

## Etude Structurale de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . Evolution de la Coordination de l'Etain dans le Système $\text{Na}_2\text{S}-\text{SnS}_2$

JEAN-CLAUDE JUMAS, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Received May 29, 1974; revised July 3, 1974

La structure cristalline de  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  a été déterminée. Ce composé cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace  $C2/c$  avec comme paramètres  $a = 11,427$ ,  $b = 7,337$ ,  $c = 17,621$  Å,  $\beta = 95,27^\circ$  et  $Z = 4$ .

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Le coefficient de reliabilité en fin d'affinement converge vers 0,043 pour 1620 réflexions indépendantes.

La structure met en évidence des tétraèdres  $\text{SnS}_4$  et des bipyramides trigonales  $\text{SnS}_5$ , reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel de composition globale  $(\text{Sn}_3\text{S}_8)_n$ .

### Introduction

Ce travail fait partie d'une étude plus générale des systèmes  $\text{XS}_2-\text{M}_2\text{S}$  ou  $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$  (où  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} =$  métal alcalin;  $\text{M}^{\text{II}} =$  métal alcalinoterreux ou plomb) ayant pour objet la détermination structurale des divers groupements anioniques "thio" simples ou condensés susceptibles d'exister. Un certain nombre de résultats ont déjà été publiés (1-4).

Le système  $\text{SnS}_2-\text{Na}_2\text{S}$  que nous avons étudié par réactions dans l'état solide a permis d'isoler quatre phases nouvelles pour des valeurs du rapport  $n = \text{Na}_2\text{S}/\text{SnS}_2$  égales à 2, 3/2, 1 et 2/3 auxquelles on peut attribuer les formules  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . L'étude structurale des trois premières phases montre une évolution dans la coordination de l'étain par les atomes de soufre. Cette évolution est schématisée sur la Fig. 1. Ainsi dans  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$  (5) qui est une phase simple "orthothio" l'étain est en coordination tétraédrique tout comme dans  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  (4, 6) phase de type "pyro" ou "dithio" où le groupement  $\text{Sn}_2\text{S}_7$  résulte de la condensation de deux tétraèdres  $\text{SnS}_4$  mettant en commun un de leurs sommets.

Par contre dans la structure ordre-désordre de  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  (7) de type NaCl distordu les atomes d'étain sont en coordination octaédrique. Ce même type de coordination octaédrique se

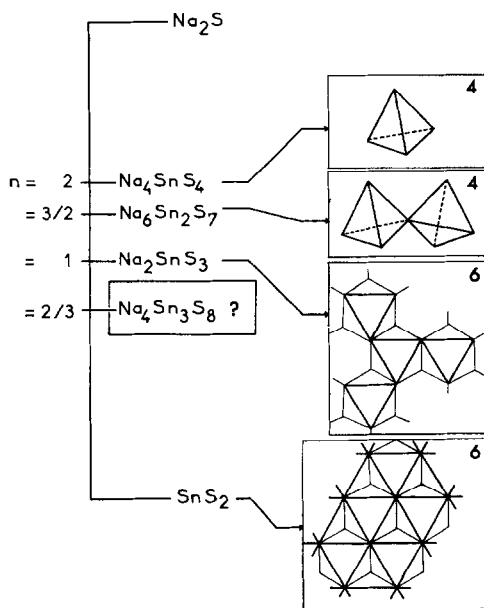


FIG. 1. Système  $\text{Na}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ . Différents types de coordination rencontrés.

retrouve d'ailleurs dans  $\text{SnS}_2$  dont la structure est de type  $\text{CdI}_2$  (8). Il était donc intéressant d'étudier la coordination de l'étain dans la phase  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  la composition de cette dernière ne permettant pas de voir d'une manière simple si la coordination 4 de l'étain se maintient, si elle est présente en même temps que la coordination 6 ou s'il s'agit d'un motif plus complexe.

### Partie Experimentale

Les cristaux de  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  ont été préparés par fusion du mélange stœchiométrique de  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $n = 2/3$ ) dans un tube de silice scellé sous vide ( $10^{-2}$  mm Hg) suivie d'un refroidissement lent ( $4^\circ\text{C/h}$ ) jusqu'à température ambiante. Des nombreux essais effectués il ressort que les conditions optima de préparation consistent en un traitement thermique à  $680 \pm 10^\circ\text{C}$  pendant une semaine. A température inférieure aucun monocristal de dimensions suffisantes ne peut être isolé et à température supérieure apparaît un début de décomposition conduisant à  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{SnS}_2$  (étain IV en coordination 6).

