

Etude de la Tétracoordination de l'Étain dans Deux Orthothioannates: Na_4SnS_4 et Ba_2SnS_4 (α)

JEAN-CLAUDE JUMAS, ETIENNE PHILIPPOT,
FRANÇOISE VERMOT-GAUD-DANIEL, M. RIBES,
ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Université des Sciences et
Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex*

Received June 6, 1974

Les structures cristallines de Na_4SnS_4 et Ba_2SnS_4 (α) ont été déterminées. Na_4SnS_4 cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$ avec comme paramètres $a = 7.837 \text{ \AA}$, $c = 6.950 \text{ \AA}$, $Z = 2$, Ba_2SnS_4 (α) dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec comme paramètres $a = 8.481 \text{ \AA}$, $b = 8.526 \text{ \AA}$, $c = 12.280 \text{ \AA}$, $\beta = 112.97^\circ$ et $Z = 4$.

La structure de Na_4SnS_4 a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle ($R = 0.088$ pour 242 réflexions indépendantes) et celle de Ba_2SnS_4 (α) par les méthodes directes ($R = 0.036$ pour 2081 réflexions indépendantes).

Ces deux structures mettent en évidence des tétraèdres SnS_4 isolés. La structure de Ba_2SnS_4 (α) est de type $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ modifié.

The crystal structure of Na_4SnS_4 and Ba_2SnS_4 (α) were determined.

Na_4SnS_4 crystallizes in tetragonal system, space group $P\bar{4}2_1c$ with parameters $a = 7.837 \text{ \AA}$, $c = 6.950 \text{ \AA}$, $Z = 2$ and Ba_2SnS_4 (α) in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a = 8.481 \text{ \AA}$, $b = 8.526 \text{ \AA}$, $c = 12.280 \text{ \AA}$, $\beta = 112.97^\circ$ and $Z = 4$.

In these compounds, the crystal structure is built up from discrete orthothioannate tetrahedra SnS_4 . The structure of Ba_2SnS_4 (α) is modified $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ type.

Introduction

L'étude générale, tant du point de vue physicochimique que structurale, des thio-composés formés avec les éléments de la colonne IVb (Si, Ge, Sn) et des cations alcalins (Na principalement), alcalinoterreux (Ca, Sr, Ba) ou le plomb menée au laboratoire a permis de mettre en évidence de nombreux composés nouveaux ayant des arrangements structuraux caractéristiques.

En ce qui concerne les thioannates trois systèmes ont été étudiés plus particulièrement:

- disulfure d'étain SnS_2 —monosulfure de sodium Na_2S (1)
- disulfure d'étain SnS_2 —monosulfure de baryum BaS (2)
- disulfure d'étain SnS_2 —sulfure de plomb PbS (3)

L'étude de ces systèmes a permis de préparer et de caractériser les composés nouveaux suivants de formules:

- Na_4SnS_4 , $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$, Na_2SnS_3 et $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ pour le système SnS_2 - Na_2S .
- Ba_2SnS_4 (α et β), $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$, BaSnS_3 et $\text{Ba}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ pour le système SnS_2 - BaS .
- PbSnS_3 pour le système SnS_2 - PbS .

Les études structurales de certains de ces composés font apparaître trois types différents de coordination de l'atome d'étain par les atomes de soufre: tétracoordination, pentacoordination et hexacoordination.

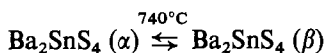
La tétracoordination (tétraédrique) se rencontre soit dans des phases simples "ortho" Ba_2SnS_4 (β) (4) soit dans des phases condensées de type "pyro" ou "dithio" dans $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ (5, 6) ou $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (5) ou de type plus complexe

