

- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. H. & HALL, S. R. (1972/73). X-RAY 72/73, *A System of Computer Codes for Crystallography*, Tech. Rep. TR 192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUCK, D., SAENGER, W. & ZECHMEISTER, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 596–605.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **7**, 821–860.
- SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 930–943.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1108

Etude Structurale des Halogeno-Chalcogenures d'Étain(II).

I. Structure Cristalline de la Phase α de l'Iodosulfure d'Étain, 'Sn₂SI₂'

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 α -'Sn₂SI₂' was determined by the symbolic addition method. The cell is monoclinic, space group *B2/m* with $a=14.305$ (6); $b=17.281$ (4); $c=4.435$ (8) Å; $\gamma=110^\circ 28$ (3)'; $Z=6$. Atomic parameters were refined to a final $R=0.045$. This structure, slightly deficient in SnS, is characterized by large and pseudo hexagonal columns of I atoms around mixed S and Sn positions. The remaining Sn atoms are in trigonal prism sites.

Les dérivés binaires de l'étain(II) ont déjà fait l'objet d'études structurales, notamment pour les chalcogénures SnS (Mosburg, Ross, Bethke & Toulmin, 1961), SnSe (Okazaki & Ueda, 1956), et les halogénures SnBr₂ (Masson & Howie, 1972), SnI₂ (Howie, Moser & Trevena, 1972). Quant aux halogénochalcogénures stan-neux, peu de travaux leur ont été consacrés. L'étude systématique des systèmes ternaires Sn–X–X' (X=S, Se; X'=Br, I) nous a permis de mettre en évidence les composés stan-neux suivants: les iodossulfures Sn₂SI₂ α et β , l'iodosélénure Sn₃SeI₄ et le bromosulfure Sn₂SBr₂ (Thévet, Nguyen-Huy-Dung & Dagron, 1972, 1973; Thévet, 1975).

Novoselova, Tordiya, Odin & Popovkin (1971) ont publié le diagramme de phases du système SnS–SnI₂ et décrit deux composés définis: Sn₂S_{0,90}I_{2,20} et Sn₃SI₄. Notre étude de ce même système n'a révélé qu'un seul iodossulfure de formule approchée Sn₂SI₂ mais qui présente un dimorphisme (Thévet *et al.*, 1972, 1973). Nous avons ensuite entrepris de résoudre la structure cristalline de ces deux variétés Sn₂SI₂, ce qui nous a conduit à modifier le diagramme de phases (Thévet, 1975).

L'article I de cette série décrit la structure de 'Sn₂SI₂' α . Ce composé est préparé par union directe du sulfure et de l'iodure d'étain dans une ampoule de silice scellée sous vide en chauffant à 300°C. Il faut noter que cette phase α n'est obtenue uniquement qu'en présence d'un

léger excès d'iodure d'étain SnI₂. Des monocristaux se forment par un recuit de treize jours à 315 ± 4°C.

Données expérimentales

L'iodossulfure 'Sn₂SI₂' α cristallise le plus souvent en aiguilles rouges très fines. Nous avons choisi un monocristal de forme parallélépipédique allongée suivant l'axe [001] et de dimensions 160 × 220 × 450 μ m.

Les constantes du réseau sont: $a=14,305$ (6); $b=17,281$ (4); $c=4,435$ (8) Å; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=110^\circ 28$ (3)'; $Z=6$; $\rho_{\text{exp}}=5,21$ g cm⁻³ et $\rho_{\text{cal}}=5,08$ g cm⁻³. $\mu=170$ cm⁻¹ (λ Mo $K\alpha$).

Les réflexions hkl sont telles que $h+l=2n$, ce qui est caractéristique des groupes spatiaux *B2*, *Bm* et *B2/m*.

Les intensités de 1427 réflexions indépendantes sont collectées jusqu'à l'angle $2\theta=56^\circ$ sur un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius CAD-4 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène filtré à partir d'un monochromateur de graphite et un balayage sur $\omega-2\theta$ dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon $s=1,20+0,50 \text{ tg } \theta$. Elles sont 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 trouvé par la méthode de Wilson, soit $B=2,27 \text{ \AA}^2$.*

La distribution statistique des modules des facteurs de structure normalisés E est tout à fait caractéristique du groupe centrosymétrique $B2/m$. D'autre part, les valeurs des facteurs de structure normalisés E des réflexions hkl de même parité en l sont identiques. Tous les atomes de la structure sont donc sur des miroirs m , de cotes 0 et $\frac{1}{2}$.

