

Structure Cristalline du Metastannate de Thallium Tl_2SnO_3

A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie Minérale B, U.E.R. de Chimie, Université de Nantes B.P. 1044—Nantes Cedex 44037—France

Received December 21, 1973

Le métastannate Tl_2SnO_3 cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pnam$, avec les paramètres: $a = 10,20 \text{ \AA}$, $b = 12,43 \text{ \AA}$, $c = 3,23 \text{ \AA}$. L'édifice cristallin est constitué de doubles files d'octaédres SnO_6 associant des arêtes, parallèles à l'axe c et reliées entre elles par l'intermédiaire de liaisons thallium-oxygène. Le doublet solitaire du thallium joue un rôle stéréochimique important dans la structure. Une très courte distance Tl-Tl ($3,23 \text{ \AA}$) est observée et fait l'objet d'une discussion.

The crystal structure of thallium metastannate Tl_2SnO_3 is reported. Tl_2SnO_3 crystallizes in the orthorhombic system (space group $Pnam$) with unit cell dimensions of $a = 10,20 \text{ \AA}$, $b = 12,43 \text{ \AA}$, $c = 3,23 \text{ \AA}$. The structure contains double chains of edge-sharing SnO_6 octahedra running in the z direction and joined by Tl-O bonds. In Tl_2SnO_3 as in Tl_2TiO_3 , thallium I has a stereochemically active lone pair. Very short Tl-Tl distances ($3,23 \text{ \AA}$) are discussed.

Introduction

La coordinence de M' dans les phases xM_2O , $yM'O_2$ tend à diminuer lorsque le rapport x/y augmente. Dans le cas des titanates alcalins par exemple, la coordinence 6 (octaédrique) est la plus fréquente pour le titane IV. Cependant les coordinences 5 (bipyramide trigonale) et 4 (tétraédrique) ont été mises en évidence respectivement dans les composés $K_2Ti_2O_5$ (1) et $K_6Ti_2O_7$ (2). De même la coordinence habituelle de l'étain IV dans les stannates est 6. Cependant la coordinence 5 (pyramide à base carrée) a été mise en évidence dans K_2SnO_3 (3) dont K_2TiO_3 (4) est isotype.

Nos travaux sur les titanates de thallium confirment cette tendance puisque la coordinence de Ti^{IV} est respectivement 6 (octaédrique) dans $Tl_2Ti_4O_9$ (5) et 5 (bipyramide trigonale) dans Tl_2TiO_3 (6). Le thallium I diffère des alcalins par sa grande polarisabilité et les résultats obtenus dans l'étude des systèmes $M_2O-M'O_2$ (M étant un alcalin) ne sont pas directement transposables. Dans les composés oxygénés riches en thallium I la coordinence de cet élément est faible (3,

4 parfois 5). Il est très proche d'un nombre restreint d'atomes d'oxygène. Ces atomes sont tous situés d'un même côté par rapport au thallium. Ce phénomène traduit l'intervention du doublet solitaire dans la stéréochimie du thallium I. Dans ces conditions il est difficile de prévoir quelle sera la coordinence de M^{IV} dans des composés tels que $Tl_2M^{IV}O_3$ ou $Tl_4M^{IV}O_4$. Il se peut que l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium I, en abaissant la coordinence de Tl^I permette à l'élément M^{IV} de conserver la coordinence 6 octaédrique habituellement observée dans les composés plus riches en M^{IV} .

Partie Expérimentale

1. Préparation

Lors d'une étude récente du système Tl^I-O-Sn^{IV} (7), nous avons montré que le chauffage à $650^\circ C$ pendant quelques heures d'un mélange de SnO_2 et de Tl_2CO_3 dans un rapport molaire initial de 1/2 permet l'obtention de monocristaux aciculaires de métastannate Tl_2SnO_3 . Leur état de cristallisation est généralement médiocre.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE Tl_2SnO_3

Symétrie orthorhombique	
$a = 10,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$,	$b = 12,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$,
$c = 3,227 \pm 0,003 \text{ \AA}$	
Densité: calculée = 9,30	$Z = 4$
expérimentale = 9,18	
Groupe spatial = $Pnam$, No. 62 de "International Tables for X-Ray Crystallography"	

2. Données Cristallographiques

L'étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et de précession de Buerger permet d'obtenir les constantes cristallographiques qui figurent au Tableau I.

