

Effet Mössbauer de ^{119}Sn dans les systèmes $\text{SnS}-\text{BaS}$ et $\text{SnS}-\text{Ti}_2\text{S}$

J. C. JUMAS, S. DEL BUCCHIA, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN

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

Received May 15, 1981; in revised form September 21, 1981

Tin-119 Mössbauer spectra have been recorded at liquid nitrogen and room temperatures for ternary sulfides isolated from the systems $\text{SnS}-\text{BaS}$ and $\text{SnS}-\text{Ti}_2\text{S}$. The chemical isomer shifts observed (2.8–3.4 mm/sec relative to BaSnO_3 at 293 K) are characteristic of divalent tin compounds. The data are consistent with the known structures of these compounds and are discussed with regard to the stereochemical activity of the tin(II) lone pair of electrons. For $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{S}_3$ and $\text{Ti}_4\text{Sn}_3\text{S}_5$, the Mössbauer parameters are interpreted in terms of direct population of conduction bands by nonbonding electron pairs.

Introduction

L'isotope ^{119}Sn est particulièrement favorable aux études de l'effet Mössbauer et de nombreux travaux lui ont été consacrés. Le déplacement chimique δ mesurant la densité de charges en électrons s au niveau du noyau et l'éclatement quadrupolaire Δ , le gradient de champ électrique, apportent de précieuses informations sur la structure électronique et donc sur la nature des liaisons présentes (1, 2).

Ainsi les résultats qui concernent les composés organométalliques ou les complexes de coordination de l'étain sont très nombreux (3, 4).

Dans la série des sulfures ce sont les composés de l'étain IV qui ont surtout été étudiés. Outre le disulfure d'étain SnS_2 (5–7) et quelques espèces minérales naturelles comme la stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (8, 9), les thioannates alcalins et alcalinoterreux ont été caractérisés (10, 11). Il en est de même pour plusieurs phases ternaires $M_3\text{SnS}_6$

($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) ou quaternaires comme $\text{PbSnS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1$), $\text{Cu}_2\text{SnS}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-3$), $M_2M'\text{SnS}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}; M' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), $M\text{CrSnS}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) (12), $MM'_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{S}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}; M' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) (13).

L'étain IV admettant le plus généralement des environnements simples (tétraèdres ou octaèdres) l'interprétation des données Mössbauer en est facilitée. En accord avec les structures cristallines connues les déplacements chimiques augmentent lorsque l'indice de coordination de l'étain diminue. Cette évolution qui s'accompagne d'une augmentation du caractère covalent de la liaison $\text{Sn}-\text{S}$ est particulièrement nette dans la série des thioannates de sodium (11).

Au contraire l'étain II caractérisé par sa paire électronique non liée admet des environnements irréguliers, particulièrement distordus, mettant en évidence des longueurs de liaisons $\text{Sn}-\text{S}$ variées. L'interprétation des données Mössbauer est

alors moins bien développée et dans la série des composés sulfurés seuls les sulfures SnS et Sn₂S₃ ont été étudiés par cette technique (6–14).

Nous présentons ici les résultats de l'étude Mössbauer des phases isolées dans les systèmes SnS–BaS et SnS–Tl₂S.

Partie Expérimentale

Les monosulfures d'étain et de thallium sont préparés en tubes de silice scellés sous vide (10⁻³ Torr) par union directe des éléments très purs (3N). Les températures de traitement sont respectivement de 800 et 450°C. Le monosulfure de baryum est obtenu selon le procédé décrit dans la littérature (15). Les différentes phases étudiées ont alors été préparées par réaction dans l'état solide en tubes scellés, puis caractérisées par analyses chimique, thermique et cristallographique (16–19).