TABLEAU I
 DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES ORTHOTHIOSTANNATES DE SODIUM ET DE BARYUM

Dimensions de la maille	Na ₂ SnS ₄ quadratique	Ba ₂ SnS ₄ (α) monoclinique	Ba ₂ SnS ₄ (β) (4) orthorhombique
	$a = 7.837(3) \text{ \AA}$ $c = 6.950(3)$	$a = 8.481(4) \text{ \AA}$ $b = 8.526(3)$ $c = 12.280(5)$ $\beta = 112.97(3)^\circ$ $V = 818 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	$a = 17.823(3) \text{ \AA}$ $b = 7.359(1)$ $c = 12.613(2)$
Masse molaire du motif	$V = 426.9 \text{ \AA}^3$	$V = 1654 \text{ \AA}^3$	
Masse volumique (20°C, g/cm ³)	$Z = 2$	$Z = 8$	
Absences systématiques	338.89 $\rho_m = 2.64$ $\rho_c = 2.637$ hkl quand $l = 2n + 1$ $h00$ quand $h = 2n + 1$	521.61 $\rho_m = 4.09$ $\rho_c = 4.239$ $h0l$ quand $l = 2n + 1$ $0k0$ quand $k = 2n + 1$	521.61 $\rho_m = 4.18$ $\rho_c = 4.191$ $0kl$ quand $k + 1 = 2n + 1$ $h0l$ quand $h = 2n + 1$
Groupe d'espace	$P4_2/c$	$P2_1/c$	$Fma2_1$
Positions équivalentes	$(x, y, z); (1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z);$ $(\bar{x}, \bar{y}, z); (1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z);$ $(\bar{y}, x, \bar{z}); (1/2 + y, 1/2 + x, 1/2 + z);$ $(y, \bar{x}, \bar{z}); (1/2 - y, 1/2 - x, 1/2 + z)$	$\pm(x, y, z); \pm(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$	$(x, y, z); (\bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z);$ $(1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z);$ $(1/2 + x, 1/2 - y, z)$
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 346.8 \text{ cm}^{-1} (\text{CuK}\alpha)$	$\mu = 137 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$	

comme dans Na₄Sn₃S₈ (7). Ce dernier composé offre d'ailleurs la particularité de présenter simultanément la tétracoordination et la pentacoordination. En effet la structure est constituée dans ce cas par un double enchaînement de bipyramides trigonales SnS₅ (pentacoordination) et de tétraèdres SnS₄ (tétracoordination) pour former un réseau tridimensionnel de formule globale (Sn₃S₈)_n. Enfin l'hexacoordination (octaédrique) a été reconstruite dans Na₂SnS₃ (8) dont la structure ordre-désordre est de type NaCl distordu et dans PbSnS₃ (3) isotype de Sn₂S₃ dont la structure est de type NH₄CdCl₃.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux orthothio-stannates Na₄SnS₄ et Ba₂SnS₄ (α). Comme nous l'avons déjà signalé dans une courte note (3) Ba₂SnS₄ présente deux formes allotropiques, une forme basse température (α) et une forme haute température (β). La température de transition déterminée par analyse thermique est de 740°C:



Cette dernière forme β a fait l'objet d'une étude structurale détaillée par Susa et Steinfink (4) dans le cadre d'une étude plus générale concernant la cristallographie des chalcogénures ternaires de formule générale AB₂X₄.

Il était donc particulièrement intéressant d'étudier la structure détaillée de la forme α et de la resituer ensuite dans la systématique structurale de Kugimiya et Steinfink (9).

Partie Experimentale

Les préparations des monocristaux ont été décrites dans des notes précédentes (1, 2) et nous rappelons dans le Tableau I les données radiocristallographiques obtenues dans ces études préliminaires (1, 2) ainsi que celles relatives à Ba₂SnS₄ (β) obtenues par Susa et Steinfink (4).

Pour la détermination structurale de Na₄SnS₄ le cristal choisi, de dimensions 0.10 × 0.15 × 0.29 mm³, a été orienté selon son axe *c*. Nous avons alors enregistré les réflexions *hk0-hk6* à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison en utilisant la technique des films multiples. Les

intensités des 242 réflexions indépendantes mesurables ont été estimées visuellement. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, les corrections d'absorption comme nous le verrons seront faites en cours de la détermination structurale.

Pour Ba₂SnS₄ (α) les mesures¹ ont été effectuées avec un diffractomètre automatique Syntex à quatre cercles utilisant la radiation MoKα (λ = 0.71069 Å) monochromatisée par un cristal de graphite. Les intensités de 3689 réflexions indépendantes ont été enregistrées pour une valeur de sinθ/λ ≤ 0.81, parmi celles-ci 1608 présentent une valeur de σ(I)/(I) ≥ 0.20. Toutes ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (les corrections d'absorption n'ont pu être effectuées, la forme du cristal ne nous ayant pas permis d'attribuer une indexation correcte aux faces).

