante dans la direction de l'axe a : une couche cationique avec les atomes Sn(1) à $x = 0,22$; une couche anionique avec les atomes Sn(2) à $x = 0,43$; une couche anionique avec les atomes Sn(2) à $x = 0,57$; une couche cationique avec les atomes Sn(1) à $x = 0,78$.

(1) Couches cationiques $[\text{SnBr}_{0,15}\text{Cl}_{0,85}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$

La Fig. 2 représente la projection sur le plan bc d'une couche cationique pour laquelle les atomes Sn(1) sont à $x = 0,22$. L'environnement de chaque atome Sn(1) est constitué par une pyramide triangulaire formée par

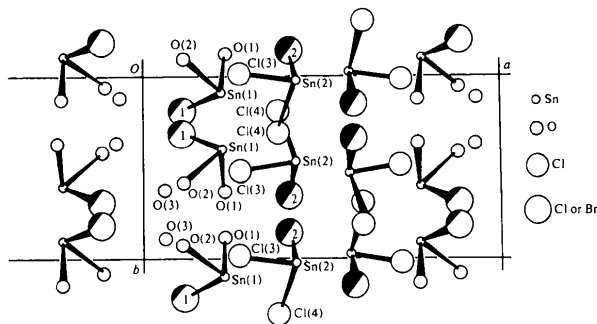


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur le plan ab mettant en évidence les couches cationiques à $x = 0,22$ et $0,78$ puis anioniques à $x = 0,43$ et $0,57$.

deux molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(1)$ et $\text{H}_2\text{O}(2)$ et un atome de chlore Cl(1) (multiplicité 0,85) ou un atome de brome Br(1) (multiplicité 0,15). Les longueurs de liaison Sn—O [Sn(1)—O(1) = 2,32 et Sn(1)—O(2) = 2,34 Å] sont en accord avec celles trouvées dans le chlorure stanneux $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn—O = 2,324 Å) par Kitahama & Kiriyama (1977). Chaque pyramide est reliée à quatre pyramides voisines par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène O(2)...O(3ⁱ) = 2,77 Å et O(2)...O(3ⁱⁱ) = 2,82 Å et par deux liaisons longues Sn(1)...Cl(1ⁱ) = Sn(1)...Br(1ⁱ) = 3,16 Å et Cl(1)...Sn(1ⁱ) = Br(1)...Sn(1ⁱ) = 3,16 Å. On obtient alors une couche cationique de formule globale $[\text{SnBr}_{0,15}\text{Cl}_{0,85}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$.

(2) Couches anioniques $[\text{SnBr}_{0,5}\text{Cl}_{2,5}]_n^{n-}$

L'atome Sn(2) se trouve aussi en environnement pyramidal triangulaire mais il n'est lié qu'à des atomes de chlore et de brome. A l'intérieur d'une couche anionique, les pyramides $[\text{Sn}_2\text{Br}_{0,5}\text{Cl}_{2,5}]$ sont très peu liées entre elles puisque la plus courte distance entre deux pyramides voisines est Sn(2)—Cl(4ⁱ) = 3,186 Å. La cohésion entre deux couches anionique et cationique voisines est assurée par ce même atome Cl(4ⁱ) qui est faiblement lié à Sn(1) [Sn(1)...Cl(4ⁱ) = 3,190 Å].

La structure de la solution solide $\text{Sn}_2\text{Br}_{0,65}\text{Cl}_{3,35} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est donc formée par une succession de couches anioniques et cationiques faiblement liées entre elles. Le chlorure stanneux $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente lui aussi une structure en couches mais ces couches ne sont pas chargées: $[\text{SnCl}_2]_n$ et H_2O_n . Dans les deux cas, une molécule d'eau n'est pas liée à l'étain et assure la cohésion du réseau par des liaisons hydrogène.

Cette résolution structurale montre que les deux halogènes Cl et Br participent à l'environnement de

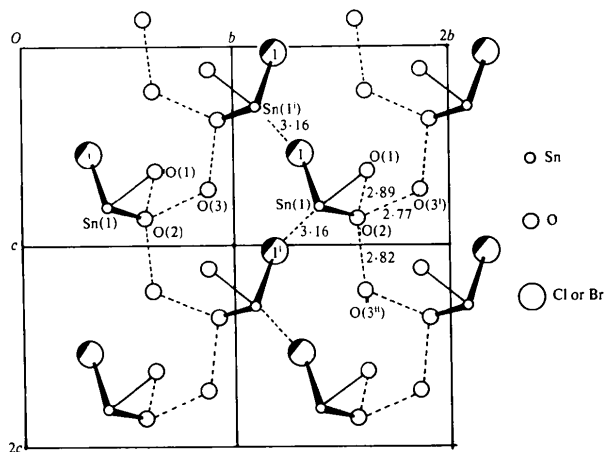


Fig. 2. Projection sur le plan bc d'une couche cationique pour laquelle Sn(1) est à la côte $x = 0,22$.

