

Contribution à l'Étude du Système Formé par l'Étain, le Soufre et l'Iode. Mise en Évidence des Deux Variétés de l'Iodosulfure Stanneux Sn_2SI_2 : Comportement Thermique et Étude Structurale

FRANÇOISE THÉVET, NGUYEN-HUY-DUNG,
CHRISTIAN DAGRON ET JEAN FLAHAUT

Laboratoire de Chimie Structurale, associé au C.N.R.S. No. 200-Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received February 2, 1976

The phase diagram of the system SnS-SnI_2 , studied by differential thermal analysis and X ray diffraction shows the stannous iodosulfide Sn_2SI_2 , which has two structural forms (α) and (β). These two forms present very particular phase relations, which are explained by their structural study. Sn_2SI_2 (α) is monoclinic $B2/m$ and Sn_2SI_2 (β) is orthorhombic $Pnam$.

Most of the tin atoms have the same pyramidal environment as the one observed in SnS and SnI_2 . Moreover, the two varieties present hexagonal canals of iodine containing tin and sulfur in a disordered arrangement for (α) and in ordered arrangement for (β). Sn_2SI_2 (α) is probably very slightly deficient in SnS . It is possible to explain the asymmetrical environment of tin by the stereochemical behavior of no-binded pair $5s^2$ of Sn^{2+} .

Le diagramme de phases du système SnS-SnI_2 , étudié par analyse thermique différentielle et par diffraction de rayons X, met en évidence l'iodosulfure stanneux Sn_2SI_2 qui existe sous deux formes cristallines (α) et (β). Ces deux formes présentent des relations de phases très particulières expliquées par leur étude structurale. $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ est monoclinique $B2/m$ et $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$ orthorhombique $Pnam$.

La plupart des atomes d'étain présente un environnement pyramidal analogue à celui observé dans SnS et SnI_2 . De plus, les deux variétés présentent des canaux hexagonaux d'iode contenant de l'étain et du soufre avec une disposition désordonnée dans (α) et ordonnée dans (β). $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ serait légèrement déficitaire en SnS . L'environnement dissymétrique de l'étain peut s'expliquer par le rôle stéréochimique de la paire non liée $5s^2$ de Sn^{2+} .

Introduction

Dans le cadre général de travaux effectués sur les halogénochalcogénures d'étain [(I-3)], nous avons étudié le système formé par l'étain, le soufre et l'iode. Dans ce ternaire nous mettons en évidence un composé intermédiaire que nous décrivons sous la composition Sn_2SI_2 . Ce composé existe sous deux formes cristallines (α) et (β), dont les conditions de formation et le comportement thermique conduisent à une conception très particulière de ce dimorphisme. La résolution

de la structure cristalline de chacune de ces variétés [(4, 5)] apporte une explication structurale de ce phénomène. Nous achevons cette description par une étude cristallographique comparée de ces deux phases avec le sulfure et l'iodure stanneux.

Étude du Ternaire Étain-Soufre-iode

Les composés binaires sont obtenus par l'union directe des éléments dans des ampoules de silice scellées sous vide et par un chauffage progressif. Les combinaisons ternaires et les

TABLEAU I
CONDITIONS D'OBTENTION DES DEUX VARIÉTÉS DE Sn_2SI_2

$2\text{SnS} + \text{SnI}_2 = \text{Sn}_2\text{SI}_2 + \text{SnS}$	$\text{SnS} + \text{SnI}_2 = \text{Sn}_2\text{SI}_2$	$\text{SnS} + 2\text{SnI}_2 = \text{Sn}_2\text{SI}_2 + \text{SnI}_2$
$409 \pm 3^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$	$408 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$	$409 \pm 3^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$
$350 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$	$350 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$	$350 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$
$296 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$	$320 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$ $299 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\beta)$ $252 \pm 8^\circ\text{C} \rightarrow (\alpha) + (\beta)$	$320 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\alpha)$ $296 \pm 1^\circ\text{C} \rightarrow (\alpha)$

divers mélanges étudiés au moyen de l'analyse thermique différentielle sont préparés par la réaction entre les composés binaires correspondants dans des ampoules de silice scellées sous vide. La température de chauffage varie de 900°C à 400°C au fur et à mesure que la teneur en iodure stanneux augmente.