Les données cristallographiques obtenues dans une étude préliminaire sont rassemblées dans le Tableau I. Les dimensions de la maille et les groupes d'espace ont été déterminés par des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Les valeurs des paramètres ont été affinées à l'aide des données des diagrammes de diffraction X sur poudre et les écarts types, sur ces valeurs, calculés par la méthode des moindres carrés. Dans le Tableau II nous avons rassemblé les distances inter-

réticulaires observées et calculées, l'indexation et l'intensité relative des différents plans de diffraction.

Pour les mesures nous avons choisi un cristal de dimensions  $0,42 \times 0,20 \times 0,12$  mm que nous avons collé à l'intérieur d'un tube capillaire. Ces cristaux étant très sensibles à l'humidité ambiante cette manipulation a été faite à l'abri de l'air.

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre automatique Nonius à trois cercles utilisant la radiation  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71069$  Å) monochromatisée par un cristal de graphite. Les intensités de 2148 réflexions indépendantes parmi lesquelles 97 étaient nulles ont été mesurées en prenant comme limite  $\sin\theta/\lambda = 0,71$ . Toutes ces données ont été alors corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dus à l'absorption ( $\mu = 63 \text{ cm}^{-1}$ ). Les facteurs de transmission varient de 0,37 à 0,45.

### Détermination de la Structure. Affinements

La structure a été résolue par sommation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle.

Dans un premier temps l'interprétation de cette fonction dans le groupe d'espace centrosymétrique  $C2/c$  a permis de localiser les atomes lourds de la structure: deux atomes d'étain indépendants, l'un en position particulière  $4e$  noté Sn(1) l'autre en position générale  $8f$  noté Sn(2). Après trois cycles d'affinement des positions de ces atomes et de leurs facteurs de température isotropes la sommation d'une série différence de Fourier utilisant la participation de ces atomes lourds a permis de situer les atomes de soufre et de sodium dans des positions générales  $8f$ . Ces

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

Dimensions de la maille élémentaire	système monoclinique
	$a = 11,247(3)$ Å $\beta = 95,27$ ( $2^\circ$ )
	$b = 7,337(2)$ $V = 1448$ Å <sup>3</sup>
	$c = 17,621(4)$ $Z = 4$
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ à $20^\circ\text{C}$ ):	$\rho_m = 3,23$ $\rho_x = 3,233$
Groupe d'espace:	$C2/c$ ou $Cc$
Forme du cristal:	parallélépipède jaune
Coefficient d'absorption linéaire:	$\mu = 63 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71069$ Å)

TABLEAU II

DISTANCES INTERRÉTICULAIRES OBSERVÉES ET CALCULÉES, INDEXATION ET INTENSITÉS RELATIVES DES PLANS DE DIFFRACTION

$d_{\text{obsd}}$	$d_{\text{calcd}}$	$hkl$	$I$
6,1202	6,1373	1 1 0	86
5,8777	5,8861	-1 1 1	79
5,5900	5,5996	2 0 0	22
4,9238	4,9297	-2 0 2	12
4,5390	4,5352	2 0 2	13
4,3793	4,3866	0 0 4	52
4,3454	4,3446	-1 1 3	20
3,6566	3,6568	-1 1 4	19
3,6186	3,6182	-2 0 4	11
3,5841	3,5909	0 2 1	11
3,4847	3,4868	1 1 4	57
3,3831	3,3845	0 2 2	20
3,3139	{3,3190 3,3089}	{-3 1 1 2 0 4}	100
3,1120	3,1147	-1 1 5	32
3,0701	3,0686	2 2 0	7
3,0475	3,0489	-2 2 1	15
2,9955	2,9973	2 2 1	10
2,8500	2,8522	2 2 2	14
2,8150	2,8141	0 2 4	13
2,7927	2,7954	3 1 3	81
2,7411	2,7411	-4 0 2	24
2,6914	2,6957	-2 0 6	63
2,6603	2,6628	2 2 3	61
2,5530	2,5523	3 1 4	8
2,5348	2,5359	0 2 5	11
2,3888	2,3894	1 3 0	6
2,3718	{2,3737 2,3698}	{-1 3 1 -2 2 5}	27
2,3177	{2,3216 2,3169}	{3 1 5 -1 3 2}	22
2,2928	2,2914	-3 1 6	23
2,2553	2,2545	2 2 5	6
2,2264	{2,2272 2,2257}	{-1 3 3 4 2 0}	7
2,1943	{2,1959 2,1933}	{-4 2 2 0 0 8}	14
2,1232	{2,1245 2,1220}	{-5 1 2 -4 0 6}	27
2,0822	2,0813	1 3 4	11
2,0695	2,0696	0 2 7	16
2,0403	2,0403	5 1 2	30
2,0324	2,0332	1 1 8	34
2,0144	2,0148	-3 3 2	14
1,9592	1,9573	1 3 5	12
1,9293	1,9289	4 2 4	11
1,9034	1,9043	-5 1 5	9

