

## Sulfures ternaires d'europium et d'étain, contenant l'europium aux états de valence II et III

JEAN FLAHAUT, PIERRE LARUELLE, MICHELINE GUITTARD,  
SYLVIE JAULMES, MAUD JULIEN-POUZOL, ET  
CATHERINE LAVENANT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au C.N.R.S.  
N° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-  
Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

Received September 11, 1978

Quatre combinaisons nouvelles sont décrites. Elles ne sont pas formées par l'étain II, mais uniquement par l'étain IV. Deux dérivés de l'europium II ont été isolés:  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , dont la structure est rappelée, et  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$ , d'un type structural nouveau. Ces composés sont isotypes de ceux formés par le strontium. Deux autres composés font intervenir, simultanément, les valences II et III de l'europium:  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  (ou  $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ) et  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  (ou  $\text{Eu}_2^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_2\text{S}_9$ ). Leurs structures ont été résolues. Une localisation distincte des deux valences de l'europium, bien différenciées par leur environnement, est observée dans  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ . Par contre, dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ , les deux valences de l'europium ne peuvent être distinguées, et on a affaire à des valences mixtes. L'environnement de l'europium reste généralement le même dans ces composés (prisme trigonal d'icapé) et seules changent les distances Eu-S suivant la valence de l'europium. L'environnement de l'étain IV est très variable; il est tétraédrique dans les composés ne contenant que de l'europium divalent; il est octaédrique dans le composé  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ , isotype du composé hypothétique  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ , où tout l'europium serait trivalent; il présente une coordinence intermédiaire dans les composés à valence II et III de l'europium.

Four new compounds are described. They are formed exclusively by tin IV. Two derivatives of Eu II are obtained:  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , for which the crystal structure was previously described, and  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$ , which has a new structure. These compounds are isostructural with the corresponding Sr derivatives. Two other compounds simultaneously contain the two europium valencies II and III:  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  (or  $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ) and  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  (or  $\text{Eu}_2^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_2\text{S}_9$ ). Their structures are described. For  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , the two valencies of the europium are in different sites. In contrast, for  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ , the two valencies of the europium cannot be distinguished and are in the same sites (mixed valency). The surroundings of the europium are generally the same in these compounds (trigonal d'icapé prism), and only the interatomic distances change according to the valency of the europium. The surroundings of tin IV are extremely variable: tetrahedral in the compounds formed by divalent europium; octahedral in the  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  compound, isostructural with the hypothetical  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$  where Eu should be trivalent; and intermediate in the compounds containing the two Eu valencies.

### Introduction

Le sulfure stannique  $\text{SnS}_2$  se combine aux sulfures  $\text{L}_2\text{S}_3$  des éléments trivalents des terres rares en formant des combinaisons de formule générale  $\text{L}_2\text{SnS}_5$ , pour  $L = \text{La}$  à  $\text{Dy}$

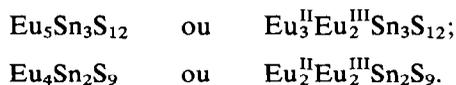
(Eu excepté) (1). Nous présenterons ici une étude analogue conduite avec les sulfures d'europium. On sait que le sulfure normal d'europium a pour formule  $\text{EuS}$ , et qu'il est un dérivé de l'europium divalent. Le sulfure  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  n'est pas connu. L'europium ne paraît

être, à l'état trivalent, en totalité ou en partie, que dans le polysulfure  $\text{EuS}_{2-x}$  et le sulfure mixte  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ , qui sont l'un et l'autre obtenus par action du soufre sous pression sur  $\text{EuS}$  et qui se dissocient par chauffage sous vide entretenu en redonnant  $\text{EuS}$ . La stabilité de l'état divalent de l'euporium est donc grande, et elle est suffisante pour que l'on puisse envisager la formation de combinaisons avec le sulfure  $\text{SnS}_2$ , sans que des réactions d'oxydo-réduction interviennent pour modifier les valences des deux éléments métalliques en présence.

Nous montrerons dans ce mémoire que des combinaisons de  $\text{EuS}$  et de  $\text{SnS}_2$  ont été obtenues, de formules  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  et  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$ .

Il faut souligner qu'un tel comportement est propre à l'euporium dans la famille des terres rares. Son voisin, le samarium, dont l'état divalent est bien connu, mais est plus réducteur, donne lieu à une oxydo-réduction: le monosulfure  $\text{SmS}$  réduit  $\text{SnS}_2$  avec formation de  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  (ou  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  suivant les proportions) et de  $\text{SnS}$ .

Nous avons constaté s'autre part que la trivalence de l'euporium peut être stabilisée en présence d'étain IV, dans des composés où l'euporium II intervient également. Ce sont en réalité des composés quaternaires. Nous décrirons ici:



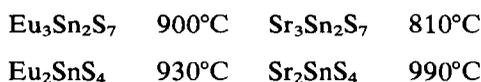
De telles combinaisons faisant intervenir simultanément les deux valences de l'euporium sont relativement exceptionnelles. Parmi les chalcogénures, on ne connaît jusqu'ici que  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ , ou  $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{S}_4$ . Dans la structure de ce composé, les deux valences de l'euporium ne se différencient pas. C'est seulement à basse température (inférieure à  $168^\circ\text{K}$ ) que pourrait apparaître une localisation des deux sortes de cations sur des sites différents. On observe, sur les diagrammes de poudre une distorsion quadratique du réseau type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  de  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  (2).