l'atome d'étain, ce qui n'est pas le cas pour les composés fluorohalogénés où seul le fluor participe à cet environnement pour les phases riches en fluor, c'est-à-dire Sn_2ClF_3 (Donaldson *et al.*, 1977), Sn_3BrF_5 (Donaldson *et al.*, 1977; Vilminot, Granier & Cot, 1978) et Sn_2IF_3 (Vilminot *et al.*, 1978a). Le seul fait d'obtenir une solution solide laissait prévoir un tel résultat. La faible différence des rayons ioniques et des électronégativités des ions Cl^- et Br^- peut expliquer ce comportement. Ce même résultat est confirmé par l'étude du binaire SnCl_2 - SnBr_2 qui met en évidence l'existence de deux solutions solides, de type SnCl_2 et SnBr_2 respectivement (Thevet *et al.*, 1979).

Références

ANDERSSON, J. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1730, 2543, 3813.

- DONALDSON, J. D., LAUGHLIN, D. R. & PUXLEY, D. C. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* pp. 865-868.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 GENEYS, C. & VILMINOT, S. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 395-401.
 GENEYS, C., VILMINOT, S. & COT, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3199-3202.
 KITAHAMA, K. & KIRIYAMA, H. (1977). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 3167-3176.
 THEVET, F., DAGRON, C. & FLAHAUT, J. (1979). *Bull. Soc. Chim. Fr.* A paraître.
 VILMINOT, S., GRANIER, W., AL ORAIBI, Z. & COT, L. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 3308-3309.
 VILMINOT, S., GRANIER, W., AL ORAIBI, Z. & COT, L. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 3306-3307.
 VILMINOT, S., GRANIER, W. & COT, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 35-37.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2866-2869

The Crystal Structure of Amicite, a Zeolite

BY A. ALBERTI AND G. VEZZALINI

Istituto di Mineralogia e Petrologia della Università di Modena, Via S. Eufemia 19, I-41100 Modena, Italy

(Received 26 April 1979; accepted 7 September 1979)

Abstract

Amicite, $\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, is monoclinic, pseudotetragonal, with $a = 10.226$ (1), $b = 10.422$ (1), $c = 9.884$ (1) Å, $\beta = 88^\circ 19' (1)'$, space group $I2$. The topology of its framework is the same as that of garronite, gismondine and synthetic zeolite P and the structure can be described as formed by two untwisted double-crankshaft chains developed in two perpendicular directions. The Si/Al and Na/K distributions are ordered and consequently the symmetry is lowered from the topological symmetry of $I4_1/amd$ to the real symmetry $I2$.

Introduction

Amicite, cell formula $\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, was recently described as a new mineral by Alberti, Hentschel & Vezzalini (1979). It was found closely associated with merlinoite in a basaltic rock at Höwenegg in Hegau, southern West Germany.

The mineral is closely related to garronite, gismondine and synthetic zeolite P . It is monoclinic, pseudo-

tetragonal, with $a = 10.226$, $b = 10.422$, $c = 9.884$ Å, $\beta = 88^\circ 19'$, space group $I2$.

Experimental

The study was carried out on a fragment approximately $0.06 \times 0.11 \times 0.15$ mm. The intensity data were collected on a Philips PW 1100 diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation) at the Istituto di Mineralogia, Università di Perugia. 2667 intensities, referred to a triclinic cell with $a = 8.741$, $b = 8.739$, $c = 9.900$ Å, $\alpha = 123^\circ 14'$, $\beta = 123^\circ 15'$, $\gamma = 73^\circ 17'$, were collected. From these unit-cell data a monoclinic I centered cell with $a = 10.234$, $b = 10.429$, $c = 9.900$ Å, $\beta = 88^\circ 21'$ can be derived by the transformation matrix 111/-110/001. This monoclinic symmetry was confirmed by comparison of the equivalent reflections. 1439 independent reflections corresponding to 12% of the Mo $K\alpha$ limiting sphere were obtained. No systematic absences, with the exception of the hkl reflections with $h + k + l = 2n + 1$, were found, indicating $I2/m$, $I2$ and Im as probable space groups for amicite. 1245 reflections with $I > 3\sigma(I)$ were used in the refinement.