

## Étude structurale des hydroxystannates $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ par diffraction neutronique, absorption infrarouge et résonance magnétique nucléaire

PAR CLAUDINE COHEN-ADDAD,

Laboratoire de Physique générale et de spectrométrie physique, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Grenoble.

**Résumé.** — La structure complète des hydroxystannates cubiques,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ , de groupe d'espace  $Pn3$ , a été déterminée par diffraction neutronique à 4° K (méthode des poudres), et à l'aide du composé deutéré  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ . Les 24 atomes d'hydrogène de la maille forment des liaisons hydrogène à double minima et sont répartis sur deux sites  $24h$  statistiquement occupés avec la même probabilité 1/2, et à 300° K une probabilité non nulle de saut de l'une à l'autre. Les liaisons hydrogène, de longueur 2,75 à 2,9 Å, joignent les différents octaèdres  $\text{MO}_6$  —  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$  ou  $\text{Sn}$  — et forment des quadrilatères presque réguliers centrés sur le site vide  $6d$ , au voisinage de plans perpendiculaires aux trois axes cristallographiques. Les doubles maxima du spectre d'absorption infrarouge sont attribués aux deux liaisons hydrogène différentes. Aucune résolution supplémentaire n'est observée à basse température. Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons observé dans  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  présente une largeur de raie cohérente avec ce modèle ; de plus, une raie fine montre l'existence d'inclusions de molécules d'eau supplémentaires dans le cristal.

**Abstract.** — The complete structure of cubic hydroxystannates,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  and  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ , of space group  $Pn3$ , has been determined by neutron diffraction at 4° K (powder techniques), and with the study of the spectrum of  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ . The 24 hydrogen atoms of the unit cell form two sorts of hydrogen bonds with double well-distributions and are on two sites  $24h$  statistically half occupied with some probability of movement from one position to another at 300° K. The hydrogen bonds, with lengths of 2,75-2,9 Å link different octahedra  $\text{MO}_6$  —  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$  or  $\text{Sn}$  — and form distorted squares around empty sites, near planes perpendicular to the three crystallographic axes. The double maxima of the infrared absorption spectrum are attributed to these two different hydrogen bonds. Any supplementary resolution is not observed at low temperatures. The nuclear magnetic resonance of protons, observed in  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  and  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ , shows a line width in agreement with this model. Moreover, a narrow line shows the existence of inclusions of some supplementary water molecules in the crystals.

### I. — INTRODUCTION.

Des travaux antérieurs ont mis en évidence l'existence d'hydroxydes cubiques de formule  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  où M est un cation divalent :

$\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}.$

*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1968.

(H. Strunz, B. Contag 1960) ; M. Gigilo, H. Novales 1964 ; I. Morgenstern-Badarau *et al.*, 1965.)

Une étude par spectroscopie infrarouge a montré l'existence de liaisons hydrogène, le spectre étant interprété comme celui des vibrations de l'ion  $\text{Sn}(\text{OH})_6$  (V. Lorenzelli *et al.* 1964).

Une étude préliminaire des hydroxydes  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  par diffraction des rayons X et résonance magnétique nucléaire (C. Cohen-Addad, 1967), a confirmé l'appartenance de ces composés au groupe d'espace  $Pn3$  avec la description suivante :

4 Zn ou Ca	en	4 $b$	(0 0 0)
4 Sn	en	4 $c$	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )
24 O	en	24 $h$	( $x$ $y$ $z$ )

avec :

$$x = -0,065, y = 0,065, z = 0,269, a = 8,15 \text{ \AA}$$

pour  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$

$$\text{et } x = -0,07, y = 0,07, z = 0,263, a = 7,80 \text{ \AA}$$

pour  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ .

Les atomes d'oxygène forment des octaèdres autour des cations. L'étude de la raie de résonance magnétique nucléaire des protons a montré que l'existence de liaisons hydrogène sur les arêtes O — O des octaèdres  $\text{SnO}_6$  suggérée par l'étude du spectre infrarouge, entraînerait un écart important à la linéarité de la liaison hydrogène.

Pour préciser ces résultats nous avons entrepris l'étude de la position des atomes d'hydrogène dans ces composés par diffraction neutronique.

## II. — ÉTUDE DE $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ET $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

### Résultats expérimentaux.

Les diagrammes de poudre représentés sur la figure 1 ont été réalisés au Centre d'Études nucléaires de Grenoble pour les composés  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ <sup>(1)</sup>. Les spectres ont été effectués à 4° K pour diminuer l'intensité du fond continu. Cependant, pour les composés hydrogénés, la grande diffusion incohérente des protons est à l'origine d'un important fond continu. Le deutérium ne pré-

sente pas ce phénomène : nous avons réalisé un diagramme de poudre sur  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  obtenu à partir de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  chauffé à 200°C en tube scellé, en présence d'un grand excès d'eau lourde. Le dosage du deutérium a été effectué par spectroscopie infrarouge<sup>(1)</sup>. Nous attribuons le fond continu observé dans le cas de  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  à la présence d'inclusions d'eau lourde dans le cristal, mises en évidence par la résonance magnétique nucléaire.