Nous avons dans un premier temps retenu le groupe spatial $Pnam$, centrosymétrique, pour les raisons suivantes.

- (a) Les tests physiques de piézoélectricité et de doublage de fréquence sont négatifs.
- (b) Les réflexions $hk0$ et $hk2$ présentent une très grande similitude ainsi que les réflexions $hk1$ et $hk3$.

3. Mesures des Intensités

Un cristal ayant sensiblement la forme d'un prisme droit de section carrée, allongé selon l'axe c et de dimensions $0,012 \times 0,002 \times 0,002$ cm a été utilisé. Il a permis l'enregistrement des intensités par un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3 utilisant le rayonnement K_α du molybdène. Le coefficient d'absorption linéaire μ est alors égal à 830 cm^{-1} . Si la forme du cristal est assimilée à celle d'un cylindre la valeur μR correspondante est égale à 1.

Les intensités ont été mesurées avec utilisation d'un balayage $\theta-2\theta$, dans un demi espace correspondant à un domaine de θ compris entre $3,5$ et 33° . Après traitement des 3107 mesures obtenues, nous avons conservé 364 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I)/I < 0,25$ avec

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$$

où τ , égal ici à $\frac{1}{2}$, est le rapport temps de comptage de la réflexion I_M sur temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$). En raison de la faible taille du cristal, l'absorption a été négligée et les seules corrections effectuées sur les intensités sont celles de Lorentz polarisation.

Résolution et Affinement de la Structure

Les atomes de thallium et d'étain ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson. Les facteurs de diffusion ont été calculés à l'aide des valeurs des coefficients de Vand, Eiland et Pepinsky (8) tabulées par Moore (9). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées selon les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ extraites de "International Tables for X-Ray Crystallography."

Les atomes d'oxygène ont été localisés à l'aide d'une série de Fourier différence. Les affinements par moindres carrés, réalisés à l'aide du programme SFLS 5 (10), minimisent la fonction

$$\sum \omega(|FO| - Z|FC|)^2$$

où ω est le facteur de pondération, FO et FC les facteurs de structure observés et calculés et Z la constante d'échelle. FO est à une échelle arbitraire et Z est un paramètre affiné.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,090$ et $RW = 0,110$ avec:

$$R = \frac{\sum ||FO| - Z|FC||}{\sum |FO|}$$

$$\text{et } RW = \left[\frac{\sum \omega(|FO| - Z|FC|)^2}{\sum \omega(|FO|)^2} \right]^{1/2}$$

A ce stade, l'introduction comme paramètres supplémentaires des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de thallium et d'étain conduit aux valeurs: $R = 0,056$ et $RW = 0,070$.

Le test de Hamilton (11) montre que l'introduction de ces nouveaux paramètres est significative à un seuil de probabilité inférieur à 0,005.

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique sont donnés au Tableau

TABLEAU II

PARAMÈTRES ATOMIQUES DE Tl_2SnO_3 (TOUS LES ATOMES SONT EN POSITION 4 c DU GROUPE SPATIAL $Pnam$)

Atome	x^a	y	z	B ou				
				BEQ ^b (Å ²)	$\beta_{11} \times 10^3^c$	$\beta_{22} \times 10^3$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^3$
Tl 1	0.1339(3)	0.1034(2)	1/4	1,45	4,8(3)	2,8(1)	16(2)	-1,0(2)
Tl 2	0.2930(3)	0.3471(2)	1/4	1,35	5,0(3)	2,2(1)	15(2)	-0,3(2)
Sn	0.4598(4)	0.1105(3)	3/4	0,85	2,8(4)	1,2(2)	14(3)	0,2(2)
O 1	0.393(3)	0.008(3)	1/4	0,3(5)				
O 2	0.046(4)	0.308(3)	1/4	0,6(6)				
O 3	0.286(4)	0.191(3)	3/4	0,8(6)				

^a Quand le paramètre est affiné, l'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses.

^b BEQ représente la valeur isotrope B qui correspond au tenseur β_{ij} d'anisotropie.

