

Étude des hydroxystannates $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ par diffraction des rayons X et résonance magnétique nucléaire

PAR CLAUDINE COHEN-ADDAD,

Laboratoire de Physique générale et de Spectrométrie physique,
de la Faculté des Sciences de Grenoble, associé au C. N. R. S.

Résumé. -- L'étude des hydroxystannates $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ par diffraction des rayons X montre l'appartenance de ces composés au groupe d'espace $Pn3$. Les structures ont été affinées ; la description est la suivante :

Ca ou Zn en $4b$ (0, 0, 0), Sn en $4c$ (1/2, 1/2, 1/2), O en $24h$ (x, y, z), avec :

$$x = 0,065, y = 0,065, z = 0,269 \text{ pour } \text{CaSn}(\text{OH})_6$$

$$x = 0,07, y = 0,07, z = 0,263 \text{ pour } \text{ZnSn}(\text{OH})_6.$$

Les atomes d'oxygène forment des octaèdres irréguliers, de symétrie S_6 autour des cations.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons de ces composés suggère, par l'étude des largeurs de raies observées (9 à 10 G²), l'existence d'une liaison hydrogène non linéaire.

Abstract. -- The X ray diffraction of hydroxystannates $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ and $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ shows that these compounds belong to space groupe $Pn3$. The structures have been refined resulting in the following parameters :

Ca or Zn in $4b$ (0, 0, 0), Sn in $4c$ (1/2, 1/2, 1/2), O in $24h$ (x, y, z) with :

$$x = 0,065, y = 0,065, z = 0,269 \text{ for } \text{CaSn}(\text{OH})_6$$

$$x = 0,07, y = 0,07, z = 0,263 \text{ for } \text{ZnSn}(\text{OH})_6$$

The oxygen atoms form irregular octahedra of S_6 symmetry around the cations.

A study of the value of the line widths (9 to 10 G²) in the nuclear magnetic resonance of the protons in these compounds suggests the existence of non linear hydrogen bonds.

Des études des hydroxystannates $\text{MSn}(\text{OH})_6$ par diffraction des rayons X (Strunz H., Contag, B., 1960 ; Giglio, M., Novales, H., 1964) et par absorption infrarouge (Lorenzelli, V., Dupuis, T., Lecomte, J., 1964) ont montré l'appartenance de ces composés au groupe d'espace $Pn3m$ et l'existence de liaisons hydrogène ; les vibrations de valence du groupement O-H observées vers 3 200 cm^{-1} et les vibrations de déformation de ce groupement observées vers 1 000 cm^{-1} sont interprétées comme les vibrations de l'ion $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ de

symétrie S_6 ; l'existence de liaisons hydrogène non linéaires est envisagée. Dans le présent travail, nous avons affiné les structures des deux composés $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ et étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire de leurs protons.

Préparation des échantillons.

Les hydroxystannates sont obtenus par précipitation à partir de solutions de $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$

et de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou ZnCl_2 (Strunz, H., Contag, B., 1960), puis lavage à la potasse et séchage à 80°C .

Étude par diffraction des rayons X.

Le groupe d'espace $Pn3m$ entraînerait des distances O-O anormalement courtes (2,28 Å); on a donc adopté le groupe d'espace $Pn3$ (Strunz, H. (1)). Les mailles de ces composés ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{CaSn (OH)}_6 & 8,15 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \text{ZnSn (OH)}_6 & 7,80 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

avec $Z = 4$.

La description est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Ca ou Zn en } & 4b \quad (0 \ 0 \ 0) \\ \text{Sn} & \text{ en } 4c \quad (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ \text{O} & \text{ en } 24h \quad (x \ y \ z) \end{aligned}$$

avec : $x = -0,05$, $y = 0,05$, $z = 0,256$ approximativement.

Affinement des structures.

