



HAL
open science

Structures cristallines de l'orthothiosilicate et de l'orthothiogermanate de manganèse

Antoine Hardy, Guy Perez, Jean Serment

► **To cite this version:**

Antoine Hardy, Guy Perez, Jean Serment. Structures cristallines de l'orthothiosilicate et de l'orthothiogermanate de manganèse. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1965, pp.2638-2640. hal-00833604

HAL Id: hal-00833604

<https://hal.science/hal-00833604>

Submitted on 13 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° 416. — Structures cristallines de l'orthothiosilicate et de l'orthothiogermanate de manganèse,

par Antoine HARDY, Guy PEREZ et Jean SERMENT.

(Service de Chimie Minérale, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)
(Manuscrit reçu le 31.5.65.)

Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4 sont isotypes de l'olivine Mg_2SiO_4 . Ils cristallisent dans le système orthorhombique; le groupe d'espace est D_{2h}^{16} , les paramètres respectivement : $a = 12,65 \text{ \AA}$; $b = 7,424 \text{ \AA}$; $c = 5,928 \text{ \AA}$ et $a = 12,796 \text{ \AA}$; $b = 7,454 \text{ \AA}$; $c = 6,034 \text{ \AA}$. Les structures ont été déterminées par la méthode des projections de PATTERSON et raffinées par approximation diagonale. Les distances interatomiques obtenues sont discutées en comparant silicium et germanium d'une part, soufre et oxygène d'autre part.

Les systèmes $SiS_2 - MnS$ et $GeS_2 - MnS$ étudiés entre 900 et 1 200 °C ont montré l'existence d'un seul composé ternaire Mn_2SiS_4 ou Mn_2GeS_4 (1).

TABLEAU I

Données cristallographiques de l'orthothiosilicate et de l'orthothiogermanate de manganèse.

	Mn_2SiS_4	Mn_2GeS_4
Paramètres	$a = 12,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 7,424 \pm 0,008 \text{ \AA}$ $c = 5,928 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$a = 12,796 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $b = 7,454 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $c = 6,034 \pm 0,008 \text{ \AA}$
Groupe d'espace	D_{2h}^{16}	D_{2h}^{16}
$d_{obs.}$	3,11	3,56
$d_{calc.}$	3,17	3,59
Nombre de motifs par maille	4	4

Au cours de ces préparations, nous avons obtenu des cristaux sous forme de plaquettes en fer de lance dans le cas du silicium et de fines aiguilles prismatiques dans celui du germanium.

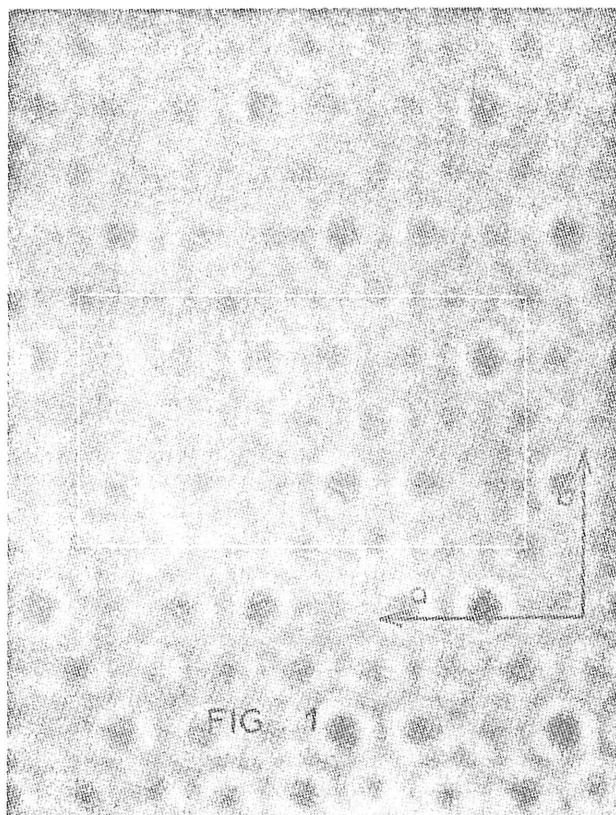
L'étude radiocristallographique a montré que ces composés étaient isotypes de l'olivine Mg_2SiO_4 ; les données cristallographiques sont indiquées au tableau I.

