

Structure du Pentasulfure de Digallium et de Plomb

PAR A. MAZURIER, S. JAULMES ET M. GUITTARD

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 23 octobre 1979, accepté le 8 avril 1980)

Abstract

The structure of $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ($M_r = 714.14$) has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is orthorhombic, with $a = 12.39$ (2), $b = 11.90$ (3), $c = 11.03$ (1) Å, $Z = 8$, space group $Pbca$, $V = 1626$ Å³, D_m (293 K) = 5.99 (8), $D_c = 5.85$ Mg m⁻³. The structure was refined to a final R of 0.065. The Ga atoms are in fourfold, the Pb atoms in eightfold and the S atoms in four- and fivefold coordination. This structure is essentially built up from two kinds of sheets parallel to the plane (100): alternately a sheet of $[\text{GaS}_4]$ tetrahedra and a sheet of $[\text{PbS}]_n$. The $[\text{GaS}_4]$ tetrahedra are linked in groups of four. The Pb atoms ensure the cohesion between two sheets of $[\text{GaS}_4]$ tetrahedra.

Introduction

Dans le but de rechercher des électrodes spécifiques pour le dosage du plomb, le système Ga_2S_3 –PbS a été étudié par Chilouet, Guittard & Mazurier (1980). Quatre phases cristallisées ont été identifiées à partir de Ga_2S_3 : une solution solide hexagonale de type wurtzite à haute température, une solution solide de type blende à basse température avec de nombreux défauts de réseaux, une phase PbGa_2S_4 isotype de EuGa_2S_4 (Roques, Rimet, Declercq & Germain, 1979), enfin, une phase de formule $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ objet de cette étude.

Notons qu'une zone de verres englobe, à haute température, les deux compositions PbGa_2S_4 et $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Des monocristaux de chacun de ces composés ont été obtenus par cristallisation des verres de même formule vers 873 K.

Les monocristaux de $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ sont rouges alors que ceux de PbGa_2S_4 sont jaunes. Ils se développent à la surface de cavités qui se forment dans le verre, suivant une disposition très semblable à celle des géodes.

Techniques expérimentales

Les cristaux ont un aspect brillant, de couleur rouge, sans forme géométrique particulière. Nous avons choisi un cristal de forme sensiblement parallélépipédique (80

$\times 60 \times 100$ µm). Une étude préliminaire à l'aide d'une chambre de Weissenberg a permis de déterminer la maille cristalline: orthorhombique, de groupe spatial $Pbca$ ($Ok\bar{l}: k = 2n; h0l: l = 2n; hk0: h = 2n$).

Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudre en utilisant la méthode des moindres carrés. La masse volumique a été mesurée par pycnométrie à 293 K.

Les intensités de 2064 réflexions indépendantes ont été collectées jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$ sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex (monochromateur de graphite) avec un balayage $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Nous ne conservons que 1320 réflexions dont les intensités mesurées I sont telles que $I > 2\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit du taux de comptage effectué par l'appareil. Ces réflexions sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

Détermination et affinement de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 1,34$ Å². La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée avec les 120 E supérieurs à 1,74 (la plus forte valeur étant de 3,13) par le programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971).

Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les trois phases symboliques utilisées pour le départ sont les suivantes: 492: 2,73(+); 1,2,14: 2,62(+); 511: 1,99(+); 222: 2,74(A); 10,2,2: 2,91(B); 10,4,4: 3,13(C).

Le choix de ces six réflexions de départ nous donne cinq solutions. Parmi celles-ci, celle qui présente la meilleure figure de mérite donne une série de Fourier des E où l'on trouve pour une unité asymétrique deux pics de poids égaux que nous avons supposé être de plomb.