Les deux variétés (α) et (β) de l'iodosulfure stanneux Sn_2SI_2 présentent des conditions de formation difficiles à interpréter a priori. De ce fait nous avons été amenés à construire le diagramme de phases du système $\text{SnS}-\text{SnI}_2$ pour mieux les comprendre et à réaliser également une étude partielle du ternaire $\text{Sn}-\text{S}-\text{I}$.

Le Tableau I représente la variété de Sn_2SI_2 formée par action du sulfure SnS sur l'iodure SnI_2 , au cours de chauffages d'une semaine à une température constante. La variété (β) est obtenue pure à une température égale ou supérieure à 350°C , quelles que soient les proportions relatives des constituants. Au-dessous de 350°C , on obtient la variété (β) en présence d'un excès de sulfure et la variété (α) en présence d'un excès d'iodure. La composition stoechiométrique conduit à la variété (β) pour une température égale ou supérieure à 300°C . Au-dessous, il se forme le mélange (α) + (β). De plus, des essais de transformations (α) \rightleftharpoons (β) ont été réalisés dans les mêmes conditions. Le passage de (α) en (β) n'a été que partiel en 7 jours à 400°C ; mais l'inverse n'a pas été possible vers 200°C , même en présence d'un excès d'iodure. La transformation (α) \rightleftharpoons (β) a cependant été observée dans les conditions suivantes: un mélange de $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ et de SnI_2 est introduit dans un long tube de pyrex scellé sous vide et porté à

$296-297^\circ\text{C}$. Au bout de 24 heures l'iodure SnI_2 a distillé dans la partie froide du tube et l'iodosulfure (α) s'est transformé en (β). Il semble résulter de ces essais que les deux variétés de l'iodosulfure sont simultanément stables à basse température et que la phase (α) est stabilisée par la présence de SnI_2 ; il faut pour cela que les deux variétés ne correspondent pas exactement à la même composition. Or la structure cristalline de la phase (α) révèle la possibilité de lacunes dans les canaux hexagonaux d'iode, conduisant à un défaut de SnS . Cette phase doit donc normalement être stable dans les régions plus riches en SnI_2 que la composition idéale. Mais l'écart à la stoechiométrie est très faible, inappréciable au cours de l'étude structurale et dans le diagramme, nous devons accoler l'une à l'autre les deux verticales représentant chacune des deux variétés. Le domaine de phase (α) + (β) qui les sépare devient alors extrêmement étroit et peut être considéré comme dégénéré.

La région du diagramme ternaire comprise entre l'étain, le sulfure stannique SnS_2 et l'iodure stanneux SnI_2 est découpée en 5 triangles élémentaires (Fig. 1). Notons que la ligne $\text{Sn}_2\text{S}_3-\text{Sn}_2\text{SI}_2$ est hypothétique car le sesquisulfure Sn_2S_3 ne s'observe que pour les compositions proches de ce composé.

Les sulfures stanneux et stannique ont tous deux une fusion congruente respectivement à 881°C et 870°C . L'iodure stanneux présente une décomposition syntectique à 325°C comme nous l'avons établi lors de l'étude du système étain-iodure (7). Des essais ont montré que la demixtion liquide-liquide ne s'étend pas dans le ternaire et est localisée sur le binaire $\text{Sn}-\text{I}$. Relativement à ce système, SnI_2 se comporte

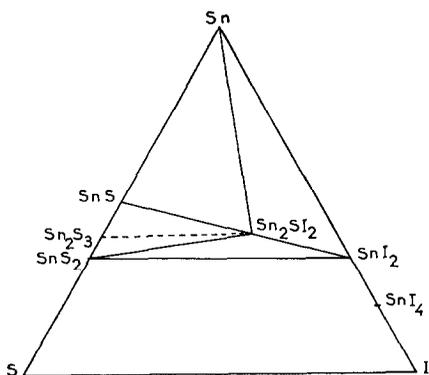


FIG. 1. Ternaire Sn-S-I.

donc comme un composé congruent. L'eutectique a une composition voisine de 95 p. cent en mole de SnI₂ (ou en rapport atomique). Les vallées eutectiques qui proviennent de cet eutectique, situé à 305°C, descendent de part et d'autre à l'intérieur du ternaire vers des invariants ternaires situés à plus basse température.