### Détermination de la structure.

#### Étude préliminaire du spectre de diffraction de $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ .

Une application de la méthode du Simplexe (G. Bassi) a conduit à la solution suivante :

$$24(\text{D}, \text{H}) \text{ en } 24 h, x = -0,076, y = 0,184, \\ z = 0,274.$$

Un affinement de ces paramètres ne conduit pas à une convergence satisfaisante (facteur de véricité de 0,33) avec, cependant, des écarts standard assez faibles, de 0,005 à 0,01. D'autre part dans ce cas l'existence d'une plus courte distance H — H ou D — D de 1 Å le long d'une droite O — O suggère une répartition désordonnée des protons ou des deutons sur deux sites 24  $h$  partiellement occupés. Le site trouvé ci-dessus serait à moitié vide et constituerait une liaison hydrogène à deux minima. La localisation des atomes de deutérium par le calcul des sections de Fourier n'est pas possible avec ces mesures. En effet la valeur prépondérante du facteur de diffusion de l'atome de deutérium, supérieure à celle des autres atomes ( $0,65 \cdot 10^{-12}$  cm) ne permet pas une détermination correcte des signes des facteurs de structure par la seule contribution des atomes connus. Le facteur de diffusion du proton étant plus faible ( $-0,378 \cdot 10^{-12}$  cm), nous avons poursuivi cette recherche par l'étude des spectres de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ .

#### Étude des spectres de diffraction de $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ .

Des sections de Fourier par les plans  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{4}$  ont été calculées pour  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  à l'aide des facteurs de structure observés, les signes et les amplitudes étant déterminés à l'aide de la structure partiellement con-

(1) Nous remercions M. Roult, du laboratoire de Diffraction neutronique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, d'avoir accepté la réalisation de ces spectres de diffraction dans son laboratoire, et M. Ceccaldi, du laboratoire des Isotopes stables du Centre d'Études nucléaires de Saclay d'avoir bien voulu nous accepter dans son laboratoire pour effectuer le dosage de  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ .

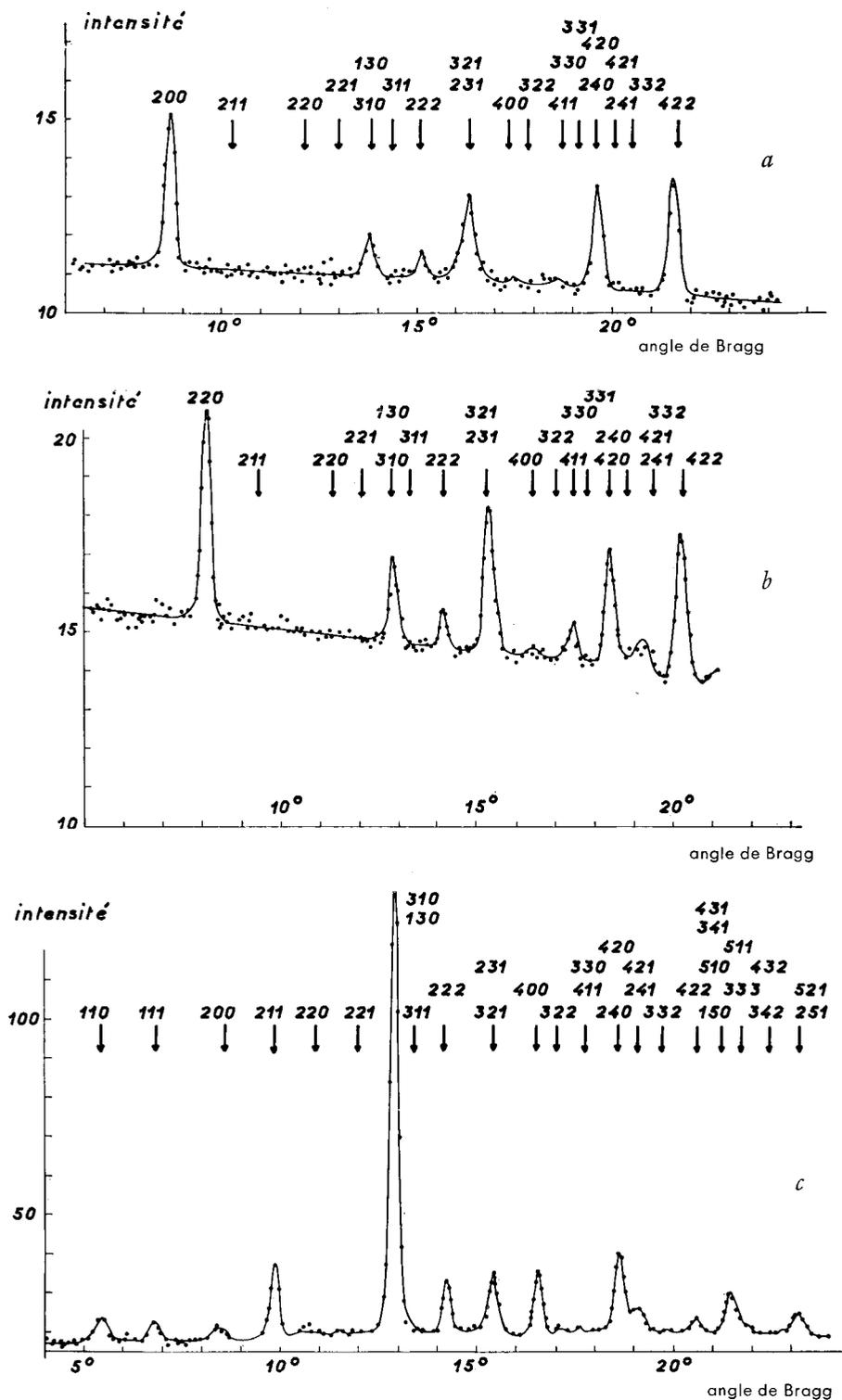


FIG. 1. — Spectres de diffraction neutronique de  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  (a),  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  (b) et  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  (c) à 4° K.

nue par la diffraction des rayons X. La figure 2 représente une section par le plan  $z = 1/4$  pour  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ .

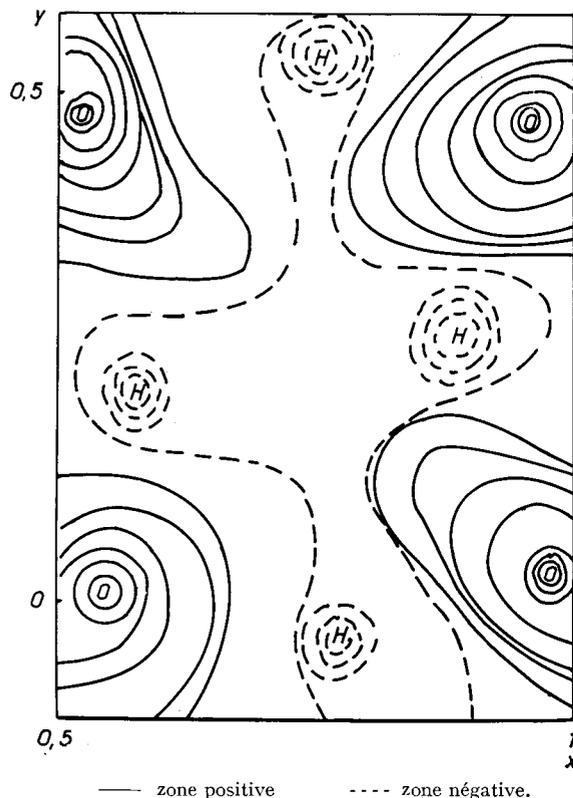
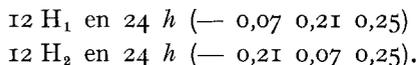


FIG. 2. — Détermination de la structure de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  par la diffraction neutronique : section de Fourier par le plan  $z = 0,25$ .

Des pics fortement négatifs observés au milieu de droites O — O au voisinage de positions décrites dans les sites  $12f$  ( $x, 1/4, 1/4$  avec  $x = 0$ ) et  $12g$  ( $x, 3/4, 1/4$  avec  $x = 0$ ) sont attribués à deux protons répartis statistiquement de part et d'autre de ces positions. Le site  $12f$  correspond au milieu de la droite O — O considérée au paragraphe ci-dessus ; cela confirme l'hypothèse de structure trouvée par la méthode du Simplexe. Un bon accord entre les intensités calculées et observées (en valeurs relatives) des raies de diffraction a été obtenu pour les trois composés à l'aide des paramètres suivants :



$$\text{Le facteur de véracité } R = \frac{\sum_{hkl} |\rho F_{obs}^2 - \rho F_{calc}^2|}{\sum_{hkl} \rho F_{obs}^2}$$

vaut respectivement 0,15, 0,17 et 0,23 pour  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ .

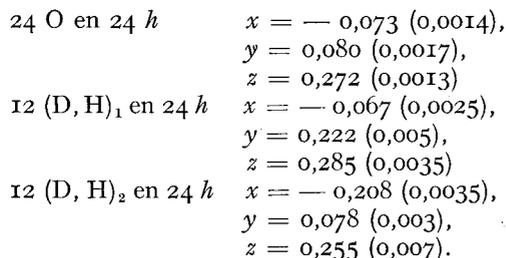
#### *Étude de la densité atomique le long des deux liaisons hydrogène.*

Afin de vérifier le modèle ci-dessus, nous avons calculé, pour chacun des trois composés, la densité atomique le long des deux liaisons hydrogène, à l'aide des facteurs de structure observés ; leurs signes et leurs amplitudes ont été déterminés à l'aide des structures partiellement connues, sans les protons. De plus, dans le cas de  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ , un calcul a été effectué avec les signes obtenus dans l'hypothèse de structure ci-dessus (ce qui modifie le tiers des signes). Les résultats obtenus pour les stannates de calcium sont représentés sur la figure 3.

L'observation de minima fortement négatifs assez étalés dans le cas *a* et d'un méplat positif dans le cas *b* confirme la présence d'atomes d'hydrogène ou de deutérium le long des deux droites O — O considérées. Dans le cas *c* — signes partiellement incorrects pour le composé deutéré — les atomes de deutérium sont « effacés ». L'importance de la détermination correcte des phases dans ce calcul, illustre des résultats antérieurs (G. N. Ramachandran, 1964).

#### *Affinement de la structure.*

Nous avons tenté de préciser les paramètres de positions atomiques en réalisant, pour le composé  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ , un affinement par la méthode des moindres carrés avec matrice complète. Un facteur de véracité de 0,09 a été obtenu avec les valeurs suivantes :



Les chiffres entre parenthèses représentent les écarts standard obtenus.