La structure de 'Sn₂SI₂' α est résolue par la méthode de l'addition symbolique en utilisant le programme *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968) avec les facteurs de structure normalisés E supérieurs à 1,2 (soit 157 E , la valeur la plus forte étant égale à 2,88). Les deux réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées au départ sont données dans le Tableau 1.

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

h	k	l	E	Signe	
2	$\bar{1}\bar{3}$	0	2,88	+	} origine
3	$\bar{2}$	1	2,75	+	
9	$\bar{8}$	1	2,63	a	
5	$\bar{1}\bar{5}$	1	2,57	b	
7	5	1	2,30	c	
2	$\bar{5}$	0	1,93	d	

Parmi les cinq solutions de signes données par le programme à l'issue de ce calcul, nous retenons la première qui possède les figures de mérite les plus élevées et où les signes déterminés sont tous positifs. 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 six pics indépendants de même poids et un pic de poids légèrement plus faible.

Les facteurs de diffusion de l'étain et de l'iode étant très proches, il est impossible *a priori* de distinguer aux rayons X ces deux sortes d'atomes.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31395: 17 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.

Nous réalisons alors un affinement des coordonnées atomiques des sept 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 les cartes de densité électronique un pic de poids plus faible que nous attribuons à l'atome de soufre.

La distinction entre l'étain et l'iode devient alors possible par l'étude des distances interatomiques. Cependant, deux des sites de l'étain présentent des facteurs d'agitation thermique ($B=3$ à 4) plus élevés que ceux des autres atomes, faisant présager une occupation partielle de ces sites. Nous affinons alors les multiplicateurs de ces atomes, les facteurs d'agitation thermique étant alors fixés à la valeur de $2,11 \text{ \AA}^2$. Au terme de plusieurs cycles d'affinement et après avoir attribué à chaque atome les facteurs d'agitation thermique anisotrope, le facteur R se stabilise à 0,045. Les 893 réflexions conservées répondent à la condition $I \geq \sigma(I)$. Pour toutes les autres réflexions qui sont faibles, nous avons naturellement vérifié que le calcul donnait des facteurs de structure très petits.

Les termes β_{ij} du Tableau 2 sont ceux qui interviennent dans l'expression: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Deux d'entre eux, (β_{13} et β_{23}), sont nuls par raison de symétrie.

Le contenu de la maille, établi à partir des facteurs d'occupation des sites obtenus dans l'affinement précédent, est le suivant: (1) En ce qui concerne les sites totalement remplis, nous avons: 4 Sn(2)+4 Sn(4) soit 8 atomes d'étain, 4 S soit 4 atomes de soufre, 4 I(1)+4 I(2)+4 I(3) soit 12 atomes d'iode. L'ensemble conduit à la composition: $[\text{Sn}_8\text{S}_4\text{I}_{12}]^{4-}$ en admettant Pour l'étain l'état d'oxydation 2+. (2) Pour les six sites partiellement occupés sur lesquels nous avons arbitrairement placé de l'étain, les multiplicateurs donnés au cours de l'affinement conduisent à: $(2 \times 0,92) \text{ Sn}(1) + (4 \times 0,71) \text{ Sn}(3)$ soit 4,68 atomes d'étain, ce qui ne correspond pas à la charge 4+ attendue.

Mais ces six sites occupent dans le réseau des positions très particulières à l'intérieur de larges canaux pseudo-hexagonaux formés par les atomes d'iode, et l'on peut supposer que le soufre aussi bien que l'étain

Tableau 2. 'Sn₂SI₂' α : coordonnées et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$) des atomes (accompagnés de leurs écarts types)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	$\beta_{13}=\beta_{23}$
Sn(1)=X(1)	0	0	0	32 (2)	62 (2)	170 (20)	37 (2)	0
Sn(2)	2164 (2)	2753 (1)	0	41 (1)	21 (1)	340 (10)	15 (1)	0
Sn(3)=X(3)	3833 (2)	576 (2)	0	29 (2)	27 (1)	340 (20)	12 (1)	0
Sn(4)	6204 (1)	4715 (1)	0	14 (1)	28 (1)	270 (10)	8 (1)	0
S	1973 (5)	4203 (4)	0	17 (3)	13 (2)	220 (30)	6 (2)	0
I(1)	5499 (1)	2417 (1)	0	21 (1)	24 (1)	250 (10)	15 (7)	0
I(2)	7709 (1)	1183 (1)	0	35 (1)	23 (1)	330 (10)	13 (1)	0
I(3)	8891 (1)	3742 (1)	0	18 (1)	23 (1)	230 (10)	9 (1)	0

est susceptible d'y prendre place. En faisant donc l'hypothèse que ces sites sont occupés en désordre statistique par l'ensemble des six atomes (Sn_4S_2) qui manquent pour assurer la stoechiométrie, on introduit un nombre d'électrons égal à $(4 \times 50) + (2 \times 16) = 232$.