A partir des intensités des taches de diffraction X obtenues sur les rétigrammes réalisés dans les trois directions de l'espace, nous avons pu préciser la place des atomes.

La méthode utilisée est celle des projections de Patterson suivies de synthèses de séries de Fourier. La figure 1 représente la projection de la transformée de Fourier des facteurs de structure selon la direction [001] pour Mn_2GeS_4 .

La figure 2 représente la même projection mais pour laquelle la contribution de l'atome de germanium a été annulée : ce procédé nous a permis de différencier l'atome de soufre situé sur la même ligne de projection que l'atome de germanium et par conséquent d'obtenir une première valeur des coordonnées réduites pour tous les atomes.

Ces valeurs ont été raffinées par approximation diagonale. Le facteur de véracité $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$ a été calculé sur l'ensemble des taches possibles, observées ou non. Ce

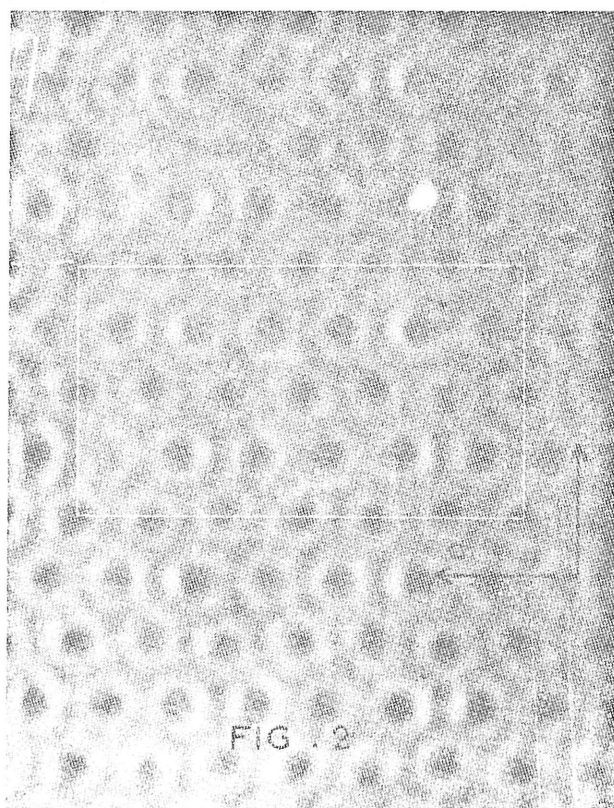


facteur R est égal à 0,26 pour les 179 taches de la famille de plans $hk0$, $hk2$, $hk3$, $hk4$ dans le cas de Mn_2GeS_4 . Bien que la forme en plaquette du cristal soit peu propice à une mesure précise des intensités en raison de l'anisotropie d'absorption, nous avons obtenu pour les deux projections $hk0$ et $h0l$ de Mn_2SiS_4 un facteur égal à 0,32.

Le tableau II groupe les coordonnées réduites pour les divers atomes constituant Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4 auxquelles nous avons joint celles de Mg_2SiO_4 (2).

TABLEAU II

Atome	Nombre	Mn_2SiS_4	Mn_2GeS_4	Mg_2SiO_4
Mn_I ou Mg_I	4	$\begin{cases} x = 0,000 \\ y = 0,000 \\ z = 0,000 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,000 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{cases}$
Mn_{II} ou Mg_{II}	4	$\begin{cases} x = 0,226 \\ y = 0,250 \\ z = 0,491 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,226 \\ 0,250 \\ 0,496 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,219 \\ 0,250 \\ 0,516 \end{cases}$
Si ou Ge	4	$\begin{cases} x = 0,410 \\ y = 0,250 \\ z = 0,476 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,409 \\ 0,250 \\ 0,421 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,395 \\ 0,250 \\ 0,315 \end{cases}$
S_I ou O_I	4	$\begin{cases} x = 0,404 \\ y = 0,250 \\ z = 0,780 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,405 \\ 0,250 \\ 0,809 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,417 \\ 0,250 \\ 0,729 \end{cases}$
S_{II} ou O_{II}	4	$\begin{cases} x = 0,545 \\ y = 0,250 \\ z = 0,242 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,558 \\ 0,250 \\ 0,262 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,570 \\ 0,250 \\ 0,231 \end{cases}$
S_{III} ou O_{III}	8	$\begin{cases} x = 0,327 \\ y = 0,033 \\ z = 0,380 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,335 \\ 0,026 \\ 0,240 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,358 \\ 0,027 \\ 0,262 \end{cases}$



La figure 3 représente la projection de la structure sur le plan xOy ; la cote z est indiquée pour chaque atome.