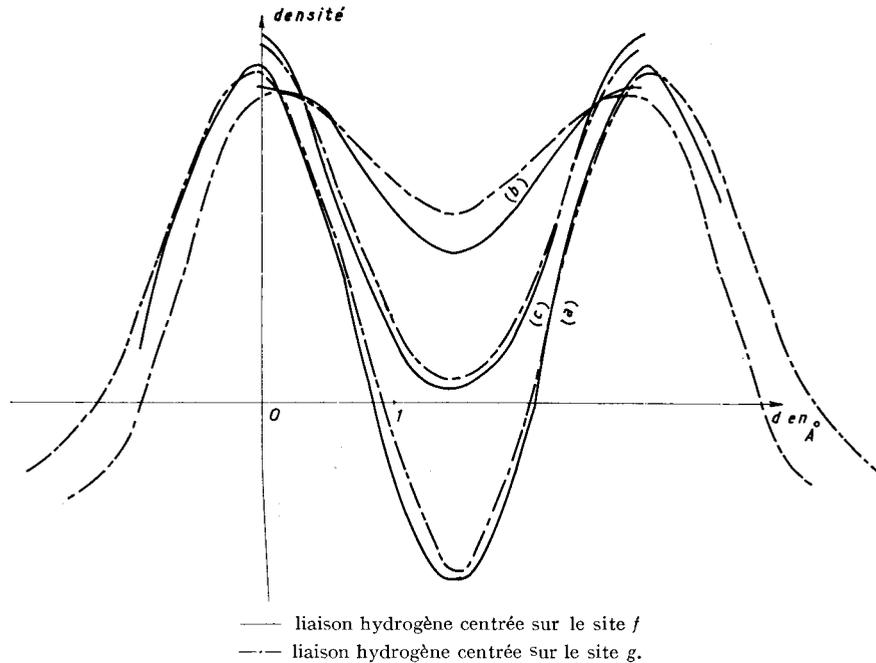


FIG. 3. — Densité atomique le long des liaisons hydrogène.

Courbe (a) :  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ .  
 Courbe (b) :  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  : signes des facteurs de structure de la structure complète.

Courbe (c) :  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  : signes des facteurs de la structure partiellement connue (Ca + Sn + O).

De faibles coefficients de corrélation, observés entre les paramètres  $x$  de O et  $(\text{D}, \text{H})_1$  et  $y$  de O et  $(\text{D}, \text{H})_2$  rendent compte du grand nombre de paramètres affinés avec 22 observations indépendantes (33 au total). Nous avons vérifié de plus que, au cours d'un affinement, les facteurs de Debye relatifs aux atomes de deutérium et d'hydrogène, fixés pour l'ensemble à  $0,5 \text{ \AA}^2$ , évoluent peu. Les intensités calculées et observées (en valeur relative, normalisées sur les intensités calculées) sont indiquées dans le tableau I.

Les paramètres de l'atome d'oxygène diffèrent de ceux obtenus pour  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  (C. Cohen-Addad, 1967). Cependant un affinement effectué à partir des intensités des raies de diffraction des rayons X a conduit, pour  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  aux valeurs :

$$\begin{aligned} \text{O en } 24 h \quad x &= -0,072 (0,0025), \\ y &= 0,078 (0,0025), \\ z &= 0,272 (0,0067) \end{aligned}$$

et est donc compatible avec les résultats ci-dessus. Les principales distances interatomiques sont indiquées dans le tableau II.

Les écarts standard obtenus, de l'ordre de  $0,03 \text{ \AA}$  sur les distances O — O et de  $0,07 \text{ \AA}$  sur les distances H — H ou D — D, sont probablement trop faibles par suite du petit nombre de données expérimentales réellement indépendantes. Mais la bonne convergence du facteur R, ne pouvant être obtenue dans l'hypothèse d'un seul site pour les atomes de deutérium ou d'hydrogène, et la faible variation du facteur de Debye relatif à ces atomes au cours d'un cycle d'affinement constituent deux critères de validité du modèle d'une répartition statistique des deutons et des protons sur deux sites avec une probabilité  $1/2$ . Les distances O — (D, H) indiquées dans le tableau II, supérieures à la valeur généralement observée de  $1 \text{ \AA}$ , sont cependant compatibles avec cette valeur compte tenu de la précision des mesures.

Les données expérimentales, trop peu nombreuses, n'ont pas permis l'affinement des structures de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ . Mais les paramètres suivants, choisis de façon à assurer une plus courte distance O — H de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ , conduisent à de bons facteurs de véracité, de l'ordre de  $0,12$  :

CaSn(OH)<sub>6</sub> : 24 O en 24 h (— 0,07, 0,073, 0,27),  
12H<sub>1</sub> en 24 h (— 0,06, 0,20, 0,285), 12H<sub>2</sub> en  
24 h (— 0,20, 0,065, 0,26).

ZnSn(OH)<sub>6</sub> : 24 O en 24 h (— 0,07, 0,07,  
0,263) 12H<sub>1</sub> en 24 h (— 0,055, 0,20, 0,280),  
12H<sub>2</sub> en 24 h (— 0,21, 0,05, 0,26).

Par comparaison avec une valeur précédem-  
ment obtenue, un facteur de Debye de 1 Å<sup>2</sup> a  
été adopté pour les protons (C. Cohen-Addad  
*et al.*, 1967).

Les intensités observées et calculées sont indi-  
quées dans le tableau III.

TABLEAU I.

**Diffraction neutronique  
de CaSn(OD)<sub>5,45</sub>(OH)<sub>0,55</sub>.**

Comparaison des intensités observées et calculées.