Or, dans les sites considérés, l'affinement conduit à placer l'équivalent de 4,68 atomes d'étain correspondant à $(4,68 \times 50) = 234$ électrons. Ces deux nombres sont égaux à 0,8 % près, c'est-à-dire aux erreurs de détermination près. Nous pouvons donc admettre que ces six sites que nous désignerons maintenant par X(1) et X(3) (Tableau 2) sont saturés par quatre atomes de soufre, répartis de façon désordonnée dans les proportions suivantes :

- sur les deux sites X(1) où se trouvent 92 électrons : 1,76 Sn + 0,24 S,
- sur les quatre sites X(3) où se trouvent 142 électrons : 2,29 Sn + 1,71 S.

Sur le premier site, l'étain est donc environ sept fois plus abondant que le soufre ; sur le second, les proportions sont sensiblement égales : 57 % d'étain et 43 % de soufre.

Un calcul des principales distances interatomiques est effectué pour décrire et préciser la structure. Les résultats obtenus sont reportés sur les schémas de la Fig. 1.

Description de la structure

La structure est illustrée par la Fig. 2. Dans la maille se remarquent deux sortes de groupements fondamentaux :

- (1) Des prismes à base triangulaire formés par l'iode et le soufre autour des atomes d'étain Sn(2) et Sn(4). Deux types de prismes existent :

- prismes de type A [environnement de Sn(2)] formés uniquement par l'iode. La coordinence de l'étain,

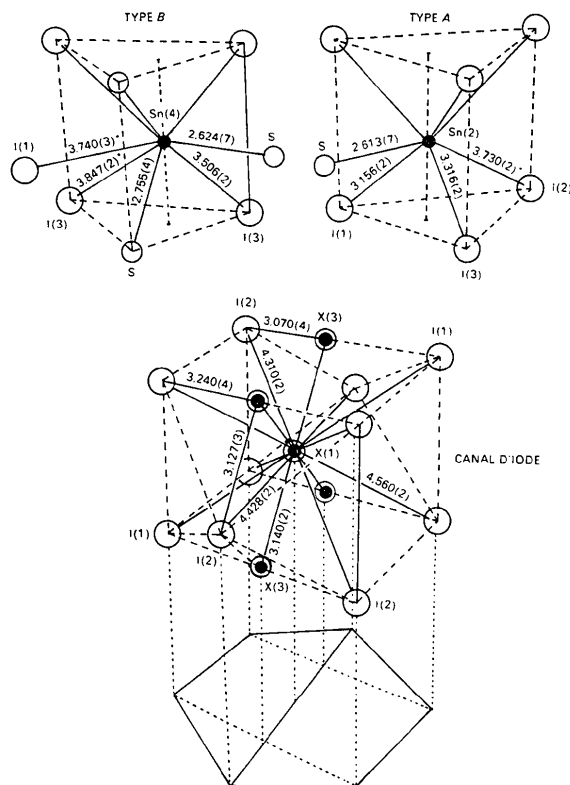


Fig. 1. Différents types de polyèdres dans ' Sn_2Si_2 ' α . Les distances marquées d'une astérisque semblent trop longues pour intervenir dans la coordination usuelle de l'étain. (Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.)