La section SnS₂-SnI₂ (Fig. 2) qui s'appuie sur deux composés à comportement congruent, et qui a un eutectique en forme de selle peut donc être considérée comme un quasi-binaire.

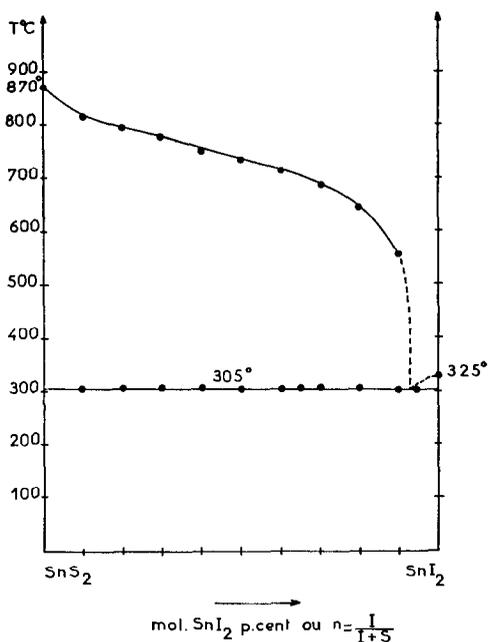


FIG. 2. Diagramme de phases du système SnS₂-SnI₂.

La section SnS-SnI₂ a également l'allure d'un quasi-binaire, mais ne l'est probablement pas car son eutectique, situé à une température inférieure à celle de l'eutectique précédent, n'en est pas séparé par un invariant ternaire. Sur ce diagramme (Fig. 3) nous observons:

- à 590°C, la transition orthorhombique \rightleftharpoons cubique du sulfure stanneux,
- à 414°C, la décomposition péritectique de Sn₂SI₂(β). La construction de Tammann a permis de confirmer la composition de l'iodosulfure.
- à 342°C, la décomposition péritectique de Sn₂SI₂(α). Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le Tableau I.

— à 298°C, l'eutectique compris entre Sn₂SI₂(α) et SnI₂. La construction de Tammann localise cet invariant à la composition de 85 p. cent en mole de SnI₂ [ou 0.92 en rapport atomique $n = I/(I + S)$]. Lorsque les échantillons sont préparés sans recuit vers 300°C, il apparaît à l'analyse thermique différentielle un faible pic à 325°C comme nous l'avions observé antérieurement (2). Simultanément, les diffractogrammes de rayons X révèlent la présence des 3 composés: SnS,

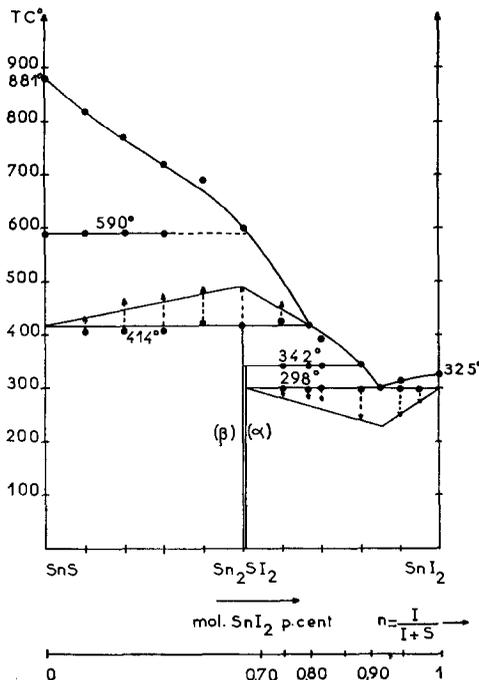


FIG. 3. Diagramme de phases du système SnS-SnI₂.

Sn_2SI_2 et SnI_2 . Des recuits prolongés à 300°C font disparaître, en même temps que le phénomène thermique soit SnS , soit SnI_2 suivant que la composition globale se trouve à droite ou à gauche du composé Sn_2SI_2 . Ce pic à 325°C correspond vraisemblablement au point de fusion de l'iodure SnI_2 et il montre que les préparations n'ont pas atteint leur équilibre. En particulier, l'analyse thermique différentielle en température décroissante depuis la fusion montre toujours de profondes anomalies, car l'équilibre ne peut être atteint au cours d'un refroidissement aussi rapide ($5^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$): c'est la raison pour laquelle nous ne la faisons pas intervenir dans cette étude, sauf pour localiser le liquidus.