<i>hkl</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
1 1 0	37	78
1 1 1	32	41
2 0 0	42	0,3
2 1 1	265	239
2 2 0	14	2
2 2 1	17	3
3 1 0	474	440
1 3 0	2 222	2 061
3 1 1	27	43
2 2 2	401	379
3 2 1	114	116
2 3 1	456	470
4 0 0	603	639
3 2 2	71	113
3 3 0	40	42
4 1 1	64	67
3 3 1	—	10
4 2 0	583	632
2 4 0	607	644
4 2 1	90	87
2 4 1	357	346
3 3 2	41	46
4 2 2	304	235
4 3 1	260	282
3 4 1	228	247
5 1 0	61	66
1 5 0	293	318
5 1 1	142	170
3 3 3	7	9
4 3 2	9	15
3 4 2	26	40
5 2 1	253	260
2 5 1	241	248

TABLEAU III.

**Diffraction neutronique  
de CaSn(OH)<sub>6</sub> et ZnSn(OH)<sub>6</sub>.**

Comparaison des intensités observées et calculées

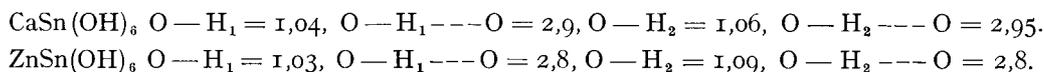
<i>hkl</i>	CaSn(OH) <sub>6</sub>		ZnSn(OH) <sub>6</sub>	
	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
1 1 0	—	0,9	—	0,4
1 1 1	—	19	—	4
2 0 0	443	465	549	515
2 1 1	—	0,1	—	0,2
2 2 0	—	48	25	72
2 2 1	—	2	—	1
3 1 0	94	104	90	107
1 3 0	294	323	297	353
3 1 1	—	0,2	27	0,7
2 2 2	207	241	275	287
3 2 1	460	444	478	477
2 3 1	963	928	964	962
4 0 0	91	62	94	73
3 2 2	—	2	—	0
3 3 0	499	365	210	354
4 1 1	0	0	1	2
3 3 1	—	13	—	18
4 2 0	820	796	863	855
2 4 0	577	562	870	858
4 2 1	129	123	52	60
2 4 1	157	149	47	54
3 3 2	514	692	non mes.	795
4 2 2	2 156	1 969	2 470	2 258

TABLEAU II.

**Distances interatomiques dans CaSn(OD)<sub>5,45</sub>(OH)<sub>0,55</sub>.**

OCTAÈDRE Sn(OH, D) <sub>6</sub>		OCTAÈDRE Ca(OH, D) <sub>6</sub>		LIAISONS HYDROGÈNE	
Sn-O	2,06 Å	Ca-O	2,39 Å	O-D <sub>1</sub>	1,15 Å
O-O	2,81 3,00	O-O	3,30 3,45	O-D <sub>1</sub> ---O	2,79
Sn-D <sub>1</sub>	2,6	Ca-D <sub>1</sub>	3,0	O-D <sub>2</sub>	1,1
D <sub>1</sub> -D <sub>1</sub>	3,3 4,0	D <sub>1</sub> -D <sub>1</sub>	3,7 4,6	O-D <sub>2</sub> ---O	2,91
Sn-D <sub>2</sub>	2,7	Ca-D <sub>2</sub>	2,8	D <sub>1</sub> -D <sub>2</sub>	1,65
D <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	2,8 4,6	D <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	2,9 4,7	angle D <sub>1</sub> OD <sub>2</sub>	91°

Les distances, en Å, relatives aux liaisons hydrogène sont les suivantes :



même probabilité 1/2. On peut supposer l'existence à la température ambiante de sauts de

**Description de la structure.**

Les composés étudiés sont constitués par un empilement d'octaèdres de symétrie S<sub>6</sub>, M(OH)<sub>6</sub>, ou M = Sn, Ca ou Zn. Les protons sont engagés dans des liaisons hydrogène pratiquement linéaires — angles O<sub>1</sub>DO<sub>2</sub> de 3° environ — formées par des droites O—O joignant deux octaèdres différents et non par les arêtes O—O de l'octaèdre SnO<sub>6</sub>. La structure est représentée sur les figures 4 et 5.

protons d'un site à l'autre le long de la liaison O—H---O. Des calculs théoriques (D. Hadzi, H. W. Thompson, 1957) montrent que la probabilité de saut entre les deux minima diminue quand la distance O—O augmente mais n'est pas nulle. Les liaisons symétriques, à un seul minimum central, ne sont d'ailleurs observées