Des spectres de diffraction ont été réalisés sur des poudres diluées dans du nujol afin d'éviter une orientation des cristallites. Nous avons adopté les paramètres initiaux suivants :

$$\begin{aligned} \text{CaSn (OH)}_6 \quad x_0 = -0,06, \quad y_0 = 0,06, \quad z_0 = 0,26 \\ \text{ZnSn (OH)}_6 \quad x_0 = -0,05, \quad y_0 = 0,05, \quad z_0 = 0,256. \end{aligned}$$

Après affinement par la méthode des moindres carrés (2), nous avons obtenu les paramètres et les écarts standards suivants :

$$\begin{aligned} \text{CaSn (OH)}_6 \quad x_0 = -0,065, \quad y_0 = 0,065, \quad z_0 = 0,269 \\ \sigma_x = \sigma_y = 0,0035, \quad \sigma_z = 0,007. \\ \text{ZnSn (OH)}_6 \quad x_0 = -0,07, \quad y_0 = 0,07, \quad z_0 = 0,263 \\ \sigma_x = \sigma_y = 0,0035, \quad \sigma_z = 0,009. \end{aligned}$$

Les facteurs de température valent environ :

$$\begin{aligned} \text{CaSn (OH)}_6 \quad B_{\text{Ca}} = 0,9, \quad B_{\text{Sn}} = 0,8, \quad B_{\text{O}} = 1,8 \text{ (\AA}^2\text{)} \\ \text{ZnSn (OH)}_6 \quad B_{\text{Zn}} = 1,3, \quad B_{\text{Sn}} = 0,9, \quad B_{\text{O}} = 2,3 \text{ (\AA}^2\text{)} \end{aligned}$$

Le tableau I représente la comparaison entre les intensités calculées et observées. Un bon accord est obtenu.

(1) Communication personnelle.

(2) Tous les calculs cristallographiques ont été effectués au Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal (C. N. R. S.) à Grenoble sur machine CAE 510 selon des programmes établis par M. Bassi.

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1967.

TABLEAU I.

Diffraction des rayons X par CaSn (OH)_6 et ZnSn (OH)_6 : comparaison des intensités observées et calculées (2).

a) L'écart observé entre les paramètres $|x|$ et y au cours des affinements est négligeable (0,0001); la relation $x = -y$ entraîne $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}l}$ pour les raies vérifiant les deux relations $h + k = 2n$, $h + l = 2n$; dans ce cas, une seule raie est indiquée dans le tableau.

h k l	CaSn (OH) ₆		ZnSn (OH) ₆	
	I _o	I _c	I _o	I _c
1 1 1	118	140	42	72
2 0 0	540	425	452	488
2 2 0	387	371	486	486
3 1 0	30	23	20,8	22
1 3 0	97	76	71	76
3 1 1	136	176	95	93
2 2 2	203	169	294	246
3 2 1	9,2	10,9	4,7	7,4
3 1 2	52	61	35	55
4 0 0	397	291	359	311
3 3 1	166	153	104	88
4 2 0	477	484	611	551
4 2 2	827	819	944	950
5 1 1	180	192	79	100
3 3 3	43	47	21	27
4 4 0	243	279	329	298
5 3 1	143	155	79	84
4 4 2	459	515	528	550
6 0 0	53	61	69	71
6 2 0	222	223	200	251
6 2 2	494	524	526	564
4 4 4	115	138	158	152
6 4 0	186	167	193	186
6 4 2	306	321	327	338
7 1 3	92	90	42	53
5 5 3	81	79	37	47
8 0 2	184	167	181	167
6 4 4	328	297	332	306
8 2 2	369	367	370	338
6 6 0	190	189	206	189
6 6 2	251	266	245	259
8 4 0	100	100	88	102

Le facteur de véricité :

$$R = \frac{\sum_{hkl} p F_o^2 - p F_c^2}{\sum_{hkl} p F_o^2}$$

a varié au cours de l'affinement de 0,17 à 0,07 pour CaSn (OH)_6 et de 0,15 à 0,08 pour ZnSn (OH)_6 .

Description de la structure.

Les atomes d'oxygène forment des octaèdres autour des cations. La figure 1 représente une projection de la structure sur le plan $z = 0$.

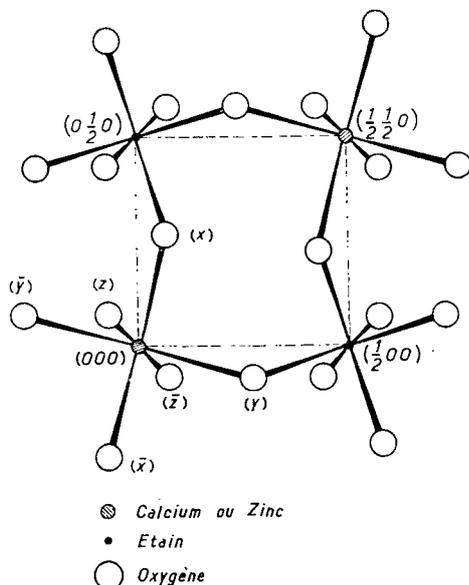


FIG. 1. — Structure de $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$: projection cotée dans le plan $z = 0$.