On peut imaginer l'existence d'un sulfure d'étain IV et d'euporium III, qui aurait pour formule  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ . En effet de semblables combinaisons ont été obtenues avec tous les lanthanides trivalents, du lanthane au gadolinium à l'exception de l'euporium (1). Leur structure cristalline a été résolue à propos de  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  (3) et de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  (4): il s'agit de structures sensiblement identiques, entre lesquelles seul l'environnement du lanthanide est légèrement modifié (1). Il est certain que, s'il existait, le composé  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$  serait isotype de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ . Bien que ce composé soit encore hypothétique, nous le ferons intervenir dans la discussion structurale qui suivra, et nous rappellerons brièvement la structure de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ .

Nous devons ajouter qu'aucune combinaison de l'étain divalent n'a été obtenue aussi bien avec le monosulfure d'euporium qu'avec les sesquisulfure de lanthanides (1).

### Etude du Système Eu-Sn-S

Les composés  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  et  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$ , qui appartiennent au système  $\text{EuS-SnS}_2$ , ont été découverts au cours de l'étude de diverses compositions de ce système, dans des conditions de chauffage variées. Parallèlement, l'étude du système  $\text{SrS-SnS}_2$  était réalisée (5) et des composés de mêmes formules générales et de mêmes types structuraux ont été caractérisés. On sait que, d'une façon générale, les dérivés du strontium et de l'euporium II ont une cristallographie identique. L'isotypie des deux séries de composés établit indiscutablement la divalence de l'euporium dans ses combinaisons avec l'étain IV. Les diagrammes de phase  $\text{EuS-SnS}_2$  et  $\text{SrS-SnS}_2$  sont également très analogues, et les quatre combinaisons subissent des décompositions péritectiques à des températures proches les unes des autres:



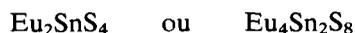
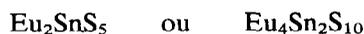
Les dérivés de l'europlum II sont obtenus par union des sulfures  $\text{EuS}$  et  $\text{SnS}_2$ , en ampoule scellée sous vide, vers  $800^\circ\text{C}$ . Des monocristaux apparaissent au cours de ces synthèses; dans le cas de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , leur qualité est suffisante pour permettre la résolution de la structure cristalline (6).

Au cours de cette étude, deux autres phases apparurent, pour des compositions très proches des précédentes, mais légèrement plus riches en soufre. Les essais chimiques ne permirent pas de définir la composition de ces phases, et il a été nécessaire de résoudre au préalable les structures cristallines. Les formules ainsi établies sont:



L'équilibre des charges entre cations et anions impose qu'une réduction de valence se manifeste pour l'un ou (et) l'autre des deux sortes d'atomes métalliques. Les structures cristallines nous montrent que l'étain reste à l'état tétravalent, malgré des environnements de forme variée. Parallèlement, dans  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , les sites de l'europlum présentent des environnements suffisamment différents les uns des autres pour pouvoir identifier deux sites d'atomes trivalents et trois sites d'atomes divalents. Par contre, dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ , les sites de l'europlum sont sensiblement équivalents, et il faut admettre ici une occupation mixte analogue à celle observée dans  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ .

On remarque que, dans les deux composés ci-dessus, le rapport du nombre total d'atomes métalliques au nombre d'atomes de soufre est égal à  $2/3$ . Cependant, dans le digramme de phase ternaire  $\text{Eu-Sn-S}$  (Fig. 1), ces deux nouvelles phases n'appartiennent pas à des sections d'équilibre diphasé, et sont à l'intérieur du triangle  $\text{EuS-Eu}_3\text{S}_4\text{-SnS}_2$ . Les quatre phases décrites et la phase hypothétique " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ " sont localisées dans une étroite région du système ternaire  $\text{Eu-Sn-S}$ , et l'on peut s'attendre à ce qu'elles présentent d'étroites relations structurales. En effet, les trois phases:



ne diffèrent l'une de l'autre que par le nombre d'atomes de soufre. Elles sont sur la ligne  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4\text{-S}$ .

De même, les trois phases:



et



ont une proportion d'europlum constante et égale au  $1/4$  des atomes présents. Elles sont situées sur une même ligne parallèle au côté  $\text{Sn-S}$  du triangle  $\text{Eu-Sn-S}$ , et qui coupe la ligne précédente sur le composé hypothétique " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ ."