TABLEAU II—continued

$d_{\text{obsd}}$	$d_{\text{calcd}}$	$hkl$	$I$
1,8907	1,8908	-3 3 4	11
1,8603	1,8608	-6 0 2	12
1,8328	1,8328	1 3 6	25
1,8056	1,8054	-5 1 6	13
1,7558	1,7547	0 0 10	12
1,7292	1,7297	2 4 1	32
1,7208	1,7216	0 2 9	25

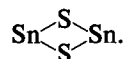
calculs préliminaires ont été conduits en prenant comme limite  $\sin \theta/\lambda \leq 0,60$ .

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés à blocs diagonaux. Ainsi cinq cycles d'affinement isotrope ont permis d'obtenir un bon accord entre facteurs de structure calculés et observés ( $R = 0,066$ ). Dans un dernier stade nous avons alors affiné la structure en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes. Après trois cycles d'affinement le facteur de reliabilité  $R$  converge vers 0,043 pour les 1620 réflexions indépendantes utilisées ayant un  $\sigma(I)/I < 0,3$  (0,059 pour toutes les réflexions). Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans cette détermination structurale sont ceux calculés par Doyle et Turner (9). Les facteurs de structure ont été pondérés selon la formule  $w = (50,0 + |F_o| + 0,020 |F_o|^2)^{-1}$ .

Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques correspondants sont donnés dans le tableau III; les facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus sur demande.

### Discussion

La structure est essentiellement constituée par des chaînes d'atomes d'étain Sn(2) pentacoordinés par des atomes de soufre, la liaison entre atomes d'étain étant assurée par des doubles ponts



Ces chaînes sont disposées dans des plans parallèles au plan ( $a$ ,  $b$ ), et sont alternativement parallèles à la direction  $a$ - $b$  (dans des

TABLEAU III

PARAMÈTRES FINALS POUR  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

Le facteur de température anisotrope est de la forme:  $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})]$ . Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses\*

Atome	Position	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$B(\sigma) \text{ \AA}^2$
Sn(1)	4e	0,0	0,0840 (1)	0,25	1,14 (2)
Sn(2)	8f	0,89857 (4)	0,16622 (7)	0,03250 (2)	1,10 (2)
S(1)	8f	0,7023 (2)	0,0318 (3)	0,0159 (1)	1,12 (5)
S(2)	8f	0,1826 (2)	0,0703 (3)	0,7530 (1)	1,41 (6)
S(3)	8f	-0,0190 (2)	0,1510 (3)	0,5726 (1)	1,20 (5)
S(4)	8f	0,4798 (2)	0,1831 (3)	0,6494 (1)	1,52 (6)
Na(1)	8f	0,6399 (3)	0,1266 (5)	0,1645 (2)	1,9 (1)
Na(2)	8f	0,2625 (5)	0,1643 (7)	0,1232 (3)	3,4 (2)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0,0139 (3)	0,0173 (3)	0,0116 (3)	0,0	-0,0021 (4)	0,0
Sn(2)	0,0124 (2)	0,0190 (2)	0,0101 (2)	0,0030 (3)	-0,0010 (3)	-0,0029 (3)
S(1)	0,0114 (7)	0,0150 (9)	0,0155 (6)	0,001 (1)	-0,004 (1)	0,003 (1)
S(2)	0,0150 (7)	0,0207 (9)	0,0181 (6)	-0,003 (1)	-0,006 (1)	0,007 (1)
S(3)	0,0175 (7)	0,0181 (9)	0,0116 (6)	-0,010 (1)	0,005 (1)	-0,005 (1)
S(4)	0,0318 (9)	0,0162 (9)	0,0090 (8)	0,010 (1)	-0,008 (1)	-0,003 (1)
Na(1)	0,030 (2)	0,026 (2)	0,018 (1)	0,009 (2)	-0,012 (3)	-0,005 (3)
Na(2)	0,055 (3)	0,049 (3)	0,031 (2)	-0,026 (4)	0,029 (4)	-0,026 (4)

\* Pour tous les autres tableaux les écarts types auront la même présentation.