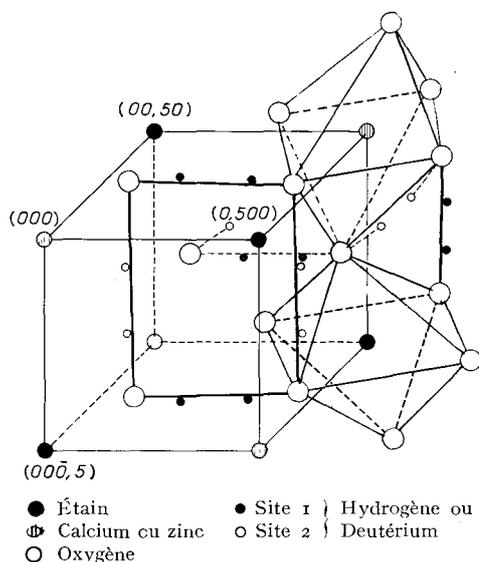
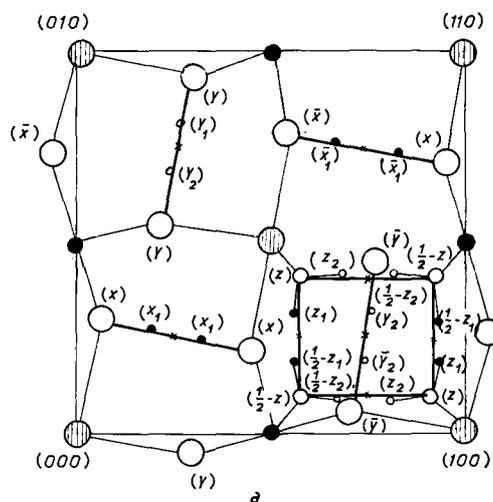


FIG. 4. — Structure de CaSn(OH)<sub>6</sub>, et ZnSn(OH)<sub>6</sub> : représentation d'un quart de maille.

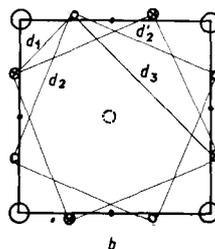
La figure 5 a représente une projection de la structure sur le plan z = 0. La répartition atomique autour du plan z = 1/2 s'obtient par la transformation suivante :

$$(x, y, z) \rightarrow (x, 1/2 - y, 1/2 - z).$$

Les vingt-quatre protons de la maille élémentaire occupent le long des liaisons hydrogène deux sites 2h statistiquement occupés avec la



● Étain  
 ◻ Calcium ou zinc  
 ○ Oxygène  
 ● Site 1 } Hydrogène ou  
 ○ Site 2 } Deutérium.



○ Oxygène  
 ○ } Hydrogène ou  
 ⊗ } Deutérium  
 ○ Site d  
 ● Sites 12f et 12g.

FIG. 5. — Structure de CaSn(OH)<sub>6</sub> et ZnSn(OH)<sub>6</sub> : a) projection sur le plan z=0, b) répartition des protons autour du carré formé par les liaisons hydrogène.

que pour des distances O — O inférieures à 2,4 Å (R. E. Rundle, 1964). Deux liaisons hydrogène perpendiculaires, à doubles minima séparés de 0,7 Å environ, sont associées à un atome d'oxygène. Elles forment autour de plans perpendiculaires aux trois axes cristallographiques, des quadrilatères presque réguliers centrés sur les positions du site vide  $6d$ , indépendants les uns des autres et comportant quatre protons avec deux configurations possibles. Les distributions des protons ne sont pas corrélées d'un quadrilatère à l'autre, et restent donc desordonnées même à basse température.

Cette distribution est identique à celle observée pour l'hydroxyde cubique  $\text{In}(\text{OH})_3$  (N. A. Christensen *et al.*, 1967).

### III. — INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE ET DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

A l'aide des résultats ci-dessus nous avons repris l'étude des hydroxystannates par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

#### Spectre d'absorption infrarouge de $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ .

##### Résultats expérimentaux.

Les spectres ont été réalisés à 300° K et à basse température sur des pastilles de KBr contenant 0,5 % d'hydroxyde dans la région spectrale 4 000-400  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide des spectromètres Perkin-Elmer modèle 237 et Beckman modèle IR5A. Un cryostat métallique pouvant contenir de l'hélium liquide permet un refroidissement par conduction de l'échantillon (C. Cohen-Addad *et al.*, 1967).

Les spectres obtenus (fig. 6), en accord avec de précédentes mesures (V. Lorenzelli *et al.*, 1964) présentent des bandes d'absorption à doubles maxima. A 77° K et à 4° K on n'observe aucune résolution des bandes.

##### Interprétation.

La mise en évidence de deux types de protons et de liaisons hydrogène, donc de deux groupements O — H différents permet d'attribuer l'existence des doubles maxima d'absorption à ces deux groupements plutôt qu'aux vibra-

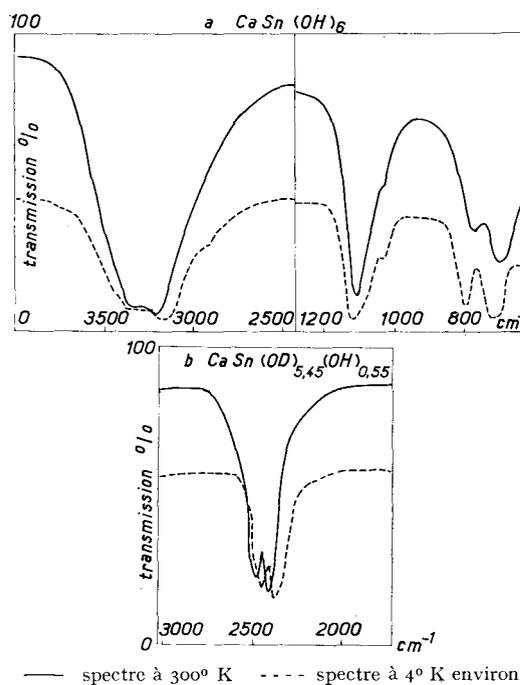


Fig. 6. — Spectres d'absorption infrarouge de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et de  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$ .

tions de l'ion  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ . Les bandes (3 320, 3 200  $\text{cm}^{-1}$ ) et (2 470, 2 400  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondent respectivement aux vibrations de valence des groupements O — H et O — D. Par comparaison avec les valeurs expérimentales généralement observées (G. C. Pimentel *et al.*, 1960) les bandes (1 120, 1 060  $\text{cm}^{-1}$ ) et (770, 700  $\text{cm}^{-1}$ ) peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de déformation des groupements O — H dans les plans délimités par quatre liaisons hydrogène et perpendiculairement à ces plans.