Nous avons obtenu des monocristaux des deux variétés de l'iodosulfure. De fines aiguilles rouge vif de $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ sont préparées par un recuit de 13 jours à $315^\circ \pm 5^\circ\text{C}$. $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$ apparaît sous formes de longues aiguilles rouge carmin par un recuit de 7 jours à $385 \pm 5^\circ\text{C}$.

Remarque

Le diagramme de phases $\text{SnS}-\text{SnI}_2$ décrit par Novoselova et coll. (8) présente des températures d'invariants sensiblement identiques à celles que nous avons observées. Cependant, ces auteurs signalent une ligne à 266°C située entre les compositions de 62 et 80 p. cent en mole de SnI_2 que nous n'avons jamais remarquée sur nos enregistrements d'analyse thermique différentielle. De plus ils décrivent deux composés définis: $\text{Sn}_2\text{S}_{0,9}$ -

$\text{I}_{2,2}$ et Sn_3SI_4 ; d'après nos travaux, ces dérivés n'existent pas: nous n'avons toujours observé que l'iodosulfure Sn_2SI_2 avec les particularités énoncées précédemment. Notre diagramme diffère donc notablement de celui proposé par Novoselova et coll., bien qu'il existe dans les deux cas, deux combinaisons intermédiaires.

Comparaison des Structures de $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ et (β)

Nous avons résolu la structure cristalline de chacune des deux variétés de l'iodosulfure stanneux par diffraction de rayons X avec un facteur R égal à 0.045 pour $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$ (4) et 0.033 pour $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$ (5).

Les données cristallographiques sont les suivantes:

$\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$	$\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$
monoclinique	orthorhombique
$B2/m$	$Pnam$
$a = 14.305(6) \text{ \AA}$	$a = 17.447(1) \text{ \AA}$
$b = 17.281(4) \text{ \AA}$	$b = 25.334(2) \text{ \AA}$
$c = 4.435(5) \text{ \AA}$	$c = 4.391(1) \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\gamma = 110^\circ 28(3)'$	
$Z = 6$	$Z = 12$
$\rho_{\text{exp}} = 5.21(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{exp}} = 5.32(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\rho_{\text{calc}} = 5.08(1) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{calc}} = 5.32(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Les coordonnées atomiques x, y, z , les facteurs d'agitation thermique anisotrope β_{ij} accompagnés de leurs écarts-types sont donnés dans le Tableau II pour la phase (α) et dans le Tableau III pour la phase (β) . Sur les

TABLEAU II

$\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$: COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE (ACCOMPAGNÉS DE LEURS ÉCARTS-TYPES)

Atome	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} = \beta_{23}$
Sn (1) = X (1)	0	0	0	32 (2)	62 (2)	170 (20)	37 (2)	0
Sn (2)	0.2164 (2)	0.2753 (1)	0	41 (1)	21 (1)	340 (10)	15 (1)	0
Sn (3) = X (3)	0.3833 (2)	0.0576 (2)	0	29 (2)	27 (1)	340 (20)	12 (1)	0
Sn (4)	0.6204 (1)	0.4715 (1)	0	14 (1)	28 (1)	270 (10)	8 (1)	0
S	0.1973 (5)	0.4203 (4)	0	17 (3)	13 (2)	220 (30)	6 (2)	0
I (1)	0.5499 (1)	0.2417 (1)	0	21 (1)	24 (1)	250 (10)	15 (7)	0
I (2)	0.7709 (1)	0.1183 (1)	0	35 (1)	23 (1)	330 (10)	13 (1)	0
I (3)	0.8891 (1)	0.3742 (1)	0	18 (1)	23 (1)	230 (10)	9 (1)	0

TABLEAU III

Sn₂SI₂ (β): COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE (ACCOMPAGNÉS DE LEURS ÉCARTS-TYPES)