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 principales distances interatomiques (en Å) sont représentées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Distances interatomiques dans $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$.

POLYÈDRE	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$
Octaèdre SnO_6 :		
Sn-O	2,03(6)	2,01(6)
O-O	2,76(6), 2,96(6)	2,72(6), 2,93(6)
Octaèdre MO_6 :		
M-O	2,32(6)	2,19(6)
O-O	3,18(6), 3,36(6)	3,06(6), 3,19(6)

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de distances égales. Les déviations standard sont de 0,04 Å pour les distances O-cation et de 0,07-0,08 pour les distances O-O.

La plus courte distance O-O, arête de l'octaèdre SnO_6 , de l'ordre de 2,8 Å, a la valeur observée généralement dans le cas des liaisons hydrogène. L'atome d'hydrogène pourrait donc être situé au voisinage de cette droite, ce qui confirmerait la formation d'une unité structurale $\text{Sn}(\text{OH})_6$, résultat obtenu par la spectroscopie infrarouge (Lorenzelli, V. *et al.*, 1964).

Étude par résonance magnétique nucléaire.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des protons de $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ont été enregistrés au spectromètre Varian à 60 MHz. On observe des largeurs de raie de

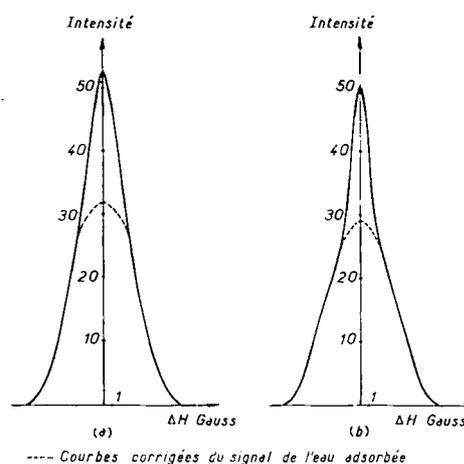


FIG. 2. — Résonance magnétique nucléaire des protons de $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$: courbes d'absorption. (a) $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, (b) $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$.

$9 \pm 0,3$ G pour $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ et de $10,4 \pm 0,3$ G pour $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$. Les seconds moments des raies de résonance valent 10 ± 1 G² dans les deux cas ; la présence inévitable d'eau adsorbée

à la surface des échantillons donne une contribution supplémentaire de 1 G² (fig. 2).

La largeur de la raie de résonance due à l'interaction dipolaire H-H s'exprime à l'aide de la formule de Van Vleck (Abragam, A., 1961) :

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

$\overline{\Delta H^2}$ = second moment de la raie de résonance
 r_{ik} = distances H-H.

Nous négligerons l'interaction Sn-H, très faible.

Dans l'hypothèse d'une liaison hydrogène linéaire sur l'arête O-O considérée ci-dessus, on obtient une plus courte distance H-H de 1,65 Å, un proton ayant deux premiers voisins à une telle distance ; ceci entraîne une contribution théorique au second moment $\overline{\Delta H^2}$, trop grande (supérieure à la valeur totale observée). L'atome

d'hydrogène ne peut donc pas être situé sur la droite O-O. La contribution la plus importante provient des premiers voisins ; les valeurs expérimentales montrent que, dans le cas où la plus courte distance H-H est une arête de l'octaèdre formé par les atomes d'hydrogène autour de l'atome d'étain, celle-ci doit avoir une valeur d'au moins 2,1 Å ; la contribution des premiers voisins au second moment est alors de 8 G².

Ces expériences suggèrent l'existence d'une liaison hydrogène non linéaire. Une étude par diffraction neutronique est en cours pour préciser ces résultats.

Ce travail fait partie d'une étude plus vaste sur les hydroxydes réalisée dans le cadre d'une thèse de doctorat d'État.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAGAM, A. (1961). — *Les principes du Magnétisme nucléaire*, chap. 4, P. U. F., Paris.
- GIGLIO, M., NOVALES, H. (1964). — *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 51-53, 56.
- LORENZELLI, V., DUPUIS, T., LECOMTE, J. (1964). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 259, 1057.
- STRUNZ, H., CONTAG, B. (1960), *Acta Crystallogr., Danem.*, 13, 601.