Les positions de ces deux atomes, obtenues par les méthodes directes, permettent une bonne interprétation de la fonction de Patterson.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *et facteurs de température équivalents isotropes* B_{eq} *pour* $Pb_2Ga_2S_5$

$B_{eq} = \frac{3}{2}\pi^2 \sum U_{ij}$. Les écarts types sur les coordonnées sont entre parenthèses [tous les atomes sont en position 8(c)].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
Pb(1)	3055 (1)	2553 (2)	2354 (2)	1,67 (5)
Pb(2)	2067 (1)	174 (2)	9899 (2)	1,84 (5)
Ga(1)	432 (4)	3003 (5)	645 (4)	1,19 (8)
Ga(2)	252 (4)	396 (5)	2650 (4)	1,15 (8)
S(1)	2152 (8)	2893 (10)	66 (10)	1,40 (9)
S(2)	4316 (9)	1132 (10)	741 (11)	1,41 (9)
S(3)	9713 (9)	1245 (11)	874 (11)	0,10 (9)
S(4)	2061 (9)	298 (11)	2539 (9)	1,50 (9)
S(5)	365 (10)	3633 (9)	2590 (11)	1,30 (9)

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et angles de liaison* (°)

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0) x, y, z ; (I) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; (II) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (III) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; (IV) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (V) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (VI) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (VII) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$.

Codes des opérations de translations: (0) position initiale; (1) $\bar{1}00$; (2) $00\bar{1}$; (3) $0\bar{1}1$; (4) $10\bar{1}$; (5) 010 ; (6) $10\bar{1}$; (7) $00\bar{1}$; (8) $\bar{1}10$.

Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

(a) Ga—S des tétraèdres [GaS₄]

Ga(1)—S(1)	2,23 (1)	Ga(2)—S(2)(VII,1)	2,29 (1)
—S(2)(1,1)	2,30 (1)	—S(3)(1)	2,30 (1)
—S(3)(1)	2,29 (1)	—S(4)	2,25 (1)
—S(5)	2,27 (1)	—S(5)(II,5)	2,25 (1)

(b) S—S (entre soufres des tétraèdres [GaS₄])

S(1)—S(2)(I,1)	3,80 (2)	S(2)(VII,1)—S(3)(1)	3,77 (2)
—S(3)(1)	3,71 (2)	—S(4)	4,02 (2)
—S(5)	3,66 (2)	—S(5)(II,5)	3,63 (2)
S(2)(I,1)—S(3)(1)	3,63 (2)	S(3)(1)—S(4)	3,61 (2)
—S(5)	3,91 (2)	—S(5)(II,5)	3,54 (2)
S(3)(1)—S(5)	3,51 (2)	S(4)—S(5)(II,5)	3,60

(c) S—Ga—S

S(1)—Ga(1)—S(2)(I,1)	114,2 (4)	S(2)(VII,1)—Ga(2)—S(3)(1)	110,1 (5)
S(1)—Ga(1)—S(3)(1)	110,5 (5)	S(2)(VII,1)—Ga(2)—S(4)	124,5 (5)
S(1)—Ga(1)—S(5)	108,9 (5)	S(2)(VII,1)—Ga(2)—S(5)(II,5)	106,0 (5)
S(2)(I,1)—Ga(1)—S(3)(1)	104,4 (5)	S(3)(1)—Ga(2)—S(4)	105,4 (4)
S(2)(I,1)—Ga(1)—S(5)	117,2 (5)	S(3)(1)—Ga(2)—S(5)(II,5)	102,2 (5)
S(3)(1)—Ga(1)—S(5)	100,5 (5)	S(4)—Ga(2)—S(5)(II,5)	106,5 (5)

(d) Ga—Ga inférieures à 4,00 Å

Ga(1)—Ga(2)(II)	3,52 (1)	Ga(1)—Ga(2)	3,82 (9)
Ga(1)—Ga(2)(VI,7)	3,82 (7)		

(e) Pb—S

Pb(1)—S(1)	2,79 (1)	Pb(2)—S(1)(V,3)	2,89 (1)
—S(1)(VI)	3,24 (1)	—S(1)(2)	3,24 (1)
—S(2)	2,91 (1)	—S(2)(2)	3,15 (1)
—S(3)(VII,1)	3,23 (1)	—S(3)(IV,4)	2,90 (1)
—S(4)	2,96 (1)	—S(3)(6)	3,36 (1)
—S(4)(V)	3,28 (1)	—S(4)(III)	2,87 (1)
—S(5)(VII)	3,14 (1)	—S(4)(2)	2,92 (1)
—S(5)	3,58 (1)	—S(5)(VI)	3,60 (1)

Un affinement avec ces deux atomes est alors réalisé avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) et converge rapidement à $R = 0,27$.