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ELSCINT A.M.E. 40 dont le vibreur à accélération constante utilisé en mode triangulaire est couplé avec un analyseur multicanaux PROMEDA. La source de rayons γ , d'activité nominale 10 mCi, est constituée par l'isotope ^{119m}Sn dans une matrice de

TABLEAU I

DONNÉES MÖSSBAUER RELATIVES AU MONOSULFURE D'ÉTAIN SnS ET AUX PHASES DU SYSTÈME SnS–BaS

Phase	δ^a (mm/sec)	Δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	χ^2	T (°K)
BaSnS ₂	2,889(6)	1,379(6)	1,28(1)	1,94	78
	2,84(1)	1,38(1)	0,98(1)	1,44	293
BaSn ₂ S ₃ α	3,112(5)	1,409(5)	1,331(7)	1,38	78
	3,06(1)	1,36(1)	1,07(1)	1,18	293
BaSn ₂ S ₃ β	3,153(5)	1,414(5)	1,305(7)	1,50	78
	3,10(1)	1,38(1)	1,05(1)	1,12	293
SnS	3,31(1)	0,87(1)	1,26(2)	1,41	78
	3,29(1)	0,87(1)	0,98(1)	1,03	293

Note. Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

^a Relatif à BaSnO₃ à 293 K.

TABLEAU II

DONNÉES MÖSSBAUER RELATIVES AUX PHASES DU SYSTÈME SnS–Tl₂S

Phase	δ^a (mm/sec)	Δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	χ^2	T (°K)
Tl ₂ Sn ₂ S ₃	3,10(1)	1,17(1)	1,21(1)	1,15	78
	3,09(1)	0,96(4)	0,94(4)	1,09	293
Tl ₄ SnS ₂	3,02(4)	1,06(4)	1,47(4)	1,08	78
	3,02(3)	1,01(3)	1,18(4)	0,95	150

Note. Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

^a Relatif à BaSnO₃ à 293 K.

BaSnO₃. L'absorbeur, qui peut être refroidi jusqu'à la température de l'azote liquide dans un cryostat à circulation, est préparé sous forme de poudre mélangée avec de la graisse Apiezon. Pour les phases du baryum la concentration en étain est de l'ordre de 15 mg/cm² alors que pour les phases du thallium, et pour minimiser l'absorption du rayonnement γ par ces atomes plus lourds, elle est notablement réduite jusqu'à 6 mg/cm². L'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard d'un absorbeur de fer. L'origine des vitesses a été définie par le spectre de BaSnO₃ à température ambiante. Tous ces spectres ont été analysés en supposant les profils des raies Lorentziens et affinés par moindres carrés. L'affinement est contrôlé à l'aide d'un test χ^2 (2). Les Tableaux I et II rassemblent les divers paramètres qui caractérisent ces spectres.

Discussion des Résultats

Les spectres que nous avons obtenus mettent tous en évidence un doublet quadrupolaire asymétrique plus ou moins bien résolu.

Cette asymétrie dans les intensités des deux pics du doublet qui tend pratiquement à disparaître lorsque la température diminue résulte probablement de la combinaison de plusieurs effets: orientations préférentielles, saturation, anisotropie des

vibrations atomiques selon l'effet Goldanskii-Karyagin (20). Dans les calculs les doublets de résonance ont donc été résolus avec une asymétrie dans les intensités des deux maxima.

Les valeurs des déplacements chimiques (Tableaux I et II) comprises entre 2,8 et 3,4 mm/sec sont caractéristiques de l'étain II (21) et confirment l'existence de liaisons étain-soufre covalo-ioniques. En ce qui concerne le monosulfure d'étain les résultats que nous avons obtenus (Tableau I) sont en bon accord avec ceux de la littérature (6, 14, 22).

Système SnS-BaS

Dans ce système étudié antérieurement par Hervieu *et al.* (23) trois phases ont été mises en évidence: BaSnS_2 , $\text{BaSn}_2\text{S}_3\alpha$ (forme basse température) et $\text{BaSn}_2\text{S}_3\beta$ (forme haute température). Les structures cristallines des phases BaSnS_2 (16) et $\text{BaSn}_2\text{S}_3\alpha$ (17) ont été déterminées. Pour la forme β de BaSn_2S_3 bien qu'aucune étude structurale n'ait été effectuée ses constantes cristallographiques et son diagramme de poudre permettent de supposer une isotypie avec le monosulfure d'étain SnS. Le Tableau III regroupe les données cristallographiques relatives à ces différentes phases. Comme dans la structure de SnS (24) les structures de BaSnS_2 (16) et de $\text{BaSn}_2\text{S}_3\alpha$ (17) mettent en évidence pour