Les fréquences de vibration Sn — O (530, 450  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondent aux vibrations du groupement  $\text{SnO}_6$  observées antérieurement (V. Lorenzelli, *et al.*, 1964).

Aucune résolution des bandes n'étant observée à basse température, un couplage supplémentaire entre les différents groupements O — H par l'intermédiaire des ions  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  n'a pu être décelé. Le décalage en fréquence, observé dans ce cas, de l'ordre de 30  $\text{cm}^{-1}$  vers les petits nombres d'onde correspond à la contraction thermique du cristal et donc de la longueur de la liaison hydrogène.

Cette interprétation est en accord avec celle du spectre de l'hydroxyde d'indium (N. A. Christensen *et al.*, 1967).

**Résonance magnétique nucléaire.**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des protons de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  se composent d'une raie large (9 à 10 G), de second moment égal à  $10 \pm 1 \text{ G}^2$  et d'une raie fine de 0,15 G que nous avons attribuée à de l'eau adsorbée à la surface des échantillons (C. Cohen-Addad, 1967).

*Interprétation de la raie large.*

Le second moment de la raie de résonance, dû à l'interaction dipolaire H — H, s'exprime à l'aide de la formule de Van Vleck (A. Abragam, 1961).

$$\overline{\Delta H^2} = 360 \sum_k \frac{1}{r_{ik}^6}$$

$\overline{\Delta H^2}$  = second moment de la raie de résonance en  $\text{G}^2$

$r_k$  = distances H — H en Å.

Nous négligerons l'interaction Sn — H très faible.

Le modèle structural trouvé ci-dessus conduit à une évaluation théorique de  $\overline{\Delta H^2}$ .

Les protons sont répartis selon les côtés de quadrilatères constitués par les liaisons hydrogène sur huit positions possibles (fig. 5 b) ; quatre sont effectivement occupées à un instant donné à raison d'un proton par liaison. D'un quadrilatère à l'autre les distributions ne sont pas corrélées ; la contribution la plus importante au second moment provient de l'interaction entre premiers et seconds voisins appartenant tous à un même quadrilatère. Chaque configuration ayant une probabilité 1/16, le calcul du second moment pour toutes les configurations possibles conduit à l'expression suivante relative aux premiers et deuxième voisins :

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{360}{2} \left[ \frac{1}{d_1^6} + \frac{1}{d_2^6} + \frac{1}{d_2'^6} + \frac{1}{d_3^6} \right].$$

On obtient une valeur de  $13 \text{ G}^2$  pour les distances H — H données ci-dessus dans  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  ; les distances D — D de  $\text{CaSn}(\text{OD})_{5,45}(\text{OH})_{0,55}$  conduisent au même résultat.

Par un calcul analogue on montre que les contributions des autres voisins vaut 1 à  $1,5 \text{ G}^2$  d'où un second moment théorique total de  $14 \text{ G}^2$  environ.

Cette valeur est approximative, compte tenu de la faible précision des distances H — H ou D — D ; mais l'ordre de grandeur obtenu est cohérent avec la valeur expérimentale.

*Étude de la raie fine.*

Par des expériences complémentaires nous avons tenté de préciser la nature de l'eau responsable de la raie fine :

a) L'analyse thermique différentielle de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  a montré que l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon est éliminée à  $110^\circ \text{C}$  et que le stannate se décompose à  $350^\circ \text{C}$ . Or après un chauffage prolongé de l'échantillon à  $150^\circ \text{C}$ , le spectre de résonance ne présente aucune modification.

b) Une analyse chimique de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  conduit à la formule  $\text{CaSn}(\text{OH})_6, x\text{H}_2\text{O}$  avec  $x$  égal à 0,2 environ. Ceci montre qu'il existe, indépendamment d'une absorption en surface un excès d'eau dans le cristal.

c) Le séjour d'un échantillon de  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  en tube scellé, à  $200^\circ \text{C}$  pendant deux jours, en présence d'un excès d'eau, augmente la quantité d'eau incluse dans le cristal. En effet, après ce traitement, nous avons observé l'augmentation de la raie fine sans changement de la raie large. Ces résultats montrent l'existence de molécules d'eau incluses dans les hydroxystannates. L'expérience c) montre que de telles inclusions sont introduites par deutération de la poudre par voie hydrothermale. L'existence de ces défauts peut être responsable de l'effet catalytique présenté par tous les hydroxystannates dans les réactions d'hydrogénation des pétroles (T. Wada, comm. privée).