^c Tous les atomes sont localisés sur un plan de symétrie et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Le facteur d'agitation thermique anisotrope s'écrit :

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12})].$$

II. Le Tableau III permet de comparer les facteurs de structure observés et calculés.¹

Nous avons testé dans le groupe $Pna2_1$ l'effet d'une faible déformation non centrosymétrique de la structure obtenue: les atomes ne s'écartent que très peu de leur position primitive sans que les valeurs des facteurs R et RW ne s'abaissent. La structure doit donc être considérée comme centrosymétrique.

¹ Le Tableau III peut être obtenu sur demande aux auteurs.

Description de la Structure

Les Figs. 1a et 1b représentent la projection de la structure selon [001]. Le Tableau IV indique les principaux angles et distances interatomiques. Le polyèdre de coordination de l'étain est un octaèdre SnO_6 peu distordu. La déformation est une conséquence de la répulsion étain-étain, les distances étain-oxygène sont comprises entre 2,04 et 2,17 Å avec une valeur moyenne égale à 2,11 Å. Les octaèdres s'associent par mise en commun

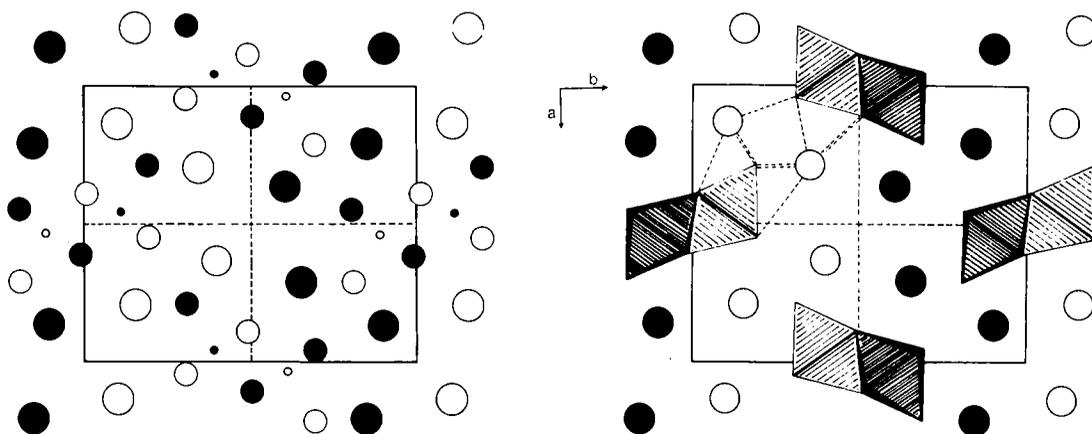


FIG. 1. Représentation de la structure de Tl_2SnO_3 . (a) Projection selon [001]: les plus grands cercles représentent les atomes de thallium, les plus petits ceux d'étain. Les atomes représentés en noir correspondent à $z = 3/4$, les autres à $z = 1/4$. (b) Représentation des polyèdres SnO_6 et de l'environnement du thallium par l'oxygène.

TABLEAU IV

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES^a DANS Tl_2SnO_3

Distances ^b (Å)		Angles ^b (degrés)	
Tl1-O1	2,89 (3)	O1-Tl1-O3	67
Tl1-O2	2,70 (4)	O2-Tl1-O3	78
Tl1-O3 ^c	2,49 (3)	O3-Tl1-O3 ₁	81
		O1-Tl1-O2	134
Tl2-O3 ^c	2,53 (3)	O2-Tl2-O2	80
Tl2-O2	2,56 (4)	O3-Tl2-O3 ₁	80
Tl2-O1 ₃ ^c	3,19 (3)		
Tl2-O2 ₂	3,22 (4)		
Sn-O1 ^c	2,17 (2)	O3-Sn-O1	91
Sn-O2 ₂ ^c	2,10 (2)	O3-Sn-O2 ₂	97
Sn-O3	2,04 (4)	O1 ₅ -Sn-O1	79
Sn-O1 ₅	2,11 (3)	O1 ₅ -Sn-O2 ₂	92
		O1-Sn-O1 ₁	96
		O1-Sn-O2 ₂	81
		O2 ₂ -Sn-O2 ₄	101

^a Le nom des atomes est éventuellement suivi d'un indice qui traduit, à partir des coordonnées xyz du Tableau II, les positions équivalentes: 1 = $(x, y, z + 1)$; 2 = $(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z)$; 3 = $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$; 4 = $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z + 1)$; 5 = $(1 - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + x)$.