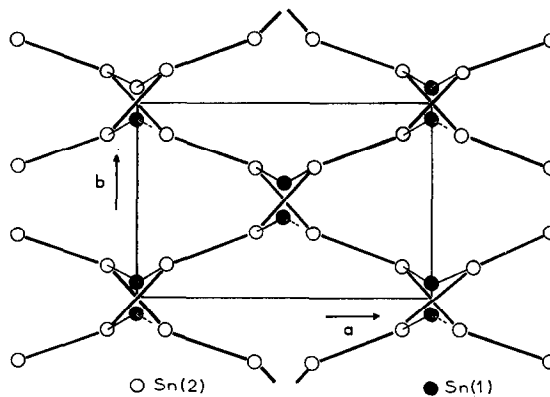


FIG. 2. Projection schématique des chaînes réduites aux atomes d'étain Sn sur le plan  $(a, b)$ . Les chaînes d'atomes Sn(2) parallèles à la direction  $a-b$  sont à la côte  $z = 0$  et celles parallèles à la direction  $a + b$  à la côte  $z = 1/2$ . Les atomes Sn(1) sont à la côte  $z = 1/4$ .

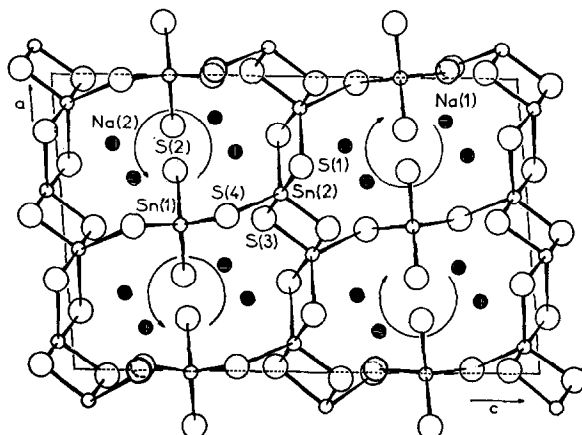
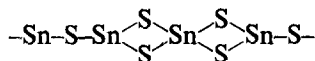


FIG. 3. Projection de la structure sur le plan ( $a$ ,  $c$ ). Pour la compréhension de cet arrangement en hélices un des atomes de soufre,  $\odot$ , a été différencié (côtes  $y$  et  $y + 1$ ).

plans aux côtes moyennes  $z = 0$  et  $1$ ) et à la direction  $a + b$  (dans des plans aux côtes moyennes  $z = 1/2$ ) comme le montrent les Figs. 2 et 3. Ces chaînes sont reliées entre elles par des atomes d'étain Sn(1) tétracoordinés par des atomes de soufre (voir Fig. 3). Les plans contenant les atomes Sn(1) se trouvent aux côtes  $z$  intermédiaires ( $1/4$ ,  $3/4$ ) de celles des plans contenant les chaînes d'atome d'étain pentacoordinés. Ce type d'arrangement conduit à la formation d'hélices



qui se développent parallèlement à la direction  $b$ . Il apparaît ainsi quatre hélices par maille, deux présentant un enroulement avec pas à gauche, les deux autres un enroulement avec pas à droite (voir Fig. 3). Le motif de répétition de ces hélices comprend huit atomes d'étain et a pour allongement selon la direction  $b$  la valeur du paramètre  $b = 7,337 \text{ \AA}$ .

Ces différents arrangements conduisent à un réseau tridimensionnel où l'on peut définir l'unité  $\text{Sn}_3\text{S}_8^{4-}$ , l'électronneutralité de l'ensemble ainsi qu'un complément de cohésion de la structure étant assuré par les cations  $\text{Na}^+$  qui se logent dans les canaux ainsi créés par les hélices (voir Fig. 3).