Determinations Structurales

1. Na₄SnS₄

La structure a été résolue à partir d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle. L'interprétation de celle-ci nous a permis en effet de placer l'atome d'étain en position particulière, 2*a* et le soufre en position générale, 8*e*.

2. Ba₂SnS₄ (α)

La structure de Ba₂SnS₄ (α) a été résolue en utilisant le processus d'addition symbolique (10, 11).

Dans un premier temps un facteur d'échelle global pour les facteurs de structure observés (*K* = 3.35) et un facteur de température global (*B* = 1.56 Å²) ont été calculés par la méthode de Wilson (12).

Dans un deuxième temps les facteurs de structure normalisés *E* ont été calculés selon la méthode décrite par Karle et Karle (11). Comme prévu les tests statistiques sur les valeurs de *E* sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour une structure centrosymétrique (Tableau II). Nous avons

¹ Ces mesures ont été faites à l'Université de Montréal, département de Physique dans le service de Monsieur le Professeur P. Richard que nous tenons à remercier tout particulièrement.

TABLEAU II
E STATISTIQUES DANS LE CAS DES STRUCTURES CENTRO-SYMETRIQUES

	$\langle E \rangle$	$\langle E ^2 \rangle$	$\langle E^2 - 1 \rangle$
Théoriques	0.798	1.000	0.968
Observés	0.811	1.008	0.947
	$E > 3$	$E > 2$	$E > 1$
Théoriques	0.27%	4.55%	31.73%
Observés	0.17%	4.41%	33.05%

TABLEAU III
ENSEMBLE DE BASE DES SYMBOLES UTILISES DANS LE PROCESSUS D'ADDITION SYMBOLIQUE

$h k l$	$ E $	Symbole	Nombre de combinaisons
3 5 13	3.500	<i>a</i>	47
2 5 11	3.139	<i>b</i>	51
1 1 4	2.911	<i>c</i>	98
2 6 9	2.877	<i>d</i>	40
1 1 8	2.819	<i>e</i>	68
4 8 10	2.695	<i>f</i>	27
5 3 5	2.657	<i>g</i>	50
3 1 6	2.656	<i>h</i>	73
3 5 9	2.640	<i>i</i>	55
4 2 9	2.600	<i>j</i>	32

donc poursuivi la détermination de la structure dans ce cas en utilisant les 186 réflexions ayant une valeur de $E \geq 1.604$.

Les phases de 10 facteurs de structure normalisés de valeur de E élevée et rentrant dans un assez grand nombre de combinaisons

de la relation Σ_2 ont été assignées des symboles $a-j$ (Tableau III). Après trois cycles d'addition symbolique, sept des symboles de départ ont été résolus et le signe de toutes les 186 valeurs de E exprimés sous forme des symboles b, i et j (parmi lesquels le signe de 15 invariants de structure est déterminé explicitement). Le groupe d'espace étant primitif ($P2_1/c$) trois réflexions sont nécessaires pour préciser l'origine ce qui conduit à une seule solution en fixant $b = i = j = +1$. La synthèse de Fourier tridimensionnelle ("E maps") issue de ces 186 facteurs de structure normalisés a permis de localiser les atomes de baryum et d'étain dans des positions générales $4e$. Leurs positions ont été ensuite utilisées pour calculer une sommation différence de Fourier, avec 756 facteurs de structure observés, qui nous a permis de placer les 4 atomes de soufre dans des positions générales $4e$.

Affinements des Structures

Ces structures ont été affinées en utilisant la méthode des moindres carrés à blocs diagonaux. Dans ces calculs nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique calculés par Doyle et Turner (13).

1. Na_4SnS_4

Tout d'abord les paramètres de positions atomiques, les facteurs de température isotropes et les facteurs d'échelle pour chaque strate sont affinés. Après 5 cycles d'affinement le coefficient de reliabilité R converge vers 0.121. A ce stade là nous avons corrigé les facteurs de structure observés des erreurs

TABLEAU IV
PARAMETRES FINALS POUR $Na_4SnS_4^a$

Atome	Position	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$B(\sigma) \text{ \AA}^2$	
Sn	2a	0.0	0.0	0.0	1.39(4)	
S	8e	0.0922(4)	0.2376(5)	0.1883(7)	1.56(6)	
Na	8e	0.1997(8)	0.5910(9)	0.0313(1)	2.42(14)	
Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn	0.0194(5)	0.0194(5)	0.0184(15)	0.0	0.0	0.0
S	0.019(1)	0.024(2)	0.022(2)	0.003(2)	0.000(3)	0.006(3)
Na	0.032(3)	0.030(3)	0.033(4)	0.006(5)	0.003(6)	0.001(6)

^a Ecarts types entre parenthèses.