^b L'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses. Dans le cas des angles, l'écart type maximal est de 1°.

^c Cette distance intervient deux fois dans l'environnement du métal.

d'arêtes pour former des doubles files $[SnO_3]_n$ (Fig. 2).

Chaque atome de thallium est très proche de trois atomes d'oxygène appartenant à deux doubles files différentes, ce qui assure la cohésion entre ces files. La Fig. 3 représente l'environnement par l'oxygène des thallium 1 et 2 (notés Tl1 et Tl2). Dans les deux cas, les atomes d'oxygène sont situés d'un seul côté par rapport au thallium. L'environnement de Tl1, irrégulier, est marqué par deux courtes distances Tl-O égales à 2,49 Å, les deux autres distances étant égales à 2,70 et 2,89 Å. Par contre Tl2 est sensiblement à égale distance de trois atomes d'oxygène, très proches (distance moyenne Tl2-O = 2,54 Å). Trois autres atomes d'oxygène sont situés à 3,2 Å de Tl2.

Ces résultats indiquent que les doublets

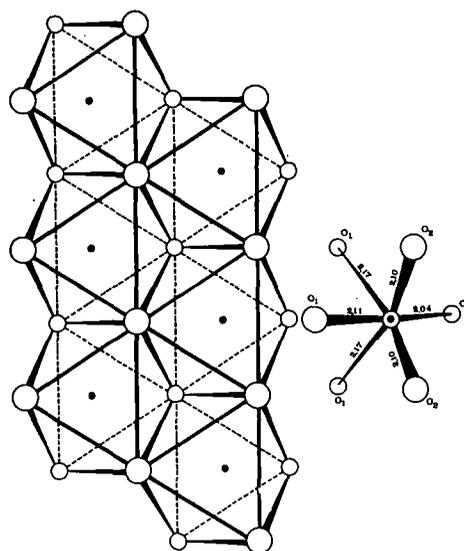


FIG. 2. Représentation d'une double file d'octaédres SnO_6 parallèle à c et de l'un de ces octaédres.

solitaires des atomes de thallium jouent un rôle stéréochimique dans la structure. Ils se situent dans des tunnels parallèles à l'axe c .

Il est intéressant de tenter d'interpréter l'environnement du thallium en terme de disposition du doublet solitaire et des doublets σ conformément à la théorie V.S.E.P.R. (12). La coordinence de Tl1 peut se formuler TlO_4E (E représente le doublet solitaire). L'arrangement correspondant à une telle formulation est une bipyramide trigonale et les répulsions entre doublets impliquent pour E une position équatoriale ainsi qu'une diminution des valeurs des angles de liaison du côté opposé au doublet. Cette description rend compte grossièrement de l'environnement observé. On remarque cependant que pour les deux ligands situés en position polaire, les longueurs des liaisons diffèrent de façon notable (2,70 et 2,89 Å). Ceci peut s'expliquer car dans le solide tous les intermédiaires sont possibles entre les arrangements prévus par Gillespie et Nyholm pour les molécules et les ions complexes. L'arrangement des doublets autour de Tl1 serait alors intermédiaire entre ceux prévus pour les formulations TlO_3E (tétraèdre) et TlO_4E .

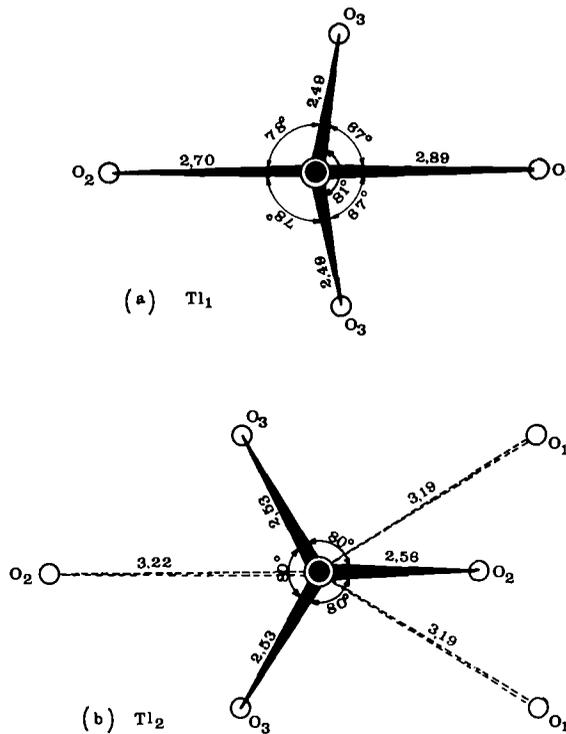


FIG. 3. Représentation de l'environnement par l'oxygène des atomes de thallium 1(a) et 2(b).