La phase  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  a tout d'abord été observée au cours de l'étude du système  $\text{EuS-SnS}_2$ , peut-être en raison de la présence d'un faible excès de soufre dû à la dissociation de  $\text{SnS}_2$ . Des monocristaux ont été obtenus par union des deux sulfures  $\text{EuS}$  et  $\text{SnS}_2$  en présence d'un léger excès de soufre,

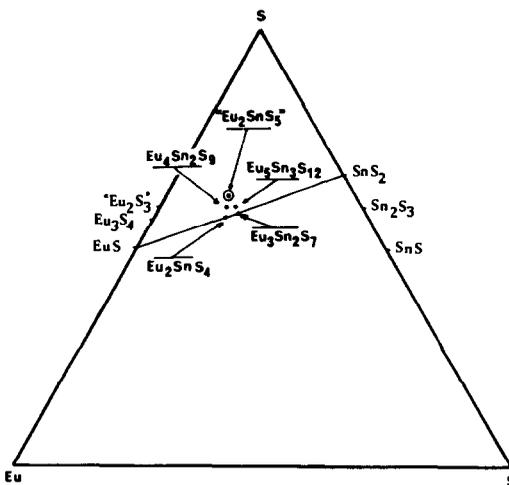


FIG. 1. Localisation des phases dans le diagramme  $\text{Eu-Sn-S}$ : (●) phases isolées; (○) phase hypothétique.

en ampoule scellée sous vide, à 900°C, le chauffage étant suivi d'un refroidissement lent.

La phase  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  a été découverte au cours de l'étude de la section  $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{-SnS}_2$ , par union des sulfures à 900°C en ampoule scellée et refroidissement lent. Elle est également observée sur la section " $\text{Eu}_2\text{S}_3$ "- $\text{SnS}_2$ ; elle est alors obtenue sous forme de petits monocristaux noirs, dont la formation est favorisée par la présence de vapeurs de soufre.

Le composé  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  présente une décomposition péritectique à 950°C, mise en évidence par analyse thermique différentielle.

## Etude des structures

### (a) Composés de l'euprium divalent

#### (1) $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$

Ce composé est orthorhombique, de paramètres:

$$a = 11.54 \text{ \AA}, \quad b = 12.68 \text{ \AA}, \quad c = 3.974 \text{ \AA}.$$

Le groupe spatial est  $Pbam$ . La maille contient deux masses formulaires. La masse volumique calculée est de  $5.24 \text{ g cm}^{-3}$ , et la densité expérimentale 5.18.

La structure a été résolue avec un facteur  $R$  égal à 0.042 pour 1126 réflexions indépendantes (6) (Fig. 2).

Les deux atomes d'étain occupent des sites identiques à l'intérieur d'un tétraèdre d'atomes de soufre, mais en position très décentrée, de telle sorte qu'étant au voisinage de l'une des faces du tétraèdre, ils se rapprochent d'un cinquième atome de soufre. Cependant, la distance qui les sépare de ce dernier est longue: 2.97 Å, relativement aux quatre autres distances, de longueurs normales et comprises entre 2.38 et 2.46 Å (moyenne 2.44 Å). Il est difficile dans ces conditions de décider si l'étain est effectivement lié à ce cinquième atome, et s'il

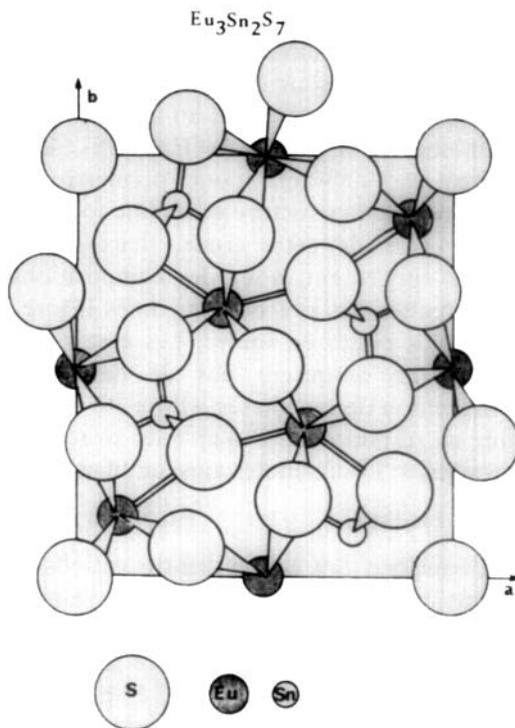


FIG. 2. Projection de la structure de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  sur le plan  $Ox, Oy$ .

est tétra ou pentacoordiné. Les tétraèdres sont indépendants les uns des autres.

Les atomes d'euprium ont deux types d'environnements de coordinence 8. L'un d'eux est un prisme à base approximativement carrée de soufre, les deux autres sont des prismes à base triangulaire de soufre, avec deux liaisons équatoriales supplémentaires (prismes dicapés). Les distances  $\text{Eu-S}$  sont nettement plus longues, en moyenne, dans le prisme à base carrée que dans le prisme triangulaire: 3.17 Å au lieu de 3.075 Å. L'environnement prismatique triangulaire est habituel pour les dérivés de l'euprium, et les distances mesurées sont caractéristiques de l'euprium divalent.

Le strontium forme également un composé  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  isotype du précédent (5), qui confirme l'existence dans  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  de l'euprium à l'état divalent et de l'étain à l'état tétravalent.

Remarquons enfin que  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  et  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  ne sont pas isotypes de  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  décrit par Jumas *et al.* (7). Dans la structure de ce composé, qui présente un réseau monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ) il apparaît en effet un groupement " $\text{Sn}_2\text{S}_7$ " formé de deux tétraèdres qui mettent en commun l'un de leurs sommets.