TABLEAU VI
PARAMETRES FINALS POUR Ba₂SnS₄ (α)^a

Atome	Position	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$B(\sigma) \text{ \AA}^2$	
Ba(1)	4e	0.95870(7)	0.19389(8)	0.64948(5)	1.61(2)	
Ba(2)	4e	0.57694(7)	0.12422(6)	0.83611(4)	1.28(1)	
Sn	4e	0.29995(7)	0.18794(7)	0.49054(5)	1.08(2)	
S(1)	4e	0.7537(3)	0.0154(3)	0.3922(2)	1.22(6)	
S(2)	4e	0.2709(3)	0.1016(3)	0.2953(2)	1.26(7)	
S(3)	4e	0.0870(3)	0.1176(3)	0.9447(2)	1.94(8)	
S(4)	4e	0.5721(3)	0.1922(2)	0.0981(2)	1.18(6)	
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba(1)	0.0116(2)	0.0288(3)	0.0161(2)	-0.0056(3)	0.0080(4)	-0.0121(4)
Ba(2)	0.0296(2)	0.0125(2)	0.0114(1)	-0.0015(3)	0.0193(4)	-0.0035(3)
Sn	0.0190(2)	0.0139(2)	0.0101(2)	0.0048(3)	0.0091(4)	-0.0001(4)
S(1)	0.0166(6)	0.0149(8)	0.0124(6)	-0.001(1)	0.009(2)	0.001(2)
S(2)	0.0210(9)	0.0158(8)	0.0097(5)	0.010(1)	0.009(1)	-0.006(2)
S(3)	0.0347(9)	0.0255(9)	0.0205(6)	-0.036(2)	0.020(2)	-0.006(2)
S(4)	0.0213(6)	0.0122(8)	0.0099(5)	-0.001(1)	0.010(2)	0.001(2)

^a Ecarts types entre parenthèses.

dues à l'absorption. Les facteurs de transmission varient de 0.0332 à 0.1472. Une fois ces corrections faites 3 nouveaux cycles d'affinement nous ont conduit à un $R = 0.105$. Dans l'affinement final nous avons introduit un facteur d'échelle global et tous les atomes ont été affinés en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope. Après 3 cycles d'affinement le coefficient de reliabilité R converge vers 0.088 pour les 242 réflexions observées indépendantes utilisées.

Les facteurs de structure observés ont été pondérés selon la formule $W = (1.5 + |Fo| + 0.09|Fo|^2)^{-1}$ dans cet affinement final. Les paramètres atomiques finals et les facteurs de température correspondants sont donnés dans le Tableau IV. Les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) dans le Tableau V*.

2. Ba₂SnS₄ (α)

Initialement les paramètres des positions atomiques, les facteurs de température iso-

* Tableau V, hkl , Facteurs de Structure Observés (F_o) et Calculés (F_c) pour Na₄SnS₄. Voir NAPS document No. 02495 pour 22 pages supplémentaires; ASIS/NAPS, c/o Microfiche Publications, 440 Park Avenue South, New York, New York 10006.

tropes et un facteur d'échelle global ont été affinés. La valeur de R converge alors vers 0.076 pour les 756 réflexions indépendantes utilisées correspondant à des valeurs de $\sin\theta/\lambda \leq 0.50$ (nous avons choisi au départ cette limite vu le petit nombre de paramètres à affiner et par raison d'économie). L'affinement final tenant compte de l'agitation thermique anisotrope a été mené en prenant les réflexions ayant un $\sigma(I)/I < 0.20$. Trois cycles d'affinement font converger R vers la valeur 0.036 pour les 2081 réflexions utilisées (0.055 pour toutes les réflexions), les facteurs de structure observés étant pondérés selon la formule $W = (50.0 + |Fo| + 0.007|Fo|^2)^{-1}$. Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques correspondants finals sont donnés dans le Tableau VI, la liste des F_o et F_c dans le Tableau VII† où les valeurs marquées d'un * indiquent les réflexions ayant un $\sigma(I)/I \geq 0.20$.