Atome	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} = \beta_{23}$
Sn (1)	0.0129 (2)	0.7223 (1)	0.25	14 (1)	9.7 (5)	230 (20)	-1.9 (6)	0
Sn (2)	0.3153 (2)	0.6800 (1)	0.25	28 (1)	6.7 (6)	230 (20)	-1.6 (6)	0
Sn (3)	0.4681 (2)	0.5651 (1)	0.25	21 (1)	5.5 (5)	160 (20)	-1.9 (7)	0
Sn (4)	0.4847 (2)	0.0609 (1)	0.25	17 (1)	6.6 (5)	180 (20)	-1.6 (7)	0
Sn (5)	0.6691 (2)	0.1636 (1)	0.25	14 (9)	7.4 (5)	200 (20)	2.7 (6)	0
Sn (6)	0.8028 (2)	0.0516 (1)	0.25	13 (1)	14.1 (6)	190 (20)	2.9 (6)	0
S(1)	0.3623 (5)	0.7761 (4)	0.25	6 (3)	4 (1)	210 (40)	-2 (1)	0
S (2)	0.5184 (5)	0.1603 (4)	0.25	10 (3)	5 (1)	250 (50)	-2 (1)	0
S (3)	0.9483 (5)	0.0374 (3)	0.25	9 (3)	3 (1)	190 (50)	2 (1)	0
I (1)	0.0387 (1)	0.1810 (1)	0.25	19 (1)	5.5 (4)	120 (10)	-1.9 (5)	0
I (2)	0.1301 (2)	0.5852 (1)	0.25	14 (1)	12.4 (5)	110 (20)	-1.0 (6)	0
I (3)	0.1822 (2)	0.0466 (1)	0.25	14 (1)	8.7 (4)	120 (10)	-1.0 (5)	0
I (4)	0.2966 (2)	0.2196 (1)	0.25	15 (1)	12.2 (5)	150 (20)	1.5 (5)	0
I (5)	0.6572 (2)	0.6362 (1)	0.25	16 (1)	8.3 (5)	110 (10)	-1.0 (5)	0
I (6)	0.8713 (2)	0.5625 (1)	0.25	13 (1)	7.4 (4)	130 (10)	-1.0 (5)	0

Fig. 4 et 5, nous avons schématisé les structures de chacune des deux variétés de Sn₂SI₂.

A première vue, on peut admettre que la plupart des atomes d'étain de ces deux structures sont situés à l'intérieur de prismes à base

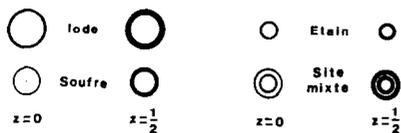
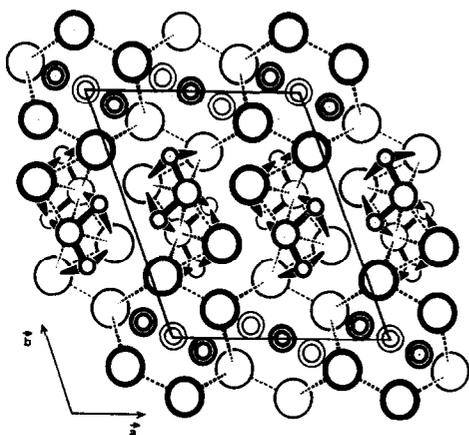


FIG. 4. Structure de Sn₂SI₂(α).

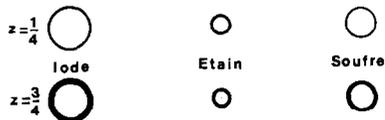
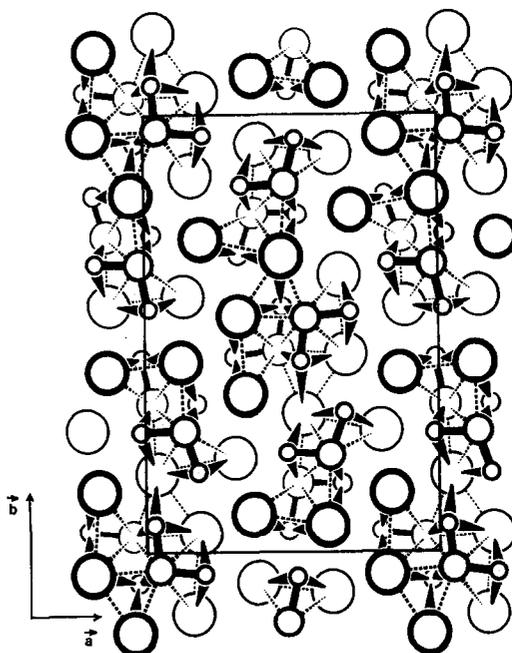