### (2) $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$

Le réseau est orthorhombique, de paramètres:

$$a = 15.24 \text{ \AA}, \quad b = 8.88 \text{ \AA}, \quad c = 11.30 \text{ \AA}.$$

Deux groupes spatiaux sont possibles:  $Pna2_1$  ou  $Pnam$ . Avec huit masses formulaires par maille, la masse volumique est  $4.77 \text{ g cm}^{-3}$ .

Un composé isotype existe avec le strontium, et sa structure est à l'étude. Il ne semble pas que cette structure se rattache à un type connu: en effet, les composés  $\text{Ca}_2\text{SnS}_4$  (8) et  $\text{Ba}_2\text{SnS}_4$  (9), qui admettent respectivement

pour groupes spatiaux  $Pnam$  et  $Pna2_1$ , ont des paramètres cristallins différents.

On peut admettre cependant, de façon très vraisemblable, la présence de l'étain dans des tétraèdres de soufre indépendants les uns des autres, comme cela a lieu dans tous les sulfures mixtes d'étain et d'un élément II A ayant cette formule générale.

### (b) Dérivés à valences mixtes $\text{Eu}^{\text{II}}$ et $\text{Eu}^{\text{III}}$

Rappelons qu'en raison de la proximité des composés ternaires à l'intérieur du système  $\text{Eu-Sn-S}$ , les études structurales ont été nécessaires pour définir les compositions chimiques.

#### (1) $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ : Un exemple de valences localisées

La maille est orthorhombique, de paramètres:

$$a = 3.92 \text{ \AA}, \quad b = 11.51 \text{ \AA}, \quad c = 20.22 \text{ \AA}.$$

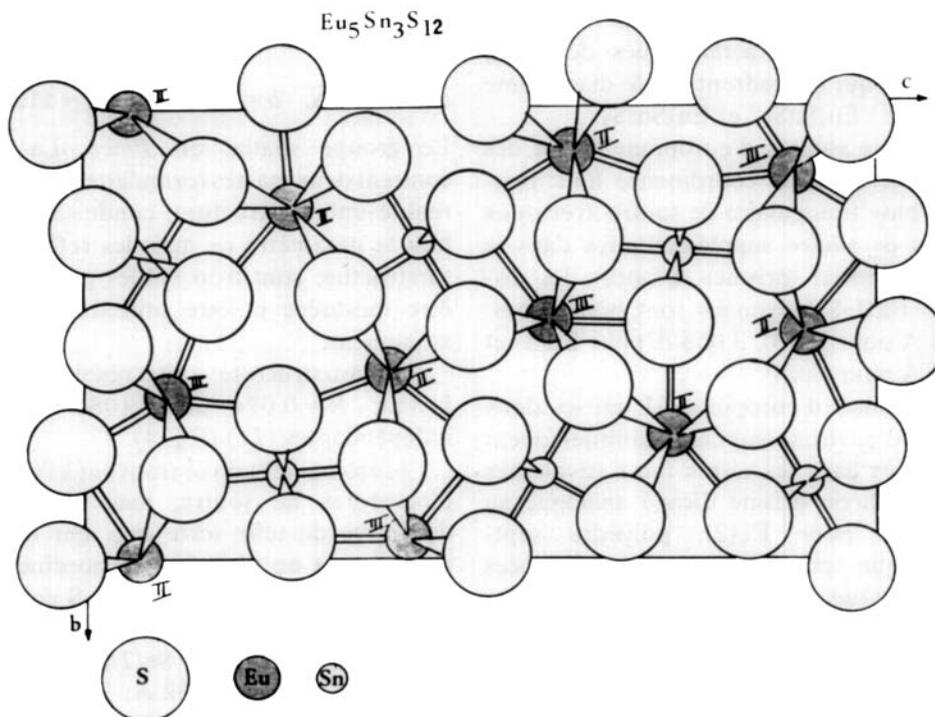


FIG. 3. Projection de la structure de  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  sur le plan  $0y, 0z$ .

Le groupe spatial est  $Pm2_1b$ . Avec deux masses formulaires par maille, la masse volumique est  $5.46 \text{ g cm}^{-3}$ . la densité expérimentale est 5.28.

La structure a été résolue avec un facteur  $R = 0.048$  pour 1332 réflexions indépendantes par symétrie (10) (Fig. 3).

Deux des atomes d'étain ont un environnement octaédrique d'atomes de soufre, analogue à celui rencontré dans  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ . Par contre le troisième atome d'étain a une coordinence 5, avec un environnement de soufre en forme de bipyramide à base triangulaire. Cet environnement est à rapprocher de celui de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ : l'atome d'étain qui était alors en position décentrée dans un tétraèdre de soufre, s'est déplacé maintenant jusqu'à être contenu dans la face triangulaire du tétraèdre. Simultanément, la cinquième liaison, très longue dans  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , se raccourcit et prend une valeur à peu près normale:  $2.54 \text{ \AA}$ , comparable aux quatre liaisons, qui valent en moyenne  $2.46 \text{ \AA}$ . Ainsi ce composé présente pour l'étain des environnements caractéristiques des deux composés qui l'encadrent sur le diagramme de phase: " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ " et  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ .

Les trois atomes d'euporium II ont des environnements de coordinence huit: prismes à base triangulaire de soufre avec deux atomes de soufre supplémentaires dans le plan équatorial (prismes dicapés); les distances  $\text{EuII-S}$  moyennes sont homogènes:  $3.054 \text{ \AA}$  pour  $\text{Eu}(3)$ ,  $3.058 \text{ \AA}$  pour  $\text{Eu}(1)$  et  $3.064 \text{ \AA}$  pour  $\text{Eu}(4)$ .

Les atomes d'euporium III ont les deux types d'environnements habituellement rencontrés dans les terres rares trivalentes intermédiaires: prisme dicapé analogue au précédent pour  $\text{Eu}(2)$ , polyèdre sept-octaédrique pour  $\text{Eu}(5)$ . Les distances interatomiques  $\text{EuIII-S}$  sont plus courtes dans l'environnement sept-octaédrique ( $2.82 \text{ \AA}$  en moyenne) que dans l'environnement prismatique hepta ou octocoordié ( $2.94 \text{ \AA}$  en moyenne). On retrouve là une règle générale. Ces distances sont analogues

à celles observées pour les éléments trivalents des lanthanides voisins de l'euporium. Elles sont nettement plus courtes que celles obtenues précédemment pour les sites de l'euporium divalent. C'est la comparaison de ces distances qui a permis de localiser les deux valences de l'euporium sur deux séries différentes de sites.

Nous montrerons ultérieurement qu'il est possible, dans le composé précédent, de substituer  $\text{Eu III}$  par un lanthanide trivalent. On obtient les composés quaternaires de formule générale:



pour  $L = \text{La}$  à  $\text{Yb}$ . Le maintien du type structural a été confirmé par l'étude d'un cristal de  $\text{Eu}_3\text{Yb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ . Une telle substitution est certainement facilitée par la localisation des deux valences des lanthanides sur des sites différenciés.

#### (2) $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ : Un exemple de valence mixte

La maille orthorhombique a pour paramètres:

$$a = 4.100 \text{ \AA}, \quad b = 15.621 \text{ \AA}, \quad c = 11.507 \text{ \AA}.$$

Le groupe spatial est  $Pmcb$ . La maille contient deux masses formulaires. Il existe en réalité une surstructure, conduisant à doubler le paramètre  $a$ ; mais les réflexions de surstructure sont trop faibles pour pouvoir être mesurées et être utilisables dans un affinement.

La sous-structure a été résolue avec un facteur  $R = 0.074$  pour 1086 réflexions indépendantes (11) (Fig. 4).

Les atomes d'étain se trouvent à l'intérieur d'octaèdres de soufre, mais en position décentrée de telle sorte que leur environnement soit en réalité tétracoordiné. Pour  $\text{Sn}(1)$ , les quatre distances  $\text{Sn-S}$  sont relativement homogènes, et ont pour valeur moyenne  $2.41 \text{ \AA}$ . Pour  $\text{Sn}(2)$ , deux liaisons  $\text{Sn-S}$  sont courtes ( $2.32 \text{ \AA}$ ;  $2.35 \text{ \AA}$ ) et les deux autres très longues ( $2.74 \text{ \AA}$ ): leur moyenne est finalement supérieure à la

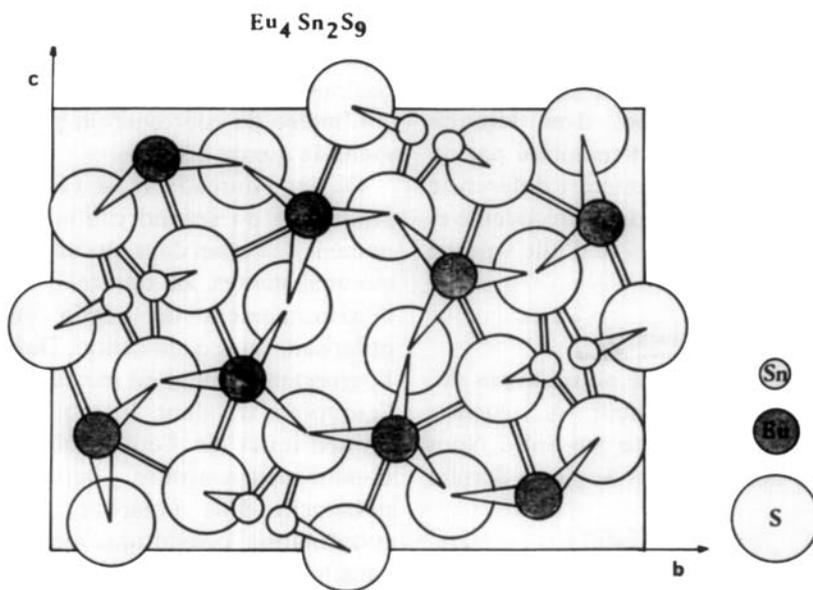


FIG. 4. Projection de la structure de  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  sur le plan  $0y, 0z$ .

valeur calculée pour un environnement tétraédrique. Pour chacun de ces atomes, les distances Sn-S avec les deux autres sommets de l'octaédre sont très grandes (3.49 et 3.01 Å respectivement) et ne peuvent évidemment correspondre à des liaisons. Mais la réalisation d'un environnement tétracoordiné à partir d'octaédres doit expliquer ces anomalies.