† Tableau VII, hkl , Facteurs de Structure Observés (F_o) et Calculés (F_c) pour Ba₂SnS₄ (α). Voir NAPS document No. 02495 pour 22 pages supplémentaires; ASIS/NAPS, c/o Microfiche Publications, 440 Park Avenue South, New York, New York 10006.

Discussion

Les deux structures, comme le montrent les Figs 1 et 2, sont constituées par des tétraèdres isolés SnS_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des cations sodium ou baryum par les atomes de soufre.

Ces tétraèdres SnS_4 sont caractérisés par la longueur des liaisons Sn-S rassemblées dans le Tableau VIII et par les valeurs des angles S-Sn-S ainsi que les distances S-S regroupées dans le Tableau IX (voir Fig. 3). Ces longueurs Sn-S sont inférieures à la somme des rayons ioniques donnés par Arhens (14):

$$r(\text{Sn}^{4+}) + r(\text{S}^{2-}) = 0.71 + 1.84 = 2.55 \text{ \AA}$$

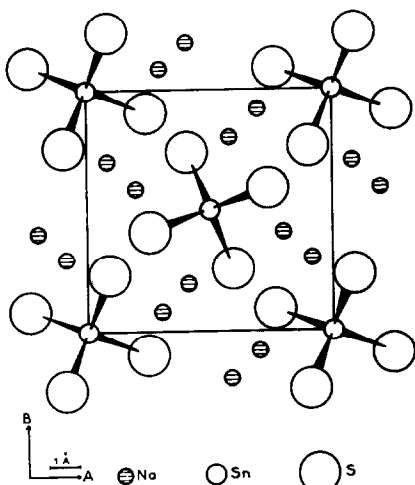


FIG. 1. Projection de la structure de Na_4SnS_4 sur le plan (a, b).

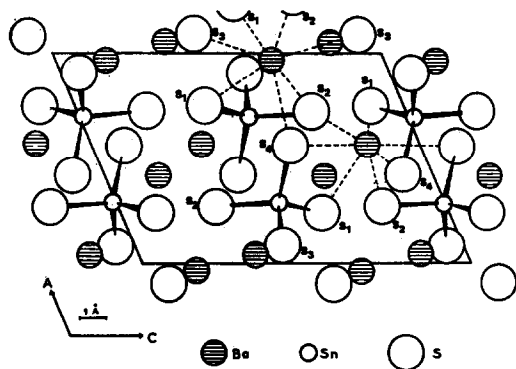


FIG. 2. Projection de la structure de Ba_2SnS_4 (α) sur le plan (a, c).

TABLEAU VIII

LONGUEURS DES LIAISONS Sn-S (Å) DANS LES TETRAEDRES SnS_4 ^a

Na_4SnS_4		Ba_2SnS_4 (α)	
4Sn-S	2.388(4)	Sn-S(3)	2.353(3)
		Sn-S(4)	2.395(2)
		Sn-S(1)	2.407(2)
		Sn-S(2)	2.427(2)

^a Ecarts types entre parenthèses.

et indiquent un degré de covalence certain. Ces valeurs peuvent être comparées bien entendu à celles déjà trouvées dans des composés analogues ou les tétraèdres SnS_4 sont isolés (phases simples) ou liés entre eux par des sommets ou des arêtes (phases condensées) comme le montre le Tableau X. Elles sont bien caractéristiques de la tétracoordination de l'atome d'étain par les atomes de soufre. Avec l'étain ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA}$) le rapport ionique $r(\text{Sn}^{4+})/r(\text{S}^{2-}) = 0.386$ devient défavorable pour la coordination tétraédrique aussi il est normal d'obtenir des tétraèdres déformés comme dans le cas de Ba_2SnS_4 (α et β). Il faut cependant signaler que dans Na_4SnS_4 les tétraèdres SnS_4 du fait de la position particulière occupée par l'étain (position $2a$) sont plus réguliers et possèdent la symétrie de site D_{2d} (voir Fig. 3).