FIG. 5. Structure de Sn₂SI₂(β).

triangulaire de non-métaux. On remarque deux types de prismes (Fig. 6a):

— type A: le prisme est constitué de 6 atomes d'iode. La coordinence du métal est égale à 7: un atome de soufre est situé dans le plan équatorial du prisme en avant d'une face latérale.

— type B: le prisme est formé de 4 atomes d'iode et 2 atomes de soufre. L'étain est alors octocoordiné: un atome de soufre et un atome d'iode se trouvent dans le plan équatorial en avant de deux faces latérales.

Néanmoins, certaines distances interatomiques semblent plus longues (3.7 à 4.0 Å) que celles généralement admises pour une liaison étain-iode, habituellement voisines de 3.2 Å. En ne faisant pas intervenir ces longues distances, l'atome d'étain prend une coordinence égale à 5 et son environnement devient pyramidal. On observe alors deux sortes de pyramides (Fig. 6b):

— type A: la base est constituée de 4 atomes d'iode et le sommet est un atome de soufre,

— type B; la base est formée de deux atomes d'iode et deux atomes de soufre; le sommet est un troisième atome de soufre.

L'atome d'étain se trouve légèrement à l'extérieur de la pyramide (au-dessous de la base) dont le sommet est toujours un atome de soufre.

Cependant dans chacune de ces deux structures, il existe une exception:

— dans $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$, de vastes canaux hexagonaux constitués d'atomes d'iode contiennent des sites mixtes $X(1)$ et $X(3)$ qui renferment un mélange désordonné d'étain et de soufre (le métal a alors un environnement octaédrique). Ce désordre peut entraîner une non-stoechiométrie par un défaut de SnS , en accord avec le diagramme de phases du système SnS-SnI_2 .

— dans $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$, des canaux à section hexagonale, formés par des atomes d'iode, contiennent des atomes d'étain et des atomes de soufre; mais, contrairement au cas de $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\alpha)$, ces atomes ont une disposition ordonnée. L'atome d'étain est situé à l'intérieur d'un prisme et il est heptacoordiné.

Dans les deux structures, les divers polyèdres de coordination sont liés de la même manière.

Les pyramides de type A sont reliées aux pyramides de type B de deux façons différentes:

— par une face constituée d'atomes de soufre et d'iode,

— par une arête verticale formée d'atomes de soufre.

Les pyramides de type B sont liées entre elles par une face constituée d'atomes de soufre. Les pyramides de type A ne sont pas reliées entre elles. Ce sont les atomes de soufre situés au sommet des pyramides qui assurent la cohésion des divers assemblages.

Comparaison avec les Structures de SnS et SnI_2

Les structures cristallines du sulfure stanneux SnS et de l'iodure stanneux SnI_2 établies respectivement par Mosburg et coll. (9), et Howie et coll. (10) sont schématisées sur la Fig. 7.

Si l'on ne fait pas intervenir les distances interatomiques manifestement trop longues pour correspondre à une liaison, l'atome d'étain se trouve à la base d'une pyramide

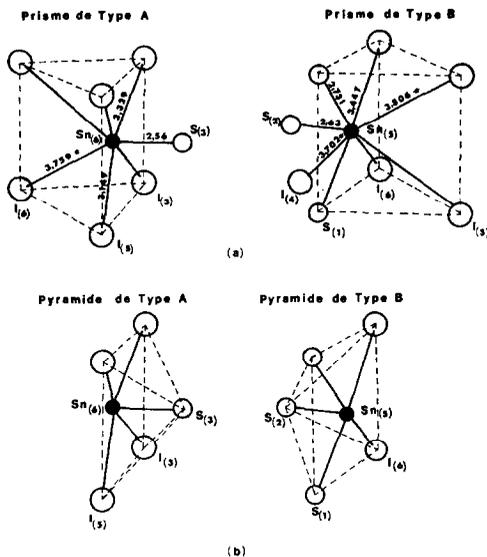


FIG. 6. Deux exemples de polyèdres de coordination ($\text{Sn}(6)$ et $\text{Sn}(5)$ de $\text{Sn}_2\text{SI}_2(\beta)$). * Les distances comprises entre 3.7 et 4.0 Å sont plus longues que celles généralement admises pour une liaison étain-iode habituellement voisines de 3.2 Å.

