

Structure Cristalline du Sulfure de Thallium Tl_2S_5

PAR B. LECLERC ET T. S. KABRÉ

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS LA 200 (Laboratoire de Chimie Minérale, Laboratoire de Physique), Université René Descartes, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 31 janvier 1975, accepté le 7 février 1975)

Thallium pentasulphide, Tl_2S_5 , is orthorhombic and crystallizes in space group $P2_12_12_1$. Cell dimensions are $a=6.660$, $b=16.70$, $c=6.538$ Å with $Z=4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by a least-squares program. The final R value is 0.072. This structure is distinguished by the presence of a pentasulphide ion. The two negative charges in this S_5^{2-} ion appear to be localized on the end sulphur atoms. The middle sulphur has no thallium atom at less than 3.57 Å. The thallium is three-coordinated. The coordination around thallium is pyramidal; the lone-pair, $6s^2$, of the thallium monovalent ion, which in this case appears to be stereochemically active, occupies the fourth tetrahedral position.

L'existence d'un polysulfure de thallium Tl_2S_5 a été signalée par Frasson & Scatturin (1953). Plusieurs structures cristallines de polysulfures contenant des anions S_n^{2-} ont été déterminées: avec $n=2$: Na_2S_2 et K_2S_2 (Föppel, Busmann & Frorath, 1962); avec $n=3$: BaS_3 (Miller & King, 1936); avec $n=4$: Na_2S_4 (Tegman, 1973), $BaS_4 \cdot H_2O$ (Abrahams & Bernstein, 1969); avec $n=6$: Cs_2S_6 (Abrahams & Grison, 1953; Hordvik & Sletten, 1968). Toutefois, avec $n=5$, aucune structure cristalline de polysulfure n'a encore, à notre connaissance, été étudiée.

Frasson & Scatturin (1956) ont mis en évidence deux réseaux orthorhombiques correspondant à des cristaux de Tl_2S_5 de couleur différente, l'un rose et l'autre noir. Kabré (1974), en reprenant l'étude des sulfures de thallium, a préparé aussi des cristaux de Tl_2S_5 de couleur noire ou rose mais ne correspondant qu'à un seul des deux réseaux déjà connus, la forme orthorhombique des cristaux de couleur noire préparés par Frasson n'ayant pu être à nouveau mise en évidence.

Ces cristaux ont été préparés en mettant en présence du soufre et du thallium en quantité stoechiométrique dans un tube de silice scellé sous vide. Le mélange est porté à 250°C, puis trempé à cette température dans l'azote ou l'air liquide. On obtient à ce stade un verre amorphe aux rayons X. Ce verre est recuit vers 80°C durant deux à trois semaines et donne alors une masse polycristalline dans laquelle un monocristal a été isolé. Le cristal utilisé est de couleur rose et transparent.

Données expérimentales

La symétrie de la maille est orthorhombique. Les paramètres mesurés sur clichés de Weissenberg et affinés sur 18 pics d'un diffractogramme de poudre sont: $a=6,660 \pm 0,007$, $b=16,70 \pm 0,02$, $c=6,538 \pm$

$0,009$ Å; $Z=4$, $D_{mes}=5,18$ $D_{th}=5,20$ g cm⁻³; groupe spatial $P2_12_12_1$. Le cristal choisi pour cette étude a la forme d'un parallélépipède de dimensions $30 \times 40 \times 50$ μm.

Des clichés intégrés de Weissenberg ont été posés en utilisant la technique des films multiples pour les plans $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$, $hk4$. Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation, et mise à l'échelle relative par la méthode de la droite de Wilson, nous disposons de 329 réflexions indépendantes.

Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation $K\alpha$ du Mo est $\mu=460$ cm⁻¹. μR varie de 0,7 à 1,2 suivant la direction considérée. Nous avons donc effectué des corrections d'absorption à l'aide du programme de Wehe, Busing & Levy (1962) sur un polyèdre convexe.

Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de trouver les coordonnées des deux atomes de thallium indépendants. Après trois cycles d'affinement, $R=0,18$. Une suite de sections de Fourier des différences ($F_o - F_c$) nous a permis de déterminer les positions de quatre atomes de soufre. Le facteur d'incertitude est alors 0,12. Le dernier atome de soufre a été trouvé après correction d'absorption sur les facteurs de structure observés, sur des sections de Fourier des différences. Après trois cycles d'affinement sur toutes les réflexions mesurées, $R=0,072$, en gardant les facteurs d'agitation thermique isotrope.

Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965). Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de Busing,

Martin & Levy (1962) sur l'ordinateur UNIVAC 1110 de la Faculté des Sciences d'Orsay.*

Description de la structure

Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes sont donnés dans le Tableau 1. La projection

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30916: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope (avec leurs écarts-type)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Tl(1)	0,4082 (7)	0,5249 (3)	0,3440 (7)	2,3 (1)
Tl(2)	0,7768 (6)	0,6530 (3)	0,0703 (7)	1,9 (1)
S(1)	0,568 (3)	0,480 (1)	0,924 (4)	1,1 (4)
S(2)	0,645 (3)	0,374 (1)	0,065 (4)	0,7 (4)
S(3)	0,383 (4)	0,298 (2)	0,062 (6)	3,0 (6)
S(4)	0,167 (4)	0,347 (2)	0,247 (5)	2,5 (6)
S(5)	0,257 (3)	0,332 (1)	0,550 (4)	1,5 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) (avec leurs écarts-type)

1. Caractéristiques de la chaîne polysulfure

S(1)–S(2)	2,06 (3)	S(1)–S(2)–S(3)	107,6 (1,4)
S(2)–S(3)	2,16 (3)	S(2)–S(3)–S(4)	108,8 (1,8)
S(3)–S(4)	2,06 (4)	S(3)–S(4)–S(5)	108,2 (1,6)
S(4)–S(5)	2,08 (4)		

Angles dièdres

S(1)S(2)S(3)/S(2)S(3)S(4)	67,0 (2,2)
S(2)S(3)S(4)/S(3)S(4)S(5)	72,5 (2,1)

2. Caractéristiques des environnements de Tl(1) et Tl(2)

Distances Tl–S < 3,50 Å

Tl(1)–S(1)	3,04 (3)	Tl(2)–S(5 ⁱⁱⁱ)	3,10 (2)
Tl(1)–S(1 ⁱ)	3,21 (2)	Tl(2)–S(5 ⁱ)	3,12 (2)
Tl(1)–S(5 ⁱ)	3,26 (2)	Tl(2)–S(2 ⁱ)	3,30 (3)
Tl(1)–S(4)	3,43 (3)	Tl(2)–S(1)	3,35 (2)
Tl(1)–S(4 ⁱ)	3,43 (3)	Tl(2)–S(1 ⁱ)	3,37 (3)
Tl(1)–S(2)	3,49 (2)	Tl(2)–S(2 ⁱ)	3,38 (3)
		Tl(2)–S(4 ⁱⁱⁱ)	3,47 (3)

Angles S–Tl–S

S(1)–Tl(1)–S(1 ⁱ)	119,1 (0,7)
S(1 ⁱ)–Tl(1)–S(5 ⁱ)	77,3 (0,6)
S(5 ⁱ)–Tl(1)–S(1)	76,5 (0,6)
S(5 ⁱⁱⁱ)–Tl(2)–S(5 ⁱ)	89,2 (0,5)
S(5 ⁱ)–Tl(2)–S(2 ⁱ)	83,9 (0,5)
S(2 ⁱ)–Tl(2)–S(5 ⁱⁱⁱ)	113,0 (0,6)

3. Distances positionnant Tl(1) et Tl(2) par rapport au triangle S(1), S(2ⁱ), S(4ⁱ) (Fig. 2)

Tl(1)–S(1)	4,01 (3)	Tl(2)–S(1)	3,35 (2)
Tl(1)–S(2 ⁱ)	4,30 (2)	Tl(2)–S(2 ⁱ)	3,38 (3)
Tl(1)–S(4 ⁱ)	3,43 (3)	Tl(2)–S(4 ⁱ)	3,63 (3)
S(1)–S(2 ⁱ)	3,89 (3)	S(4 ⁱ)–S(1)	3,48 (4)
S(2 ⁱ)–S(4 ⁱ)	3,71 (3)	Tl(1)–Tl(2)	5,76 (4)

Correspondances entre les notations et les positions atomiques

Nul	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
i	$\frac{1}{2} - x$	\bar{y}	$\frac{1}{2} + z$
ii	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	\bar{z}
iii	\bar{x}	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$

de la structure sur le plan xOy parallèlement à c est représentée sur la Fig. 1. Nous pouvons ainsi remarquer que les cinq atomes de soufre indépendants forment des chaînes finies isolées. Les cations Tl^+ assurent la cohésion entre ces chaînes.