Les sites des atomes Sn(1) et Sn(2) sont à très courte distance l'un de l'autre (1.02 Å). Parallèlement, les taux d'occupation des sites, déterminés au cours de la résolution structurale, sont exactement égaux à 0.5 pour les deux sites. Il en résulte que les sites de l'étain ne sont occupés qu'une fois sur deux, en moyenne, de telle sorte que les deux sites voisins ne soient pas simultanément remplis. La surstructure observée doit correspondre à l'existence d'un ordre dans la répartition des atomes d'étain sur leurs sites.

Les deux atomes d'euporium ont des environnements tout à fait identiques: même forme de prisme triangulaire dicapé, même distance moyenne Eu-S égale à 3.07 Å.

Or pour équilibrer les charges à l'intérieur du réseau, il est nécessaire que l'euporium ait une charge moyenne de 2.5, et que l'état trivalent et l'état divalent apparaissent à égalité. Puisque les deux sites sont identiques, il nous faut admettre soit un désordre de répartition des ions  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ , soit plus probablement une valence mixte.

Un semblable phénomène est observé dans  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  où la valence moyenne de l'euporium est de 2.67. Un seul site existe pour l'euporium, il est octocoordiné, avec deux séries de distances interatomiques; quatre de 2.850 Å et quatre de 3.058 Å [Palazzi et Jaulmes, (13)]. Il s'agit d'un environnement très particulier, qui n'a pas son équivalent dans le composé étudié ici, et il est donc difficile de comparer les valeurs des distances interatomiques entre elles.

On notera cependant la valeur relativement grande de la distance moyenne Eu-S des environnements de l'euporium dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ ; elle correspond à de l'euporium divalent; on pourrait rendre compte de cette observation s'il était possible de préciser la

nature exacte de l'état électronique de l'euporium.

Nous n'avons pas réussi à préparer des composés de substitution, dans lesquels l'euporium trivalent serait remplacé par un lanthanide trivalent. Ce caractère différencie nettement cette structure de la précédente et donne du poids à l'hypothèse d'une valence mixte.

### (c) Dérivés de l'euporium III

Ce composé est, comme nous l'avons dit, encore inconnu. S'il existait, sa structure serait identique à celle de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ . Nous rappellerons donc la structure de ce dernier composé.

#### (1) $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$

La maille est orthorhombique, de paramètres:

$$a = 11.28 \text{ \AA}, \quad b = 7.77 \text{ \AA}, \quad c = 3.895 \text{ \AA}.$$

Le groupe spatial est  $Pbam$ . La maille contient deux masses formulaires.

Les atomes d'étain sont au centre d'octaèdres de soufre réguliers, avec six liaisons sensiblement égales: quatre de 2.573 Å et deux de 2.572 Å.

L'atome de samarium trivalent est dans un environnement huit-prismatique (prisme d'icosaèdre), avec une distance interatomique moyenne de 2.92 Å, analogue à celle observée dans  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  (2.94 Å).

## Cristallographie

### (a) Cas de l'étain (Tableau I)

Bien que dans tous ces composés, l'étain soit à la valence IV, on note une grande variété d'environnements, en relation avec la valence de l'euporium:  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , tétraèdres indépendants avec tendance à l'augmentation de la coordinence;  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  ou  $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , octaèdres et pyramides à base triangulaire;  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  ou  $\text{Eu}_2^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Sn}_2\text{S}_9$ , tétraèdres indépendants

avec tendance à l'augmentation de la coordinence; " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ ", octaèdres formant des chaînes.

L'indice de coordination passe parallèlement de quatre à six.

Olivier-Fourcade *et al* (12) ont montré l'influence du second cation sur l'environnement de l'étain dans un certain nombre de sulfures mixtes, et ont relié la nature de l'environnement de l'étain au caractère polarisant du second cation. Dans notre cas, l'euporium divalent est moins polarisant que l'euporium trivalent. Il stabilise les liaisons tétraédriques de l'étain, où la covalence domine. Au contraire, l'euporium trivalent nettement plus polarisant, provoque la coordination octaédrique de l'étain, où le caractère ionique de la liaison Sn-S est plus marqué.

Les deux composés à valence intermédiaire ont des comportements très différents l'un de l'autre. Les atomes d'euporium ayant à la fois les deux valences deux et trois, on devrait s'attendre à rencontrer pour l'étain des coordinations intermédiaires, entre quatre et six. C'est ce qui se manifeste dans les deux cas, puisque on y trouve, soit la coordinence cinq pour l'un des atomes d'étain de  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , soit des tétraèdres avec l'amorce d'une cinquième liaison dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ . Cependant la comparaison de  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  et  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$  conduit à des environnements inverses par rapport à ce que l'on pourrait prévoir d'après les proportions relatives de Eu II et Eu III; la coordinence moyenne dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  devrait en effet être supérieure à celle de  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ . Il est possible que l'état très particulier de l'euporium dans  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  soit responsable de cette anomalie.

### (b) Cas de l'euporium (Tableau II)

Dans ces composés, l'euporium a les environnements caractéristiques observés, d'une part pour la divalence dans les dérivés du strontium, d'autre part pour la trivalence avec les lanthanides intermédiaires.