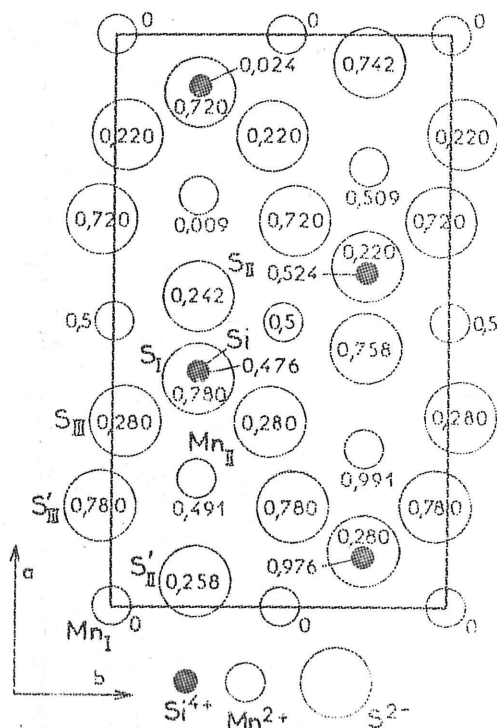


Fig. 3

Les atomes de silicium sont placés au centre de tétraèdres déformés dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre. Les tétraèdres sont liés entre eux par l'intermédiaire d'atomes de manganèse qui ont six voisins soufre disposés octaédriquement. Les atomes de soufre forment un empilement presque hexagonal compact et voisinent avec un atome de silicium et trois atomes de manganèse.

Cet empilement est d'ailleurs plus régulier que celui de l'olivine; en effet si le paramètre a est rapporté à 3 un

empilement hexagonal compact donnera pour b et c les valeurs 1,732 et 1,414. Ces valeurs sont respectivement 1,747 et 1,414 pour Mn_2GeS_4 , 1,760 et 1,405 pour Mn_2SiS_4 alors qu'elles sont de 1,757 et 1,395 pour l'olivine. Cette propriété correspond à la disposition des atomes de soufre dans un même plan; on peut remarquer que les cotes des atomes de soufre des nouveaux composés soufrés sont plus proches de $1/4$ et $3/4$ que ne le sont celles des atomes d'oxygène dans l'olivine.

Le tableau III groupe les distances interatomiques. Les valeurs moyennes des distances Si — S et Ge — S sont respectivement 2,11 et 2,20 Å; elles sont plus faibles que celles obtenues par sommation des rayons ioniques (2,22 et 2,27 Å) et de même valeur que celles mesurées dans un composé covalent tel que $SiCl_3SH$ pour lequel la distance Si — S est de 2,14 Å (3). Cette distance est relativement plus courte que la distance homologue dans l'olivine, le soufre étant plus polarisé par le silicium que l'oxygène. Ce résultat ne saurait surprendre: la liaison Si — S a un caractère plus covalent que la liaison Si — O.

TABLEAU III

Distances interatomiques en Å
de l'orthothiosilicate et de l'orthothiogermanate de manganèse.

	Mn_2SiS_4	Mn_2GeS_4
1 Si-S _I	1,80	2,35
1 Si-S _{II}	2,20	2,15
2 Si-S _{III}	2,21	2,14
2 Mn _{II} -S _{III}	2,38	2,76
2 Mn _{II} -S _{III}	2,83	2,71
1 Mn _{II} -S _I	2,82	2,95
1 Mn _{II} -S _{II}	2,68	2,68
2 Mn _I -S _I	2,78	2,89
2 Mn _I -S _{II}	2,47	2,47
2 Mn _I -S _{III}	2,56	2,49

BIBLIOGRAPHIE.

(1) P. HAGENMULLER, G. PEREZ, J. SERMENT et A. HARDY, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, **259**, 4689.

(2) N. V. BELOV, E. N. BELOVA, N. M. ANDRIANOVA et SMIRNOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1954, **81**, 399.

(3) International Tables for X Ray Crystallography III, p. 264.