Les caractéristiques de la chaîne de soufre sont réunies dans le Tableau 2. Les distances S–S révèlent le caractère covalent de ces liaisons. De l'analyse des longueurs des liaisons soufre–soufre et des angles des dièdres correspondants dans différents composés, Hordvik (1966) a tracé d'après les données cristallographiques connues, une courbe établissant une relation entre la longueur de la liaison S–S centrale et l'angle du dièdre. Ainsi pour les angles de 67° et 72°, nous devrions avoir respectivement 2,06 et 2,05 Å. Si la longueur S(3)–S(4): 2,06 Å est très proche de 2,05 Å, il n'en est pas de même avec la longueur S(2)–S(3): 2,16 Å nettement supérieure. Les deux plus courtes distances entre deux atomes de soufre non directement réunis par covalence sont 3,35 et 3,37 Å, respectivement entre S(3), S(5) et S(2), S(3ⁱⁱⁱ).

Il est intéressant d'observer les environnements de chaque atome de soufre. En comparant les différentes distances Tl–S, nous pouvons remarquer que l'atome

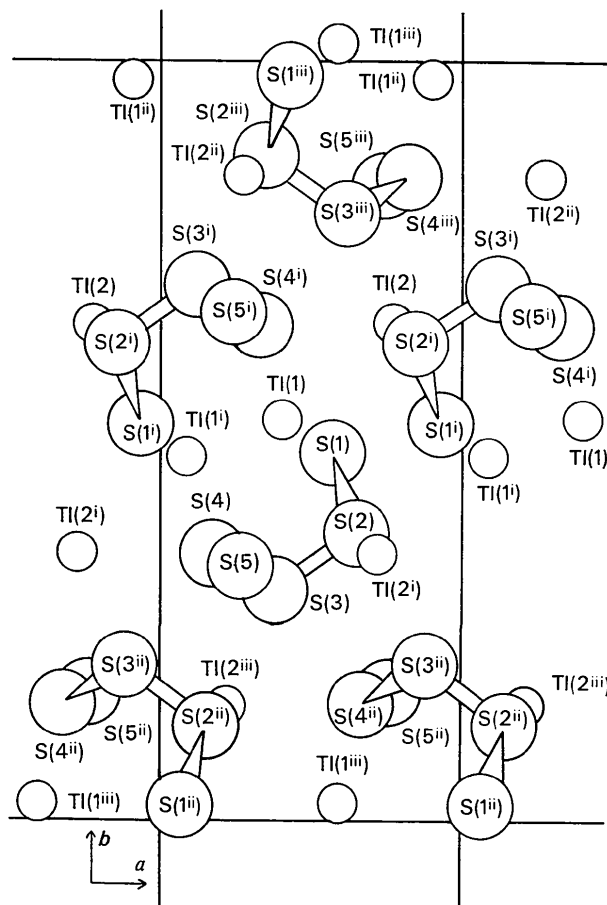


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy parallèlement à z .

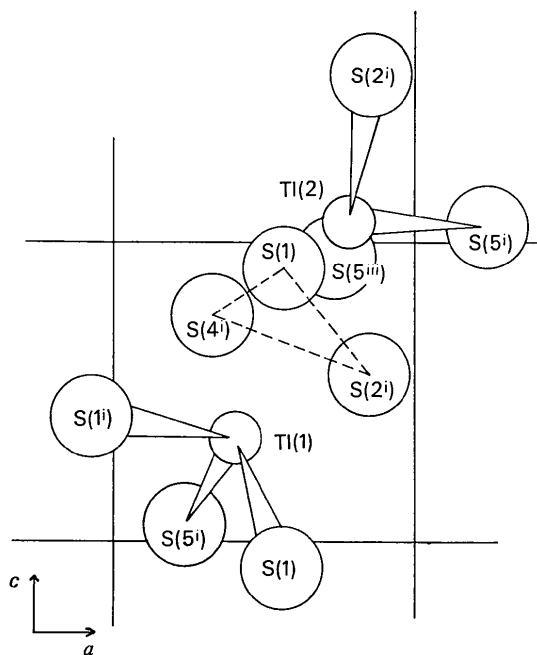


Fig. 2. Environnements de Tl(1) et Tl(2).