TABLEAU IX

ANGLES S-Sn-S (°) ET DISTANCES S-S (Å) DANS LES TETRAEDRES SnS_4 ^a

Na_4SnS_4			
2S-Sn-S	113.5(2)	2S-S	3.995(7)
4S-Sn-S	107.5(1)	4S-S	3.851(8)
Ba_2SnS_4 (α)			
S(1)-Sn-S(2)	113.7(1)	S(1)-S(2)	4.048(3)
S(1)-Sn-S(3)	110.1(1)	S(1)-S(3)	3.902(4)
S(1)-Sn-S(4)	110.1(1)	S(1)-S(4)	3.936(3)
S(2)-Sn-S(3)	101.8(1)	S(2)-S(3)	3.710(4)
S(2)-Sn-S(4)	112.3(1)	S(2)-S(4)	4.004(3)
S(3)-Sn-S(4)	108.4(1)	S(3)-S(4)	3.851(4)

^a Ecarts types entre parenthèses.

TABLEAU X

VALEURS DES LONGUEURS DES LIAISONS Sn-S (Å) DANS LES TETRAÈDRES SnS₄

Phases simples		
Composé	Référence	Longueurs Sn-S (Å)
Cu ₂ FeSnS ₄	(15)	2.43
Na ₄ SnS ₄ , 14H ₂ O	(16)	2.375-2.384
Ba ₂ SnS ₄ (β)	(4)	2.32-2.41
Phases condensées		
Na ₆ Sn ₂ S ₇	(5, 6)	2.345-2.430
Na ₄ Sn ₂ S ₆ , 14H ₂ O	(17)	2.325-2.452
Na ₄ Sn ₃ S ₈	(7)	2.341-2.457
Ba ₃ Sn ₂ S ₇	(5)	2.324-2.493

La cohésion de ces structures est assurée par les cations sodium ou baryum respectivement.

Dans Na₄SnS₄ le cation Na⁺ est entouré par 5 atomes de soufre qui forment une bipyramide trigonale déformée avec des distances Na-S variant de 2.79 à 3.09 Å (Tableau XI) longueurs voisines de la somme des rayons ioniques ($r(\text{Na}^+) + r(\text{S}^{2-}) = 2.81 \text{ Å}$).

Dans Ba₂SnS₄ (α) les deux types de cations Ba(1) et Ba(2) ont un environnement comparable constitué par 8 atomes de soufre dont 7 à des distances variant de 3.09 à 3.50 Å et de 3.10 à 3.38 Å respectivement et le 8^e plus éloigné dont l'influence sur l'arrangement de ces atomes de soufre ne peut être négligée. En effet comme le montrent les Figs 4a et 4b l'environnement des atomes de baryum constitué par les 7 atomes de soufre les plus proches met en évidence une région relativement libre ou vient s'insérer le 8^e atome de soufre à une distance Ba-S plus élevée que les précédentes: entre S'(1), S'(2), S'(3) et S'(4) pour Ba(1) avec Ba(1)-S(3) = 3.767 Å et entre S'(1), S'(2), S'(4) et S''(4) pour Ba(2) avec Ba(2)-S(3) = 3.692 Å. Ces longueurs voisines de la somme des rayons ioniques (égale à 3.18 Å) sont rassemblées dans le Tableau XII.

Il nous a paru intéressant de situer les résultats structuraux obtenus pour les deux formes de Ba₂SnS₄ par rapport aux prévisions faites par Kugimiya et Steinfink (9) pour tous les composés de type AB₂X₄ et de les comparer

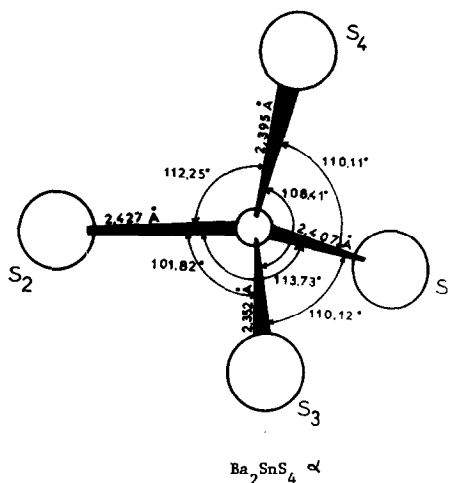
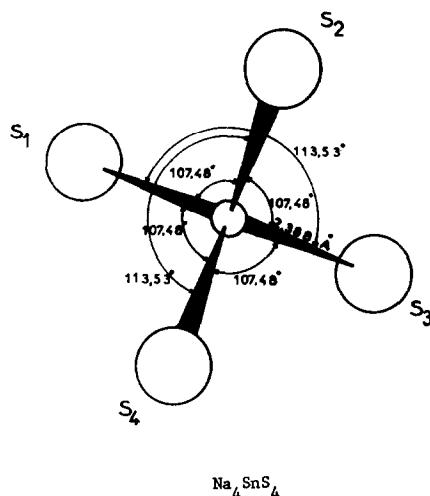
FIG. 3. Tétraèdres SnS₄ dans Na₄SnS₄ et Ba₂SnS₄ (α).