Le Tableau IV où nous avons regroupé les distances Na-S montre que l'environnement des cations  $\text{Na}^+$  par les atomes de soufre est quelconque. Ainsi le cation Na(1) est entouré

TABLEAU IV

DISTANCES ET ANGLES DANS  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ 

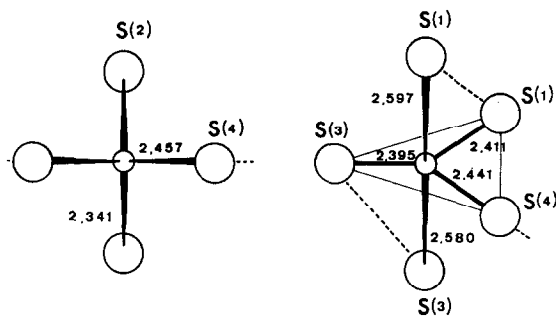
Na(1)-S(2)	2,734 (4) Å	Na(2)-S(1)	2,900 (5) Å
S(2)	2,766 (4)	S(2)	2,945 (5)
S(3)	2,818 (4)	S(3)	3,012 (5)
S(1)	2,858 (4)	S(2)	3,063 (5)
S(4)	2,897 (4)	S(1)	3,328 (5)
		S(4)	3,442 (6)
		S(4)	3,532 (5)

## Longueurs des liaisons étain-soufre (Å)

Sn(1)-2S(2)	2,341 (2) Å	Sn(2)-S(3)	2,395 (2) Å
2S(4)	2,457 (2)	S(1)	2,411 (2)
		S(4)	2,441 (2)
		S(3)	2,580 (2)
		S(1)	2,597 (2)

## Angles des liaisons étain-soufre. Distances soufre-soufre

S(2)-Sn(1)-S(2)	122,2 (1)°	S(2)-S(2)	4,099 (4) Å
2S(2)-Sn(1)-S(4)	112,1 (1)	2S(2)-S(4)	3,865 (3)
2S(2)-Sn(1)-S(4)	107,3 (1)	2S(2)-S(4)	3,980 (3)
S(4)-Sn(1)-S(4)	91,9 (1)	S(4)-S(4)	3,532 (4)
S(1)-Sn(2)-S(1)	86,7 (1)°	S(1)-S(1)	3,439 (4) Å
S(1)-Sn(2)-S(3)	92,7 (1)	S(1)-S(3)	3,615 (3)
S(1)-Sn(2)-S(4)	90,5 (1)	S(1)-S(4)	3,580 (3)
S(1)-Sn(2)-S(3)	117,6 (1)	S(1)-S(3)	4,111 (3)
S(1)-Sn(2)-S(4)	123,7 (1)	S(1)-S(4)	4,278 (3)
S(3)-Sn(2)-S(4)	118,7 (1)	S(3)-S(4)	4,160 (3)
S(3)-Sn(2)-S(1)	88,1 (1)	S(3)-S(1)	3,471 (3)
S(3)-Sn(2)-S(3)	87,4 (1)	S(3)-S(3)	3,441 (4)
S(3)-Sn(2)-S(4)	94,6 (1)	S(3)-S(4)	3,690 (3)
S(1)-Sn(2)-S(3)	174,1 (1)	S(1)-S(3)	5,170 (3)


 FIG. 4. Tétrahédre  $\text{SnS}_4$  et bipyramide trigonale  $\text{SnS}_5$ .

par 5 atomes de soufre à une distance moyenne de 2,815 Å. Le cation  $\text{Na}(2)$  par 4 à une distance moyenne de 2,980 Å et par 3 autres atomes qui bien que plus éloignés (3,43 Å en moyenne) ont une influence qu'on ne peut négliger dans l'environnement de ce cation. Ces valeurs moyennes des distances Na-S font apparaître un environnement plus lâche pour  $\text{Na}(2)$  et expliquent son facteur de température beaucoup plus élevé que celui de  $\text{Na}(1)$  (facteurs de température isotropes 3,4 et 1,9 Å<sup>2</sup>, respectivement).

Cette structure met donc en évidence deux types de coordination pour l'étain: les atomes  $\text{Sn}(1)$  en coordination 4 (tétraèdres  $\text{SnS}_4$ ) et les atomes  $\text{Sn}(2)$  en coordination 5 (bipyramides trigonales  $\text{SnS}_5$ ). Nous avons schématisé ces deux types de coordination sur la Fig. 4 (les traits en pointillés indiquent les sommets et les arêtes partagés dans les enchaînements).