l'étain des environnements octaédriques très déformés dans lesquels existent trois liaisons Sn-S de longueur inférieure à 2,75 Å et trois liaisons Sn-S plus longues comprises entre 3,15 et 3,96 Å. Ces déformations traduisent l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E de l'étain II dont l'influence se manifeste selon une direction voisine de la position en chapeau de la face triangulaire formée par les trois atomes de soufre les plus éloignés. De tels environnements de type AX_6E (octaèdre monocapé) sont caractéristiques d'éléments porteurs de paires électroniques non liées et sont rencontrés également pour l'antimoine III ou le tellure IV (25, 26). La Fig. 1 en donne une représentation dans le cas de SnS et le Tableau IV rappelle les différentes longueurs des liaisons Sn-S dans ces trois structures.

Les spectres Mössbauer de ces quatre phases présentent tous un doublet quadrupolaire asymétrique de résonance. L'affinement des divers paramètres a alors été effectué dans l'hypothèse d'un seul site pour l'étain en accord avec les résultats structuraux concernant SnS et BaSnS_2 . Pour $\text{BaSn}_2\text{S}_3\alpha$, bien que la structure mette en évidence quatre sites cristallographiquement distincts pour l'étain, leurs ressemblances (Tableau IV) nous ont conduit à effectuer le calcul avec un seul doublet quadrupolaire. La largeur de raie à mi-hau-

TABLEAU III
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES DU SYSTÈME SnS-BaS

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe d'espace	Z	Réf.
BaSnS_2	6,0848(3)	12,1396(8)	6,2356(2)	97,058(4)	$P2_1/c$	4	(16)
$\text{BaSn}_2\text{S}_3\alpha$	6,139(4)	13,493(9)	12,235(8)	108,49(4)	$P2_1/m$	6	(17)
$\text{BaSn}_2\text{S}_3\beta$	11,487(8)	4,088(4)	4,410(4)		$Pnma$, $Pn2_1a$	4/3 ^a	
SnS	11,180(6)	3,982(2)	4,329(3)		$Pnma$	4	(24)

Note. Ecarts-types entre parenthèses.

^a En se basant sur une isotypie probable avec SnS cette composition peut également s'écrire $\text{Ba}_{0,33}\text{Sn}_{1,67}\text{S}$ et conduit à un nombre de motifs par maille $Z = 4$.

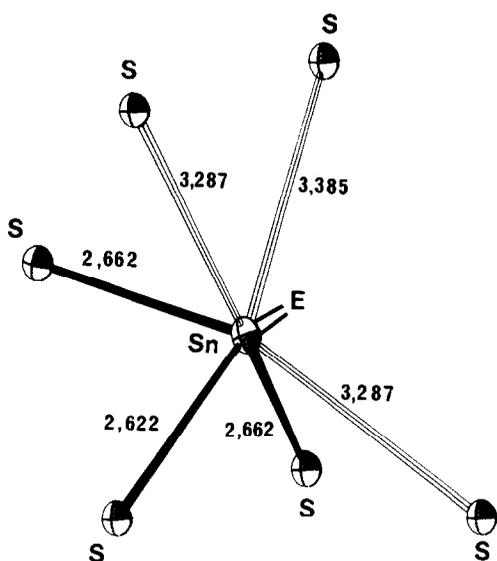


FIG. 1. Environnement de l'étain de type AX_6E mis en évidence dans la structure de SnS.

teur de 1,33 mm/sec (comparée à la valeur de 1,31 mm/sec observée pour $BaSnO_3$) est en accord avec cette démarche et met en

évidence les limites de cette technique pour différencier des environnements aussi proches.

Les valeurs du déplacement chimique δ (Tableau I) sont peu sensibles aux variations de température. On remarque cependant que ces δ ont des valeurs légèrement inférieures à température ambiante qu'à 78 K. Les éclatements quadrupolaires peu affectés par la température traduisent la distorsion de ces environnements.