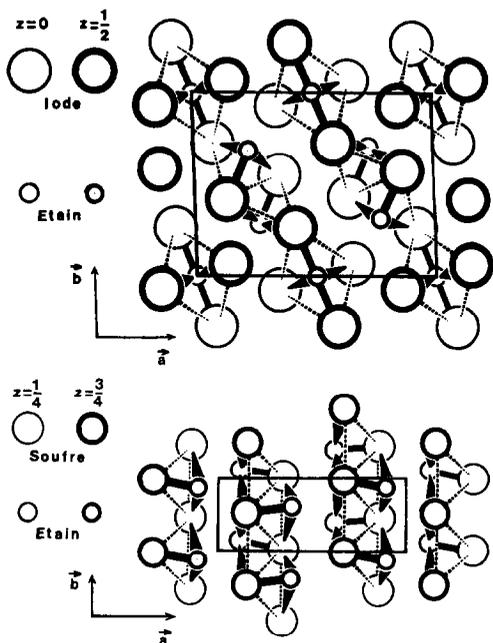


FIG. 7. Structures de SnI_2 et SnS .

d'atomes de soufre dans SnS et pour la moitié d'entre eux à la base d'une pyramide d'iode dans SnI_2 . Dans les deux cas, on retrouve donc un environnement très dissymétrique puisque l'atome d'étain est légèrement au-dessous de la base rectangulaire des pyramides. Cependant, dans l'iodure stanneux, les atomes d'étain situés le long de \vec{a} se trouvent à l'intérieur d'un octaèdre formé d'atomes d'iode. Dans le sulfure et dans l'iodure, comme dans les iododisulfures, les pyramides sont accolées par des faces constituées d'atomes de soufre ou d'iode. Dans l'iodure, les pyramides et les octaèdres sont reliés par une arête verticale formée d'atomes d'iode.

Intervention de la Paire non Liée

Le cation Sn^{2+} possède 2 électrons 5s non liés et on peut penser expliquer l'environnement très dissymétrique de l'étain dans Sn_2SI_2 (α) et (β), SnS et SnI_2 par le rôle stéréochimique de cette paire électronique. Galy et coll. (11) admettent que la paire non liée a un encombrement comparable à celui d'un anion O^{2-} ou F^- , c'est-à-dire que son rayon est voisin de 1.40 Å. Dans le cas de

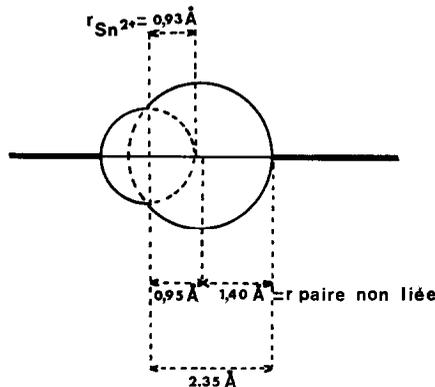


FIG. 8. Ensemble cation Sn^{2+} plus paire non liée d'après Galy et coll. (11).

l'étain, ces auteurs ont calculé la distance qui sépare le centre du cation Sn^{2+} de la paire non liée: la valeur moyenne est égale à 0.95 Å. La Fig. 8 représente l'ensemble cation Sn^{2+} plus la paire non liée dont la longueur de 2.35 Å est compatible avec la dimension de l'espace disponible autour de l'étain dans un environnement pyramidal le type A ou de type B. Dans cette hypothèse, l'atome d'étain se trouverait à l'intérieur d'un octaèdre dont le sixième sommet serait occupé par la paire non liée. De plus, nous avons déjà signalé que l'atome métallique se trouve légèrement à l'extérieur de la pyramide: un tel déplacement de l'atome métallique à l'extérieur du polyèdre formé par les non-métaux est toujours observé lorsque la paire non liée a un rôle stéréochimique (11) (Fig. 9).