Le calcul de la densité électronique permet de localiser, dans un premier temps, les deux atomes de gallium, puis une série de Fourier des différences affectuée à partir des phases de ces atomes permet de déterminer la position des cinq atomes de soufre.

L'introduction dans l'affinement de tous les atomes affectés de coefficients d'agitation thermique isotrope fait descendre R à la valeur de 0,118 et à 0,104 en affectant tous les atomes d'une agitation thermique anisotrope.

Une correction d'absorption est réalisée en assimilant le cristal à un parallélépipède ($80 \times 60 \times 100 \mu\text{m}$) au moyen du programme d'Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965) et permet d'abaisser la valeur du facteur R à 0,091.

Un nouveau cycle d'affinement effectué avec le programme ORXFLS de Busing (1971), en tenant compte de la diffusion anormale et en introduisant une correction de l'extinction secondaire dans le cristal, selon une méthode simplifiée qui dérive de la formulation de Zachariasen (Becker & Coppens, 1975), donne un R de 0,074.

Enfin, en appliquant la pondération $W_F = 1/\sigma^2(F) = 4Lp[I/\sigma^2(I)]$ (Lp étant le facteur de Lorentz-polarisation), le facteur R converge à une valeur finale égale à 0,065.

Les différents affinements ont été réalisés à l'aide des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique équivalents isotropes des atomes indépendants.*

Description de la structure

Dans cette structure, les atomes de gallium présentent la coordinence quatre. Ils ont un environnement tétraédrique. L'atome de gallium Ga(1) est coordonné à quatre atomes de soufre de type S(1), S(2), S(3) et S(5), alors que l'atome de gallium Ga(2) est coordonné à quatre atomes de soufre de type S(2), S(3), S(4) et S(5). Dans chaque cas, les distances Ga—S varient de 2,23 à 2,30 Å, valeurs en bon accord avec la somme des rayons de covalence dans les structures tétraédriques (Pauling, 1960): $1,26(\text{Ga}) + 1,04(\text{S}) = 2,30 \text{ Å}$ ainsi qu'avec les distances données dans EuGa_2S_4 .

Les principales distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35321: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

On observe pour chaque atome de plomb, sept distances Pb—S comprises entre 2,79 et 3,36 Å, et une huitième distance nettement plus longue, voisine de 3,60 Å. Les environnements des atomes de plomb sont assez dissymétriques. Nous avons cherché à estimer à partir d'un polyèdre de coordinence de Voronoj modifié (Carter, 1972) les angles solides ω sous lesquels l'ion central voit les ions environnants selon la méthode décrite par Besancon (1980). Les faces du polyèdre sont définies perpendiculairement aux vecteurs interatomiques et les partagent dans le rapport des rayons ioniques. La contribution d'un ion à la coordinence est mesurée par le rapport $\text{coordinence}/4\pi$ et les angles solides sont exprimés en pourcentage de la sphère de coordination.

Le polyèdre de Voronoj de chaque ion plomb a été déterminé en utilisant pour rayons ioniques du plomb, du gallium et du soufre, des valeurs respectivement égales à 1,20, 0,62 et 1,84 Å, et en ne prenant en considération que les ions situés à une distance inférieure à 4 Å. Les volumes des polyèdres ainsi obtenus sont sensiblement les mêmes. Les angles solides sous lesquels l'ion central 'voit' les faces du polyèdre sont donnés dans le Tableau 3. On observe que la contribution des atomes distants de plus de 3,40 Å est voisine de 6%, ce qui n'est pas négligeable. Nous devons donc considérer que, pour chaque atome de plomb, l'atome de soufre situé à une distance proche de 3,60 Å interagit avec le plomb. Le plomb est donc lié à huit atomes de soufre et possède un 'indice de coordinence' voisin de 7,5.