Les variations dans les valeurs de δ pour ces différents composés où l'étain présente des environnements voisins peuvent être reliées étroitement avec la nature des liaisons Sn–S impliquées et l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain II. La Fig. 2 rend compte de ces variations en fonction du rapport d_c/d_l où d_c et d_l représentent respectivement la moyenne des trois liaisons Sn–S les plus courtes et des trois autres liaisons plus longues de chaque groupement AX_6E . Ce rapport constitue une approche de mesure

TABLEAU IV
LONGUEURS DES LIAISONS Sn–S (Å) DANS LES ENVIRONNEMENTS 3.3.E

	BaSnS ₂ (16)		BaSn ₂ S ₃ α (17)			SnS (24)
	2,517(6)	2,557(6)	2,545(7)	2,589(9)	2,438(10)	2,622(3)
	2,581(6)	2,568(7)	2,589(7)	2,635(7)	2,711(7)	2,662(2)
	2,613(6)	2,754(8)	2,681(7)	2,635(7)	2,711(7)	2,662(2)
	3,586(6)	3,153(7)	3,347(6)	3,365(7)	3,269(7)	3,287(2)
	3,680(6)	3,684(7)	3,457(6)	3,365(7)	3,269(7)	3,287(2)
	3,785(6)	3,834(7)	3,792(7)	3,595(10)	3,961(10)	3,385(3)
Moyenne des liaisons courtes (d_c)	2,57		2,62			2,65
Moyenne des liaisons longues (d_l)	3,69		3,51			3,32
$\frac{d_c}{d_l}$	0,696		0,746			0,798

Note. Ecart-types entre parenthèses.

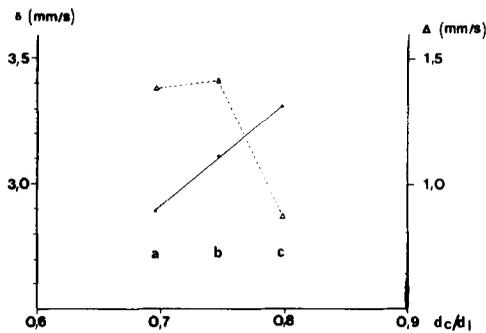


FIG. 2. Evolution des déplacements chimiques (δ) et éclatements quadrupolaires (Δ) dans des environnements de type AX_6E rencontrés dans les structures de $BaSnS_2$ (a), $BaSn_2S_3\alpha$ (b), et SnS (c).

de l'activité stéréochimique de E qui devient nulle lorsqu'il atteint la valeur limite de 1. La perte d'activité stéréochimique de la paire électronique non liée se manifeste par une augmentation de la densité en électrons s et donc par une augmentation de δ (Fig. 2). Simultanément l'éclatement quadrupolaire Δ voisin pour $BaSnS_2$ et $BaSn_2S_3\alpha$ diminue nettement pour SnS .

Dans le cas de $BaSn_2S_3\beta$ dont la structure n'est pas connue, les paramètres Mössbauer qui sont comparables permettent de prévoir pour l'étain un seul site conduisant à un environnement semblable de type AX_6E . Ce résultat confirme l'hypothèse d'isotypie avec SnS déjà envisagée dans l'étude cristallographique (Tableau III). Dans cette hypothèse et compte tenu du nombre de motifs par maille Ba et Sn occuperaient le même site que Sn dans la structure de SnS .

Système $SnS-Tl_2S$

Dans ce système deux phases ont été mises en évidence de formules $Tl_2Sn_2S_3$ et Tl_4SnS_3 (27) et leurs structures cristallines déterminées (18, 19). $Tl_2Sn_2S_3$ présente une structure de type NaCl lacunaire déformée. Elle est construite sur un arrangement cubique compact des atomes lourds (Tl et Sn)

dans lequel les sites octaédriques sont partiellement occupés par les atomes de soufre. Les environnements des atomes de thallium et d'étain qui jouent ici le même rôle sont très comparables. Pour l'étain il est constitué par cinq atomes de soufre (Fig. 3a). Les 4 plus proches forment une bipyramide à base triangulaire où la