## IV. — CONCLUSION.

Une étude structurale des hydroxystannates  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Ca ou Zn) de groupe d'espace  $Pn3$  a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques. Les protons ont été localisés par l'étude simultanée de la diffraction neutronique sur les composés hydrogénés et deutérés en poudre. Par suite de l'importante diffusion incohérente des protons dans la diffraction par une poudre et du petit nombre de raies observées, les spectres des composés hydrogénés n'ont pas pu être utilisés pour affiner les structures. Mais ils ont conduit, par le calcul de séries de Fourier, à la localisation approchée des protons. L'utilisation d'un composé deutéré a amélioré la précision des

mesures. Dans ce cas, une application de la méthode du Simplexe a mis en évidence une partie de la structure (G. Bassi). L'atome de deutérium, possédant un facteur de diffusion supérieur à celui de l'atome d'oxygène, a une contribution prépondérante au facteur de structure, donc à son signe. Ceci exclut le calcul correct de séries de Fourier. Par contre, un affinement par la méthode des moindres carrés a pu être réalisé avec ces mesures. Cette étude n'a pas confirmé l'existence initialement prévue de liaisons hydrogène sur les arêtes des octaèdres  $\text{SnO}_6$ . Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons avait d'ailleurs montré que cette hypothèse entraîne un écart important à la linéarité de la liaison hydrogène.

La diffraction neutronique a montré la formation de liaisons hydrogène pratiquement linéaires entre octaèdres  $\text{Sn}(\text{OH})_6$  qui ne sont donc pas indépendants. Les protons occupent partiellement deux sites  $24h$ ; à chaque site est associée une liaison hydrogène comportant deux positions statistiquement occupées avec la même probabilité  $1/2$ . On peut supposer l'existence, à la température ambiante, d'une probabilité non nulle de saut de proton d'une position à l'autre. Les liaisons hydrogène sont perpendiculaires entre elles et forment des quadrilatères presque réguliers autour de plans perpendiculaires aux trois axes cristallographiques. Dans chaque quadrilatère deux distributions de protons sont également probables, mais elles ne sont pas corrélées d'un quadrilatère à l'autre; un désordre statique existe donc à basse température.

Ce modèle a conduit à une nouvelle interprétation des spectres d'absorption infrarouge et est compatible avec les spectres de résonance magnétique nucléaire. De plus cette étude a mis en évidence l'analogie structurale des hydroxystannates avec l'hydroxyde  $\text{In}(\text{OH})_3$  précédemment étudié (N. A. Christensen, *et al.*, 1967) et par conséquent avec son isomorphe  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ . Dans tous ces composés l'enchaînement des octaèdres  $\text{MO}_6$ , dérivé de celui de la structure de  $\text{ReO}_3$ , est analogue. La détermination de la position des protons dans les hydroxystannates  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  montre que l'analogie s'applique au groupement  $\text{M}(\text{OH})_6$ .

Ce travail qui constitue avec de précédents articles une thèse de Doctorat d'État, enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A. O. 2412, a été réalisé à Grenoble, au Laboratoire de spectrométrie physique en collaboration avec le Centre d'Études nucléaires où ont été réalisés les spectres de diffraction neutronique et au Laboratoire d'électrostatique et de physique du métal (C. N. R. S.) où ont été effectués les calculs sur machine CAE 510 selon des programmes établis par M. Bassi.

Tous nos remerciements vont à M. Bertaut, Directeur de recherches au C. N. R. S., qui n'a cessé de s'intéresser à cette étude et d'y apporter de fructueuses suggestions et à M. le professeur Ducros, qui nous a conseillé utilement pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions bien vivement M. Bassi, ingénieur au C. E. A., M<sup>me</sup> Lajzerowicz, maître-assistante; M. Wada, détaché au C. N. R. S., pour l'aide qu'ils nous ont prodiguée, M<sup>me</sup> Bordeaux, ingénieur chimiste et M. Charbit, ingénieur, pour leur collaboration technique.

Manuscrit reçu le 4 décembre 1967.

## BIBLIOGRAPHIE

- ABRAGAM, A. (1961). — Les principes du magnétisme nucléaire, Paris, P. U. F.
- BASSI, G. — *Acta crystallogr., Danem.* (public. en cours).
- CHRISTENSEN, N. A., BROCH, N. C., VON HEIDENSTAM, O., NILSSON, Å. (1967). — *Acta chem. Scand. Danem.* 21, 1046.
- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P., DURIF, A., BERTAUT, E. F., DELAPALME, A. (1964). — *J. Phys. Fr.*, 25, 478.
- COHEN-ADDAD, C. (1967). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 90, 32.
- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P., BERTAUT, E. F. (1967). — *Acta crystallogr. Danem.* 23, 220.
- GIGLIO, M., NOVALES, H. (1964). — *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 51-53, 56.
- HADZI, D., THOMPSON, H. W. (1957). — *Hydrogen Bonding*. New York, Pergamon Press.
- LORENZELLI, V., DUPUIS, T., LECOMTE, J., (1964). — *C. R. Acad. Sci. Fr.* 259, 1057.
- MORGENSTERN-BADARAU, I., BILLIET, Y., POIX, P., MICHEL, A. (1965). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 260, 3668.
- PIMENTEL, G. C., Mc CLELLAND, A. L., (1960). — *Hydrogen Bond.*, chap. 9, San Francisco, London, Freeman.
- RAMACHANDRAN, G. N. (1964). — *Advanced Methods of Crystallography*, p. 25, New York-London, Academic Press.
- RUNDLE, R. E. (1964). — *J. Phys. Fr.*, 25, 487.
- STRUNZ, H., CONTAG, B. (1960). — *Acta crystallogr. Danem.* 13, 601.