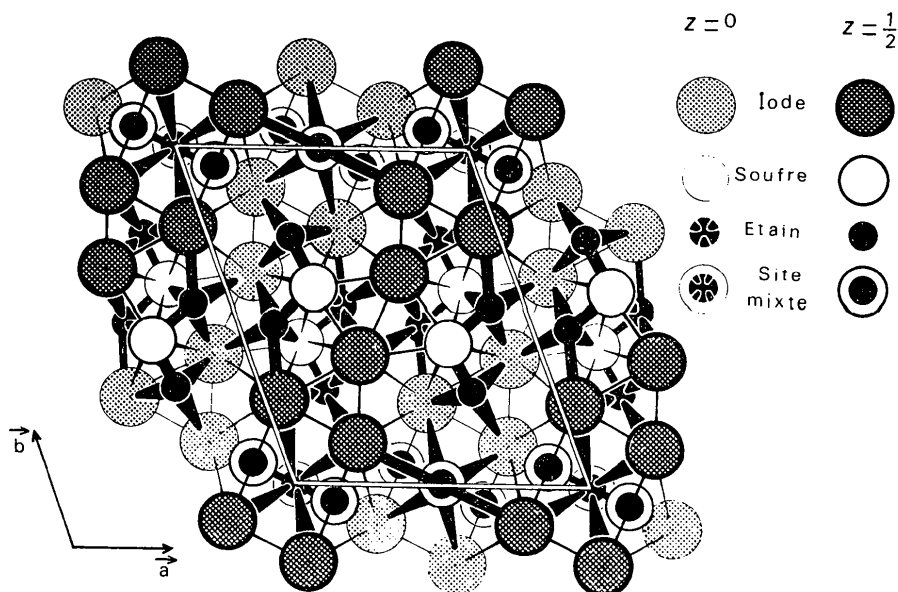


Fig. 2. Projection parallèle à c de la structure de ' Sn_2Si_2 ' α .

à première vue, est égale à sept: un atome de soufre supplémentaire se trouve dans le plan équatorial du prisme, en avant de l'une des faces latérales. Toutefois, la distance Sn(2)–I(2) de multiplicité 2 est plus longue que les autres distances observées dans ce prisme si bien que cette liaison est sûrement d'un type différent. La coordinence de l'étain se trouverait alors abaissée à cinq, si on ne tient pas compte de ces liaisons longues. Déjà dans la structure de l'iodure d'étain SnI₂ (Howie *et al.*, 1972), des longueurs de liaison de même ordre (3,72 Å) s'observent également dans le site prismatique de l'étain.

– prismes de type *B* [environnement de Sn(4)] formés par deux arêtes d'iode et une arête de soufre. A première vue la coordinence de l'étain est de huit: un atome de soufre et un atome d'iode supplémentaires se situent dans le plan équatorial du prisme, chacun en avant d'une face latérale. Ces deux liaisons encadrent l'arête de soufre. Dans ce prisme de type *B*, on remarque encore des distances Sn(4)–I(1) et Sn(4)–I(3) de multiplicité 2, plus longues que les autres. La coordinence de Sn(4) se trouverait alors abaissée à cinq si on ne fait pas intervenir ces trois liaisons longues. Nous discuterons de ces environnements dans l'article suivant qui décrit la structure de la phase β de Sn₂SI₂.

(2) Des prismes hexagonaux

Les atomes d'iode délimitent de larges canaux hexagonaux à l'intérieur desquels se trouvent les sites X(1) et X(3) qui contiennent en désordre statistique de l'étain et du soufre. Ces prismes sont centrés sur l'axe *a* de la maille en 0 et $\frac{1}{2}$.

Cette disposition n'est pas sans rappeler celle des bronzes à tunnels dans les canaux hexagonaux desquels peuvent s'insérer divers éléments métalliques. On peut concevoir que dans les larges canaux hexagonaux de 'Sn₂SI₂' α l'étain et le soufre s'y disposent en proportion voulue pour à la fois remplir le canal et assurer la neutralité électrique de l'édifice. La phase α 'Sn₂SI₂' serait donc une 'structure' d'accueil.

Conclusion

La structure de la phase α comporte de larges canaux d'iode parallèles à [001], à section hexagonale où sont situés des sites mixtes pouvant être occupés par de l'étain et du soufre. Cette disposition offre la possibilité de phases solides non stoechiométriques. Pour le cristal étudié, nous avons trouvé une formule presque exactement stoechiométrique 'Sn₂SI₂'. L'écart éventuel n'est pas assez grand pour qu'il puisse être mesuré par la diffraction des rayons X.

Nous exprimons nos remerciements à 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.
- HOWIE, R. A., MOSER, W. & TREVENA, I. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2965–2971.
- MASSON, R. E. & HOWIE, R. A. (1972). Univ. of Aberdeen, (communication privée).
- MOSBURG, S., ROSS, D. R., BETHKE, P. M. & TOULMIN, P. (1961). *U. S. Geol. Surv. Prof. Papers*, **424C**, 347–348.
- NOVOSELOVA, A. V., TORDIYA, M. K., ODIN, I. N. & POPOVKIN, B. A. (1971). *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **7** (3), 500–501.
- OKAZAKI, A. & UEDA, I. (1956). *J. Phys. Soc. Jap.* **11**, 470.
- THEVET, F. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- THEVET, F., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 1279–1281.
- THEVET, F., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 1787–1790.