TABLEAU I  
ENVIRONNEMENTS DE L'ÉTAIN TÉTRAVALENT<sup>a</sup>

	Tétraèdres		Bipyramide à base triangulaire		Octaèdres	
Eu <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	2.376 2.448 2.467 × 2 (2.971)					
Sn-S moyenne	2.44					
	Sn(1)	Sn(2)				
Eu <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	2.372 × 2 2.428 2.461 (3.494 × 2)	2.323 2.349 2.739 × 2 (3.011 × 2)				
Sn-S moyenne	2.41	2.54				
			Sn(3)	Sn(1)	Sn(2)	
Eu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>12</sub>			2.407 2.520 2.540 2.457 × 2	2.510 2.512 2.575 × 2 2.628 × 2	2.476 2.546 2.590 × 2 2.613 × 2	
Sn-S moyenne			2.48	2.57	2.57	
Sm <sub>2</sub> SnS <sub>5</sub>					2.572 × 2 2.573 × 4	
Sn-S moyenne					2.57	

<sup>a</sup> Valeurs des distances interatomiques Sn-S, en Å. Entre parenthèses: distances longues, ne pouvant correspondre à une liaison.

Dans les deux valences, l'environnement habituel est celui du prisme à base triangulaire, avec deux liaisons équatoriales supplémentaires (prisme dicapé). Cependant l'un des atomes de soufre du plan équatorial peut parfois s'éloigner suffisamment pour que la liaison correspondante avec l'europlum n'intervienne plus. On a alors un prisme monocapé. Suivant la valence de l'europlum, les distances interatomiques Eu-S moyennes changent: 2.94 Å pour Eu III, 3.06 Å pour Eu II.

A la divalence, on observe un autre environnement octacoordiné: le prisme à base carrée.

A la trivalence, se manifeste aussi un environnement propre aux terres rares intermédiaires, que nous appelons 7-octaédrique, et qui peut être regardé comme provenant d'un octaèdre par dédoublement d'un sommet. Dans ce cas, on observe toujours que les deux atomes de soufre du sommet dédoublé sont à très courte distance l'un de l'autre: dans Eu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>12</sub> où ce polyèdre est observé, les deux atomes de soufre sont à 3.33 Å l'un de l'autre, alors que les valeurs habituelles sont de 3.60 à 3.75 Å. Notons que ce polyèdre pourrait être regardé comme un prisme à base triangulaire comportant une septième liaison

TABLEAU II  
ENVIRONNEMENTS DE L'EUROPIUM DI ET TRIVALENT<sup>a</sup>

	Prisme à base triangulaire mono ou dicapé <sup>b</sup>			Prisme à base carrée (Eu II)	Polyèdre 7-octaédrique (Eu III)
	Eu II	Eu III	Valence mixte		
Eu <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	2.982			3.159 × 4	3.196 × 4
	3.019				
	3.071				
	3.148				
	3.303				
Eu-S moyenne	3.08			3.18	
Eu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	Eu(1)	Eu(2)	Eu(4)	Eu(3)	Eu(5)
	3.095	2.983	3.051	2.870	2.823
	3.060	3.166	3.039	2.879	2.809
	3.049	3.050	2.983	2.878	2.816
	2.945	2.979	2.999	3.065	2.811 × 2
	3.108	3.056	(3.413)	3.19	2.836 × 2
Eu-S moyenne	3.06	3.05	3.06	2.94	2.82
Eu <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>9</sub>				Eu(1)	Eu(2)
				2.992	3.049
				3.023	3.052
				3.087	3.078
				3.080	3.084
				3.254	3.117
Eu-S moyenne				3.07	3.07

<sup>a</sup> Valeurs des distances interatomiques Eu-S, en Å. Entre parenthèses: distances longues ne pouvant correspondre à une liaison.

<sup>b</sup> Dans chaque colonne les 3 premières distances correspondent aux liaisons avec le sommet du prisme, les 2 autres aux liaisons équatoriales.

équatoriale, si précisément les deux atomes de soufre ci-dessus, qui constitueraient alors l'une des arêtes du prisme, se trouvaient à une distance normale l'un de l'autre.

Les deux structures, dans lesquelles interviennent simultanément les deux valences de l'euprium présentent un grand intérêt; dans l'une, Eu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>12</sub>, les deux valences sont localisées de façon distincte dans le réseau; dans l'autre, Eu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>9</sub>, les sites de l'euprium sont indentiques, et nous devons admettre l'existence d'une valence mixte.

(c) Comparaison des arrangements structuraux

La structure de Eu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>12</sub> présente d'étroites relations avec celles de "Eu<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>" et de Eu<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, les deux composés qui l'encadrent dans le diagramme ternaire. Ces analogies sont plus aisément vues à partir des polyèdres de coordination de l'étain. On pourrait en effet regarder Eu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>12</sub> comme étant formés (Fig. 5):

(1) d'octaèdres (SnS<sub>6</sub>) empruntés à "Eu<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>", mais groupés entre eux de façon