central S(3) n'a aucun atome de thallium à moins de 3,57 Å. Les atomes de soufre S(2) et S(4) situés immédiatement de part et d'autre du précédent, sont l'un et l'autre en présence de trois cations distants de 3,30 et 3,50 Å. Par contre, les atomes de soufre extrêmes S(1) et S(5) sont entourés par des atomes de thallium situés à des distances nettement plus courtes, compatibles avec des liaisons ioniques. Nous retrouvons cette dernière particularité dans les polysulfures cités précédemment avec $n \geq 3$, tels que $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et Cs_2S_6 .

Ceci est à rapprocher de l'hypothèse suggérée par Hordvik, à savoir que les charges négatives de l'ion S_n^{2-} seraient localisées sur les atomes de soufre terminaux.

Les atomes de thallium se trouvent tous situés dans des plans sensiblement parallèles à (130) et $(\bar{1}\bar{3}0)$. Les atomes Tl(1) et Tl(2) ont respectivement six et sept atomes de soufre à moins de 3,50 Å et leurs environnements sont très dissymétriques. Si nous observons, dans d'autres polysulfures, les polyèdres de coordination des cations, nous constatons qu'ils dérivent d'une figure géométrique légèrement distordue. Par exemple, dans Na_2S_4 , les atomes de sodium possèdent comme polyèdre de coordination soit un tétraèdre soit un octaèdre tous deux distordus. De même, dans $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les atomes de baryum sont situés à l'intérieur d'un antiprisme distordu à base carrée. L'hypothèse que nous pouvons formuler pour expliquer ces différentes distorsions est la présence des anions polysulfures qui créent une ossature rigide dans la structure.

Dans Tl_2S_5 , à cause de la présence du cation thallium monovalent, nous pouvons formuler une autre hypothèse. En effet, la paire d'électrons $6s^2$ du Tl^I peut jouer un rôle stéréochimique actif dans l'environnement du thallium.

Si nous nous basons sur la distance ion Tl-ion S classique (3,24 Å) en prenant le rayon ionique du thallium monovalent, nous pouvons conclure que les deux atomes de thallium présentent une coordination 3. En appliquant les prévisions de la théorie VSEPR (Gillespie, 1972), et en donnant au doublet $6s^2$ du Tl^I un rôle stéréochimique actif, nous pouvons considérer que le polyèdre de coordination des atomes de thallium dérive d'un tétraèdre formé par les trois atomes de soufre, la quatrième direction tétraédrique étant occupée par la paire d'électrons libres. Si nous observons la position de ces environnements tétraédriques dans la structure, nous constatons que les deux doublets sont situés de part et d'autre du plan d'un triangle formé par trois atomes de soufre, triangle lui-même placé sensiblement à mi-distance entre Tl(1) et Tl(2) (Fig. 2).

Ainsi l'étude structurale de ce composé complète notre connaissance sur les caractéristiques des chaînes de soufre dans les polysulfures. De plus elle met en évidence un environnement des atomes de thallium dont la dissymétrie peut s'expliquer par l'action conjuguée de l'anion pentasulfure et de la paire libre d'électrons du thallium monovalent.

Références

- ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2365-2370.
- ABRAHAMS, S. C. & GRISON, E. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 206-213.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- FÖPPL, H., BUSMANN, E. & FRORATH, F. K. (1962). *Z. anorg. allgem. Chem.* **314**, 12-20.
- FRASSON, E. & SCATTURIN, V. (1953). *Ann. Chim. (Roma)*, **43**, 561-565.
- FRASSON, E. & SCATTURIN, V. (1956). *Atti Ist. Veneto*, **114**, 60-66.
- GILLISPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885-1891.
- HORDVIK, A. & SLETTEN, E. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 3029-3030.
- KABRÉ, T. S. (1974). Thèse Doctorat ès-Sciences, Paris.
- MILLER, W. S. & KING, A. J. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 439-446.
- TEGMAN, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1463-1469.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-229.