La coordination 4 (tétraédrique) est très fréquente pour l'étain au degré d'oxydation IV dans la série des composés "thio" et les distances Sn-S dans ce cas sont bien connues (Tableau V). Dans  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  les tétraèdres  $\text{SnS}_4$  (Fig. 4) du fait de la position particulière (4e) occupée par l'atome  $\text{Sn}(1)$  admettent comme élément de symétrie un axe d'ordre 2. Ces tétraèdres apparaissent cependant comme relativement déformés comme le montrent les valeurs des longueurs des liaisons Sn-S

 TABLEAU V  
LONGUEURS DES LIAISONS ETAIN-SOUFRE

Composés	Références	Valeurs moyennes
<i>Coordination tétraédrique de l'étain</i>		
$\text{Na}_4\text{SnS}_4$	(5)	2,39
$\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	(14)	2,38
$\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$	(4, 6)	2,38
$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	(11)	2,39
$\text{Ba}_2\text{SnS}_4\alpha$	(16)	2,40
$\text{Ba}_2\text{SnS}_4\beta$	(15)	2,37
$\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$	(4)	2,39
<i>Coordination octaédrique de l'étain</i>		
$\text{SnS}_2$	(8)	2,55
$\text{Sn}_2\text{S}_3$	(17)	2,56
$\text{Na}_2\text{SnS}_3$	(7)	2,57
$\text{PbSnS}_3$	(18)	2,56

(Tableau IV) et des angles S-Sn-S (Tableau IV). Les distances  $\text{Sn}(1)$ -S(2) nettement plus courtes (2,341 Å) indiquent une participation  $\pi$  plus importante ce qui se traduit par un caractère marqué de double liaison. Cette participation n'intervient qu'au niveau des liaisons Sn-S terminales comme nous l'avons constaté dans les études antérieures (4) et elle est d'autant plus importante que le nombre de sommets mis en commun par l'unité tétraédrique est plus élevé:

Composé	Groupement anionique	No. de sommets mis en commun	Liaisons Sn-S en Å	
			Terminales	Pontées
$\text{Na}_4\text{SnS}_4$	$\text{SnS}_4$ dans $\text{SnS}_4^{4-}$	0	2,388	—
$\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$	$\text{SnS}_4$ dans $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$	1	2,358	2,430
$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$	$\text{SnS}_4$ dans $\text{Sn}_3\text{S}_8^{4-}$	2	2,341	2,457

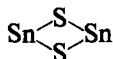
TABLEAU VI

ANGLES DES PONTS Sn-S-Sn (°). DISTANCES Sn-Sn (Å)

Pont simple $\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{Sn}$			
Sn(1)-S(4)-Sn(2)	107,3 (1)	Sn(1)-Sn(2)	3,947 (1)
Ponts doubles $\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \\ \text{---} \end{array} \text{Sn}$			
Sn(2)-S(1)-Sn(2)	93,3 (1)	Sn(2)-Sn(2)	3,598 (1)
Sn(2)-S(3)-Sn(2)	92,6 (1)	Sn(2)-Sn(2)	3,645 (1)

La coordination 5 pour l'étain est beaucoup plus rare. Dans la série des thioestannates elle n'a jamais été rencontrée à notre connaissance. Dans  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  l'atome Sn(2) se trouve au centre d'une bipyramide trigonale (Fig. 4) avec des distances Sn-S (Tableau IV) ayant une valeur moyenne de 2,49 Å, valeur qui s'inscrit entre la longueur des liaisons Sn-S dans le tétraèdre (2,40 Å) et celle rencontrée dans l'octaèdre (2,55 Å) (Tableau V). Les valeurs des angles S-Sn-S et les distances S-S (Tableau IV) montrent que ces bipyramides sont peu déformées. Les atomes Sn(2), S(1), S(3) et S(4) formant la base triangulaire sont rigoureusement coplanaires (équation du plan:  $0,35x - 0,87y + 0,34z = 2,65$ ). Dans ce plan les liaisons Sn-S équatoriales ont une valeur moyenne de 2,416 Å (voisine de Sn-S tétraédrique) et les valeurs des trois angles S-Sn-S sont assez proches de  $120^\circ$ . Les liaisons Sn-S axiales font un angle de  $174,1^\circ$  et ont une longueur moyenne de 2,589 Å. La différence Sn-S équatoriale et Sn-S axiale que l'on peut caractériser par le rapport longueur axiale/longueur équatoriale = 1,07 est en bon accord avec le modèle énoncé par Gillespie (10).