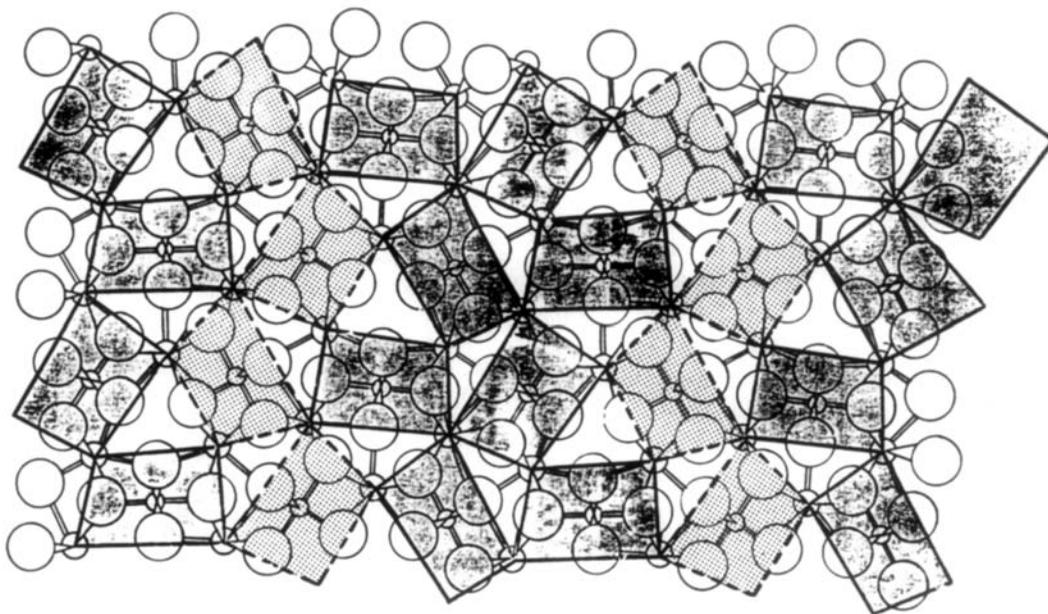


FIG. 5. Représentation des polyèdres d'environnement de l'étain dans la structure de  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , projetée sur le plan  $Oy, Oz$ . On a représenté quatre mailles côte à côte. En gris, les polyèdres identiques à ceux de " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ ", en ponctué, les polyèdres dérivés de ceux de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ .

différente pour former un feuillet perpendiculaire à  $Oz$ .

(2) de bipyramides à base triangulaire ( $\text{SnS}_5$ ). Celles-ci dérivent étroitement des tétraèdres ( $\text{SnS}_4$ ) de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ , pour lesquels une cinquième distance interatomique Sn-S, trop longue dans ce cas, prend ici une longueur normale. Les deux bipyramides sont situées dans le feuillet médian de la maille, et sont disposées l'une par rapport à l'autre, comme le sont les tétraèdres de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ .

On notera que les valences de l'euporium ne sont pas conservées dans ces deux sortes de feuillets. Il n'apparaît pas de raisons, en particulier relativement aux seconds voisins, à la localisation d'une valence définie sur l'un des sites de l'euporium. Il faut en effet se rappeler que les deux valences de cet élément ont les mêmes formes d'environnement, mais se distinguent uniquement par la longueur des distances interatomiques; en conséquence, il suffit de petits changements

dans les distances réticulaires pour que le même site soit occupé par Eu II ou par Eu III.

La structure de  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$  présente par contre une originalité propre, et il n'est pas possible de la rattacher à celles des composés qui l'encadrent " $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ " et  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$ . Cette originalité est sans doute en rapport avec la présence de l'euporium dans un état de valence mixte.

### Conclusion

Dans les combinaisons ternaires Eu-Sn-S, l'étain conserve toujours la valence quatre. Au contraire, l'euporium manifeste des comportements variés de ce point de vue. Il peut rester entièrement à l'état divalent, et les liaisons qu'il forme dans le cristal sont caractéristiques de cette valence (cas de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ ). Il peut aussi se partager entre des sites où il présente alternativement la valence II et la valence III; les distances

interatomiques permettent de les différencier sans ambiguïté (cas de  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ). Il peut également présenter des mélanges de valence sur les mêmes sites, et l'hypothèse d'une valence mixte permet de rendre compte de l'équilibre des charges et de l'arrangement structural (cas de  $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ ). Enfin, dans des conditions de préparation que nous cherchons à créer, il doit exister sous forme exclusivement trivalente, et son comportement cristallographique sera alors identique à celui des terres rares voisines (cas du composé hypothétique  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ ).

### References

1. M. GUITTARD, M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, ET C. LAVENANT, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1073 (1976).
2. H. H. DAVES, I. BRANSKY, ET N. M. TALLAN, *J. Less Common Metals* **22**, 193 (1970).
3. S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 2282 (1974).
4. S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL, à paraître.
5. M. GUITTARD, C. LAVENANT, ET M. PALAZZI, *C.R. Acad. Sci. Paris* **278C**, 239 (1978).
6. S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1191 (1977).
7. J. C. JUMAS, M. RIBES, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **273**, 1356 (1971).
8. G. ROCKTÄSCHEL, W. RITTER, ET A. WEISS, *Z. Naturforsch. B* **19**, 958 (1964).
9. K. SUSAN ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
10. S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3898 (1977).
11. S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
12. J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **23**, 155 (1978).
13. M. PALAZZI ET S. JAULMES, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1153 (1978).