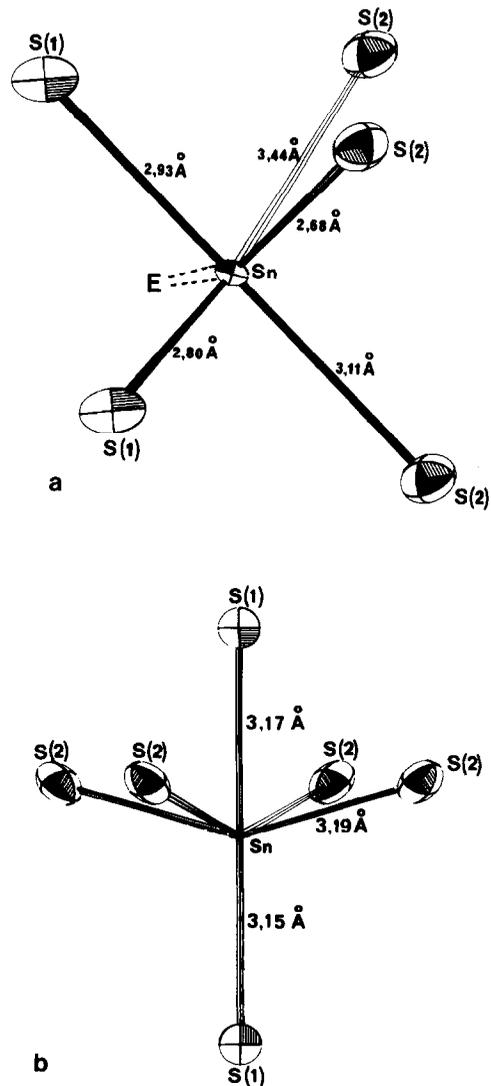


FIG. 3. Environnements de l'étain par les atomes de soufre rencontrés dans les structures de $Tl_2Sn_2S_3$ (a) et Tl_4SnS_3 (b).

troisième direction du plan équatorial est inoccupée et selon laquelle se manifeste l'influence de sa paire électronique non liée *E*. Cet environnement, compte tenu du cinquième atome de soufre plus éloigné, est intermédiaire entre la bipyramide triangulaire AX_4E et la pyramide à base carrée AX_5E (Fig. 3a).

Tl₄SnS₃ présente une structure en feuillets dans lesquels les interactions les plus fortes sont constituées par des liaisons Tl–S. Les atomes d'étain admettent alors un environnement octaédrique dans lequel les distances étain-soufre ont des valeurs particulièrement élevées et homogènes. La nature de cet environnement permet de penser à une diminution notable de l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée (Fig. 3b).

Paradoxalement l'allongement des longueurs de liaisons présentes dans ces deux environnements ne se traduit pas par des valeurs de δ plus élevées (Tableau II). Les valeurs observées 3,10 mm/sec pour Tl₂Sn₂S₃ et 3,02 mm/sec pour Tl₄SnS₃ indiquent une densité en électrons *s* comparable à celle mesurée pour BaSn₂S₃ α , phase dans laquelle les liaisons Sn–S sont nettement plus courtes. L'interprétation de ces valeurs ne peut donc être effectuée uniquement en tenant compte d'une diminution de densité en électrons *s* par formation de liaisons chimiques covalo-ioniques. Donaldson, Grimsey et Clark (28) ont observé le même phénomène pour des phases d'éléments porteurs de paires électroniques non liées (Sn^{II}, Sb^{III}) comme par exemple CsSnBr₃, (C₆H₅NH)₆Sb₄Br₂₄. Ils l'expliquent par la possibilité d'une population directe des bandes de conduction, formées par recouvrement d'orbitales *d* du Br par les électrons non liés des éléments Sn^{II}, Sb^{III}. La même interprétation nous semble devoir être apportée pour ces phases sulfurées d'étain et de thallium et notamment dans le cas de Tl₄SnS₃ qui présente le déplacement chimique le plus bas.

Conclusion

Les déplacements chimiques mesurés dont les valeurs varient de 2,84 à 3,31 mm/sec sont caractéristiques de l'étain au degré d'oxydation II.

Les corrélations entre les différents paramètres Mössbauer (déplacement chimique δ , éclatement quadrupolaire Δ) et les structures cristallines déterminées par diffraction X sur monocristal ont été établies en tenant compte de l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain II.