Les valeurs concernant les ponts Sn-S-Sn sont regroupées dans le Tableau VI et sont comparables, respectivement, pour les ponts simples Sn-S-Sn à celles déjà rencontrées dans  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  (4, 6),  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  (4) et pour les ponts doubles



à celles rencontrées dans  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  (11).

L'originalité de cette pentacoordination rencontrée pour l'étain dans ce thiocomposé

nous a amené à rechercher son existence dans la série des composés "oxo" correspondants. La bibliographie jusqu'à ces dernières années permet d'affirmer que dans la série des stannates la coordination 6 pour l'étain au degré d'oxydation IV est la plus fréquente et conduit aux phases les plus stables. Toutefois quelques rares exceptions ont été rencontrées notamment pour les métastannates  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  (12) et  $\text{Rb}_2\text{SnO}_3$  (13).

Ces composés de même type structural que les plombates correspondants, présentent une coordination 5 pour l'étain. Le polyèdre de coordination est constitué dans ce cas par une pyramide à base rectangulaire. L'arrangement structural résulte d'un enchaînement de ces pyramides qui mettent en commun deux à deux une arête laissant ainsi un seul sommet libre placé alternativement de part et d'autre de la chaîne, la formule résultant de cet arrangement est donc  $(\text{SnO}_3)_n^{2n-}$  (voir Fig. 5) Ainsi cette pentacoordination diffère de celle que nous avons rencontrée par la forme géométrique du motif de coordination, pyramide à base rectangulaire alors que nous avons mis en évidence une bipyramide à base triangulaire. Par ailleurs dans notre cas les chaînes résultent d'arrangements des bipyramides par partage d'arêtes deux à deux selon un type assez proche de  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  qui sont ensuite reliées entre elles par des atomes d'étain en coordination 4 conduisant à un réseau tridimensionnel.

Ainsi l'étude structurale des phases cristallines présentes dans le système  $\text{SnS}_2\text{-Na}_2\text{S}$  nous a permis de mettre en évidence une plus grande variété de type de coordination pour l'étain au degré d'oxydation IV que

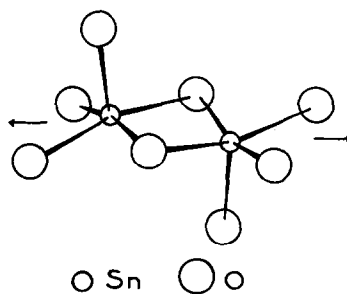


FIG. 5. Croupement  $(\text{SnO}_3)_n$  dans  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  ou  $\text{Rb}_2\text{SnO}_3$ .

toutes les études menées jusqu'à ce jour dans la série correspondante des oxostannates.

Enfin la coordination 6 rencontrée dans  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  (7) semble, comme pour les stannates, être la coordination la plus stable ce qui est confirmé par le fait que ce composé est le seul du binaire  $\text{SnS}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  à être stable à l'air à température ambiante.

### Références

1. E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minéral.* **8**, 99 (1971).
2. J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minéral.* **9**, 757 (1972).
3. M. RIBES, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **8**, 195 (1973).
4. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, F. VERMOT-GAUD-DANIEL, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minéral.* (sous presse).
5. J. C. JUMAS, F. VERMOT-GAUD-DANIEL, ET E. PHILIPPOT, *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 157 (1973).
6. B. KREBS ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 63 (1973).
7. W. MARK, O. LINDQVIST, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT (en cours de publication).
8. I. OFTEDAL, *J. Phys. Chem.* **134**, 301 (1928).
9. P. A. DOYLE ET P. P. TURNER, *Acta Cryst.* **A24**, 390 (1968).
10. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry", pp. 64-69, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
11. B. KREBS, S. POHL, ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241 (1972).
12. B. M. GATEHOUSE ET D. J. LLOYD, *J. Chem. Soc.* **13**, 727 (1969).
13. R. HOPPE ET K. SEEGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 264 (1970).
14. W. SCHIWY, S. POHL, ET B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 77 (1973).
15. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
16. F. VERMOT-GAUD-DANIEL, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT (en cours de publication).
17. D. MOOTZ ET H. UHL, *Acta Cry* **23**, 471 (1967).
18. J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci. Paris* **275**, 269 (1972).