Le cas de Tl2 peut être traité de façon analogue dans la mesure où on limite arbitrairement la coordinence oxygénée de Tl2 à ses trois très proches voisins. L'environnement peut alors se formuler TlO_3E ce qui correspond à un arrangement tétraédrique des doublets. Le thallium est au sommet d'une pyramide trigonale dont les autres sommets sont occupés par l'oxygène. Les

angles $\widehat{\text{O-Tl-O}}$ observés sont très faibles ce qui est l'indice d'une très forte répulsion exercée par le doublet solitaire.

En fait Tl2 possède également trois autres voisins oxygène. Orgel (13) dans une étude sur la stéréochimie des métaux des groupes B a examiné l'effet du champ cristallin sur les cations de configuration $6s^2$. Il donne des exemples de distorsions possibles de polyèdres réguliers. L'environnement de Tl2 correspond alors grossièrement à la distorsion d'un octaèdre régulier selon un axe ternaire et celui de Tl1 peut être considéré en première

approximation comme le cas limite (perte de deux ligands) de la déformation d'un octaèdre selon un axe binaire.

Discussion

Les structures cristallines de Tl_2SnO_3 et Tl_2TiO_3 (6) présentent de grandes analogies si l'on considère les atomes de thallium et leur stéréochimie. Dans les deux cas, les atomes de thallium assurent la cohésion entre des doubles files $[\text{MO}_3]_n$. Cependant dans le cas de Tl_2TiO_3 la coordinence du titane est égale à 5, tandis que l'étain dans Tl_2SnO_3 conserve l'environnement octaédrique habituel. Par ailleurs les paramètres c dans Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3 sont respectivement égaux à 3,75 et 3,23 Å; dans ce dernier cas, existent donc des files d'atomes de thallium distants les uns des autres de 3,23 Å. Cette valeur est surprenante puisque les plus faibles distances observées dans le métal sont égales à 3,35 Å dans la forme β et à 3,40 Å dans la forme α . Une distance thallium-thallium du même ordre de grandeur intervient

dans une phase $Tl_{2x}(Mg_xTi_{1-x})O_2$, ($x \simeq 0,21$), de type hollandite (14).

Il est possible d'envisager un recouvrement des orbitales contenant le doublet solitaire pour former une bande saturée dans Tl_2SnO_3 . Il serait alors intéressant de créer des trous dans cette bande en effectuant des substitutions. Nous examinons actuellement ces possibilités en étudiant des composés de formulation $Tl_2(Sn_{1-x}^{IV}M_x^{III})O_3$ ($M^{III} = Cr, Fe, \dots$).

Références

1. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Chem. Scand.* **15**, 663 (1961).
2. W. SCHARTAN ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **60**, 105 (1973).
3. B. M. GATEHOUSE ET D. J. LLOYD, *J. Solid State Chem.* **2**, 410 (1970).
4. M. DEVALETTE, Thèse Bordeaux (1970).
5. A. VERBAERE ET M. TOURNOUX, *Bull. Soc. Chim. France* **4**, 1237 (1973).
6. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* à paraître.
7. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX, *Compt. Rend. Acad. Sci (Paris)* **277C**, 371 (1973).
8. V. VAND, P. F. EILAND, ET R. PEPINSKY, *Acta Cryst.* **10**, 303 (1957).
9. F. H. MOORE, *Acta Cryst.* **16**, 1169 (1963).
10. C. T. PREWITT, Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS5 (1966).
11. W. C. HAMILTON, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
12. R. GILLESPIE ET R. NYHOLM, *Quart. Rev. (London)* **11**, 339 (1957).
13. L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.* 3815 (1959).
14. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX, à paraître.