TABLEAU XI

DISTANCES Na-S (Å)
DANS Na₄SnS₄

Na-S	2.789(8)
Na-S	2.826(9)
Na-S	2.869(8)
Na-S	2.929(8)
Na-S	3.094(8)

aux résultats connus pour les phases "oxo" analogues. Si l'on porte sur la courbe de prévisions structurales tracée par ces auteurs

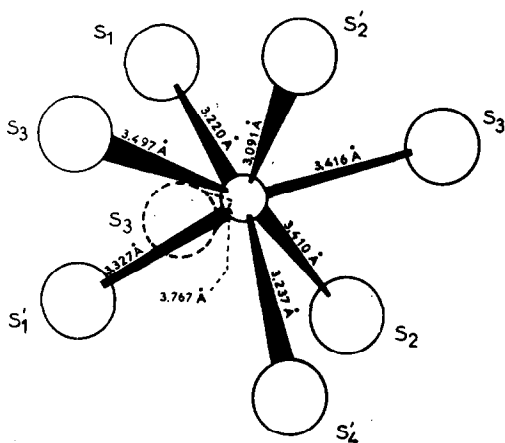


FIG. 4a. Environnement du cation Ba(1).

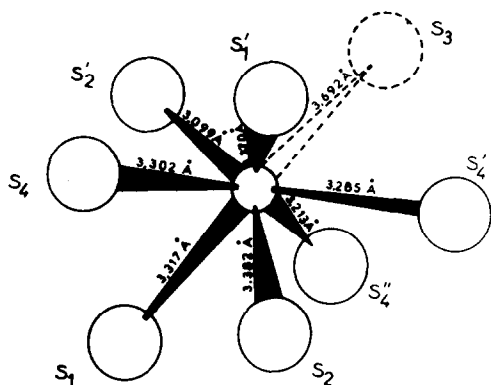


FIG. 4b. Environnement du cation Ba(2).

TABLEAU XII

ENVIRONNEMENT DES Ba DANS Ba_2SnS_4 (α)

Ba(1)-S(2)	3.091(3)	Ba(2)-S(2)	3.099(2)
Ba(1)-S(1)	3.220(2)	Ba(2)-S(4)	3.213(2)
Ba(1)-S(4)	3.237(3)	Ba(2)-S(4)	3.285(2)
Ba(1)-S(1)	3.322(3)	Ba(2)-S(4)	3.302(2)
Ba(1)-S(2)	3.410(2)	Ba(2)-S(1)	3.317(3)
Ba(1)-S(3)	3.416(3)	Ba(2)-S(1)	3.370(2)
Ba(1)-S(3)	3.497(3)	Ba(2)-S(2)	3.382(3)
Ba(1)-S(3)	3.767(3)	Ba(2)-S(3)	3.692(3)

(Fig. 5) les valeurs des paramètres $r_A/r_B = 0.498$ (rapport des rayons ioniques $A = Sn^{4+}$ et $B = Ba^{2+}$) et $K_{AB} = 0.652$ (constante de force $= \chi_A \times \chi_B / r_E^2$ où χ_A et χ_B représentent les électronégativités de l'étain et du baryum et

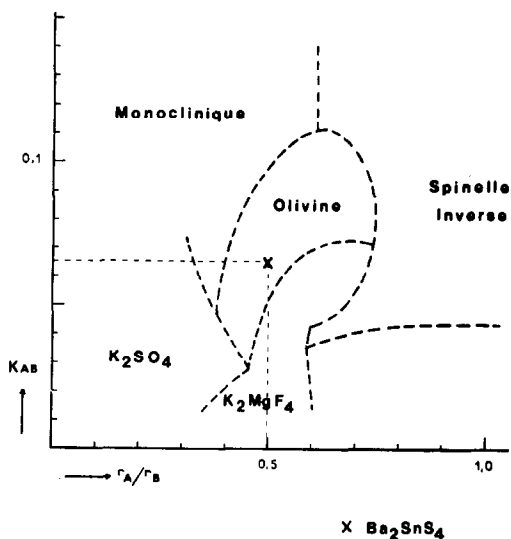


FIG. 5. Prévisions structurales selon Kugimiya et Steinfink (9).