Il existe, dans ces structures, des atomes d'étain pour lesquels la paire non liée ne peut être localisée: l'atome d'étain octocoordiné

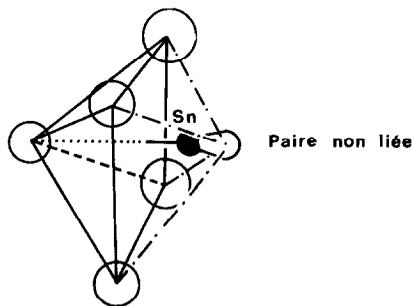


FIG. 9. Mise en évidence de la paire non liée de Sn^{2+} .

situé dans les canaux hexagonaux d'iode de Sn_2SI_2 (α), et l'atome d'étain heptacoordiné qui, à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire de non-métaux, est situé dans les canaux hexagonaux d'iode de Sn_2SI_2 (β). Notons que dans SnI_2 , l'un des atomes d'étain de la structure est également entouré d'un octaèdre formé d'atomes d'iode.

Finalement si on tient compte de cette paire non liée, les atomes d'étain de ces quatre structures ont tous le même type d'environnement dérivé de l'octaèdre sauf pour ceux contenus dans les canaux hexagonaux de Sn_2SI_2 (α) et (β).

Conclusion

Les deux variétés de l'iodosulfure stanneux présentent une originalité particulière. Sur le diagramme de phases du système SnS-SnI_2 , bien que nous leur attribuions la même formule Sn_2SI_2 , les deux variétés sont représentées par deux verticales très proches l'une de l'autre et séparées par un domaine diphasé que l'on peut considérer comme dégénéré. En effet, dans la structure de la variété (α), nous avons mis en évidence des canaux hexagonaux d'iode renfermant des atome d'étain et de soufre répartis de façon désordonnée, ce qui peut conduire à une non-stoechiométrie par un léger défaut de sulfure stanneux. Au contraire, la variété (β) ne peut être qu'exactement stoechiométrique.

Dans ces deux structures, nous retrouvons pour la plupart des atomes d'étain, des environnements semblables constitués de deux sortes de pyramides et ressemblant à ceux

observés dans SnS et SnI_2 . Pour expliquer la dissymétrie de tels environnements, il est nécessaire de faire intervenir le rôle stéréochimique de la paire $5s^2$ non liée de l'étain divalent. Celle-ci, située à l'opposé du sommet de la pyramide par rapport à l'atome d'étain, contribue à réaliser autour du métal six liaisons de disposition octaédrique (le doublet représentant l'un des sommets de l'octaèdre). Comme toujours en pareil cas, l'atome métallique se trouve déplacé vers le doublet à l'intérieur de cet octaèdre.

Références

1. F. THÉVET, NGUYEN-HUY-DUNG, ET C. DAGRON, *Compt. Rend.* **275C**, 1279 (1972).
2. F. THÉVET, NGUYEN-HUY-DUNG, ET C. DAGRON, *Compt. Rend.* **276C**, 1787 (1973).
3. F. THÉVET, NGUYEN-HUY-DUNG, ET C. DAGRON *Compt. Rend.* **281C**, 865 (1975).
4. NGUYEN-HUY-DUNG ET F. THÉVET. *Acta Crystallogr.* (1976), sous presse.
5. NGUYEN-HUY-DUNG ET F. THÉVET, *Acta Crystallogr.* (1976), sous presse.
6. F. THÉVET, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (1975).
7. F. THÉVET, C. DAGRON, ET J. FLAHAUT, *Compt. Rend.* **278C**, 1223 (1974).
8. A. V. NOVOSELOVA, M. K. TORDIYA, I. N. ODIN, ET B. A. POPOVKIN, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialys* **7**(3), 500 (1971).
9. S. MOSBURG, D. R. ROSS, P. M. BETHKE, ET P. TOULMIN, *U.S. Geol. Surv. Prof. Papers* **424C**, 347 (1961).
10. R. A. HOWIE, W. MOSER, ET I. C. TREVENA, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2965 (1972).
11. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).