Dans le cas des phases isolées dans le système SnS–BaS les valeurs de δ peuvent être interprétées uniquement à partir du concept d'existence de liaisons Sn–S plus ou moins covalentes. En ce qui concerne les phases existant dans le système SnS–Tl₂S la même interprétation n'est plus suffisante. En effet l'allongement des liaisons Sn–S, en moyenne de 0,2 Å pour Tl₂Sn₂S₃ et 0,5 Å pour Tl₄SnS₃, traduisant un caractère ionique plus marqué de ces liaisons, ne provoque pas une augmentation des valeurs de δ . La densité électronique *s* doit donc être déplacée du noyau par un procédé autre que celui conduisant à la formation de liaisons covalo-ioniques. Ce phénomène déjà observé avec certaines phases d'éléments porteurs de paires électroniques non liées (28) nous a conduit à envisager une délocalisation de ces électrons dans les bandes de conduction.

En relation avec ces résultats l'étude des propriétés électriques de ces diverses phases a été entreprise.

Références

1. M. CORDEY-HAYES, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" (V.I. Goldanskii *et* R. H. Herber, Eds.). Academic Press, New York/London (1968).
2. N. N. GREENWOOD *ET* T. C. GIBB, "Mössbauer Spectroscopy," Chapman & Hall, London (1971).

3. J. D. DONALDSON, *Prog. Inorg. Chem.* **8**, 287 (1967).
4. R. V. PARISH, *Prog. Inorg. Chem.* **15**, 101 (1972).
5. G. M. BARTENEV, A. D. TZYGANOV, S. A. DEMBOVSKII, ET V. I. MIKHAILOV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **7**, 1442 (1971).
6. P. P. SEREGIN, M. SAGATOV, B. T. MELEKH, V. P. KOSTIKOV, ET L. N. VASIL'EV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **9**, 134 (1973).
7. S. ICHIBA, M. KATADA, ET H. NEGITA, *Chem. Lett.* 979 (1974).
8. U. GANIEL, E. HERMON, ET H. SHTRIKMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1633 (1967).
9. N. N. GREENWOOD ET H. J. WHITFIELD, *J. Chem. Soc. A*, 1697 (1968).
10. S. ICHIBA, M. KATADA, ET H. NEGITA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 2249 (1975).
11. R. GREATEX, N. N. GREENWOOD, ET M. RIBES, *J. Chem. Soc. Dalton*, 500 (1976).
12. M. KATADA, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **39**(1), 45 (1975).
13. J. PADIOU, J. C. JUMAS, ET M. RIBES, *Rev. Chim. Minér.* **18**, 39 (1981).
14. V. FANO ET I. ORTALLI, *J. Chem. Phys.* **61**(12), 5017 (1974).
15. M. RIBES ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* **7**, 75 (1970).
16. J. E. IGLESIAS ET H. STEINFINK, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 1480 (1973).
17. S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS, ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2935 (1980).
18. S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* **18**, 224 (1981).
19. S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (soumis à publication).
20. V. I. GOLSDANSKII, G. M. GORODINSKII, G. M. KARYAGIN, S. V. KORYTKO, L. A. KRIZHANSKII, L. M. MAKAROV, E. F. SUZDALEV, I. P. ET V. V. KHRAPOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **147**, 127 (1967).
21. J. K. LESS ET P. A. FLINN, *J. Chem. Phys.* **48**(2), 882 (1968).
22. J. D. DONALDSON, D. R. LAUGHLIN, ET J. SILVER, *J. Chem. Soc. Dalton*, 996 (1977).
23. M. HERVIEU, G. PEREZ, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2189 (1967).
24. S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS, ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr.* (sous presse).
25. R. FOURCADE, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Montpellier (1975).
26. E. PHILIPPOT, *J. Solid. State Chem.* **38**, 26 (1981).
27. A. A. GOTUK, M. BABANLY, ET A. A. KULIEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15**(3), 530 (1979).
28. J. D. DONALDSON, R. M. A. GRIMSEY, ET S. J. CLARK, *J. Phys. Colloq.* C2(40), 389 (1979).