$r_E^2 = (r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1.155 (r_A \text{ et } r_X) (r_B + r_X)$, r_A , r_B et r_X étant les rayons ioniques de Sn^{4+} , Ba^{2+} et S^{2-}) qui caractérise Ba_2SnS_4 on trouve que ce composé devrait avoir une structure de type olivine. En fait l'étude structurale des deux formes α et β a montré qu'il n'en était rien. En effet la forme β présente une structure de type K_2SO_4 modifié (4) avec abaissement de la symétrie ($Pna2_1$ au lieu de $Pnma$) et maille double ($Z = 8$ au lieu de $Z = 4$). Dans la forme α la structure se rapproche encore plus du type K_2SO_4 bien que nous ayons encore un abaissement de symétrie ($P2_1/c$). La compacité de ces structures mesurée par le rapport volume des atomes contenus dans la maille/volume de la maille est comparable dans le cas des deux formes de Ba_2SnS_4 (structures de même type) et légèrement supérieure à celle de Na_4SnS_4 (structure de type différent)

Ba_2SnS_4 (α),	$\phi = 0.383$,
Ba_2SnS_4 (β),	$\phi = 0.379$,
Na_4SnS_4 ,	$\phi = 0.343$.

Dans la série des composés "oxo" analogues, Na_4SnO_4 (18) a été préparé mais aucune étude structurale n'a encore été faite. Pour Ba_2SnO_4 (19, 20) la structure est de type K_2MgF_4 . Dans ce type de structure l'étain

est hexacoordiné par les atomes d'oxygène (octaèdres SnO₆) ce qui constitue une différence essentielle avec Ba₂SnS₄.

On peut alors résumer les résultats structuraux concernant ces composés par le tableau suivant :

TABLEAU

Phase "thio"	Prévisions structurales (9)	Structures observées	Structures des phases "oxo" analogues
Ca ₂ SnS ₄ (21)	Olivine	Olivine	P2 ₁ 2 ₁ 2
Sr ₂ SnS ₄ (4)	K ₂ MgF ₄	Inconnue	K ₂ MgF ₄ (20)
α		K ₂ SO ₄ modifié	
Ba ₂ SnS ₄	Olivine		K ₂ MgF ₄ (19-20)
β (4)		K ₂ SO ₄ modifié	
Na ₄ SnS ₄	—	Quadratique P4 ₂ c	Inconnue

References

1. F. VERMOT-GAUD-DANIEL ET J. C. JUMAS, *C.R. Acad. Sc. Paris* **275**, 741 (1972).
2. J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sc. Paris* **272**, 1811 (1971).
3. J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sc. Paris* **175**, 269 (1972).
4. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
5. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, F. VERMOT-GAUD-DANIEL, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* **11**, 13 (1974).
6. B. KREBS ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 63 (1973).
7. J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* (en cours de publication).
8. W. MARK, O. LINDQVIST, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Acta Cryst.* (en cours de publication).
9. K. KUGIMIYA ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **7**, 1762 (1968).
10. H. HAUPTMAN ET J. KARLE, Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. A.C.A. Monograph No. 3, Polycrystal Book Service, Pittsburg, (1953).
11. J. KARLE ET I. L. KARLE, *Acta Cryst.* **21**, 849 (1966).
12. A. J. C. WILSON, *Nature, Lond.* **150**, 152 (1942).
13. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Cryst. A* **24**, 390 (1968).
14. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmoch. Acta* **2**, 155 (1952).
15. L. O. BROCKWAY, *Z. Krist.* **89**, 434 (1934).
16. W. SCHIWY, S. POHL, ET B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 77 (1973).
17. B. KREBS, S. POHL, ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241 (1972).
18. J. CLAVERIE, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim.* **244** (1966).
19. G. WAGNER ET H. BINDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298**, 12 (1959).
20. R. WEISS ET R. FAIVRE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **248**, 106 (1959).
21. G. ROCKTAESCHEL, W. RITTER, ET A. WEISS, *Z. Naturforsch. B* **19**, 958 (1964).