Il ressort de l'étude du polyèdre de Voronoj qu'en dépit d'une dissymétrie de site prononcée, les ions plomb ont un environnement compact.

L'atome de plomb Pb(1) est donc coordonné à huit atomes de soufre: deux de type S(1), un de type S(2), un de type S(3), deux de type S(4) et deux de type S(5) alors que l'atome de plomb Pb(2) est coordonné à huit atomes de soufre: deux de type S(1), un de type S(2), deux de type S(3), deux de type S(4) et un de type S(5).

Tableau 3. Fractions d'angle solide ($\times 10^2$) sous lequel l'ion central (Pb) voit la face du polyèdre de Voronoj normale à la liaison Pb—S

Pb(1)—S(1)	18,2	Pb(2)—S(1)(V,3)	15,0
—S(1)(VI)	12,0	—S(1)(2)	11,5
—S(2)	13,3	—S(2)(2)	12,2
—S(3)(VII,1)	9,9	—S(3)(IV,4)	14,9
—S(4)	14,1	—S(3)(6)	8,1
—S(4)(V)	12,2	—S(4)(III)	15,9
—S(5)(VII)	12,9	—S(4)(2)	16,7
—S(5)	6,8	—S(5)(VI)	5,7
Autres atomes	0,6		
Volume de polyèdre			
$V[\text{Pb}(1)]$	13,3 Å ³	$V[\text{Pb}(2)]$	12,4 Å ³

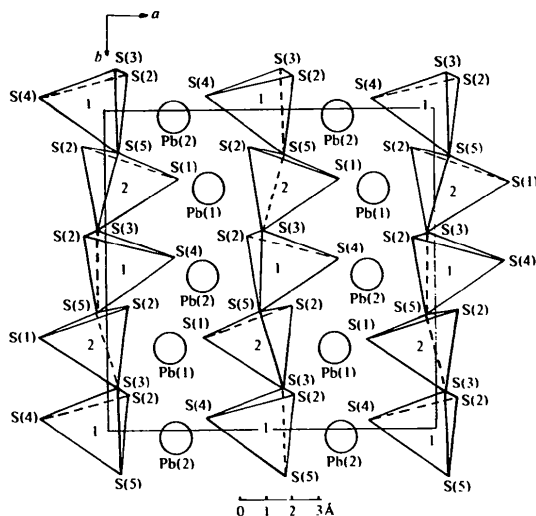


Fig. 1. Projection des feuillets sur le plan (001). Les deux types de tétraèdres 'Ga(1)' ou 'Ga(2)' sont numérotés par 1 ou par 2.

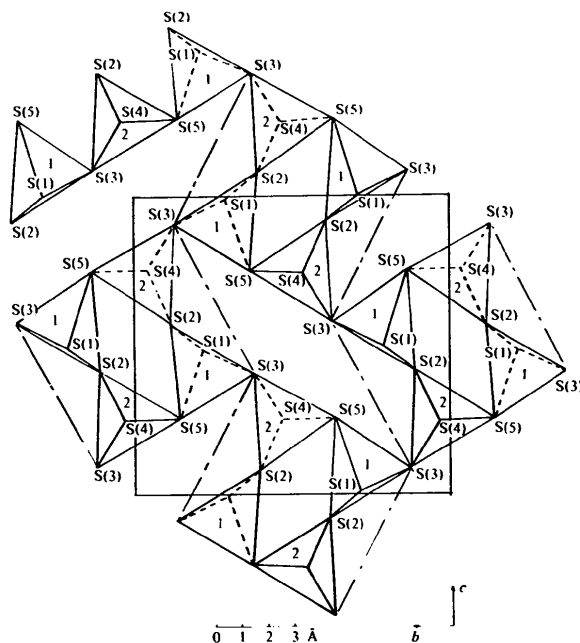


Fig. 2. Projection d'un feuillet de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ sur le plan (100) mettant en évidence un motif de quatre groupes de quatre tétraèdres; les deux types de tétraèdres 'Ga(1)' ou 'Ga(2)' sont numérotés par 1 ou par 2.

Les distances Pb—S obtenues sont en bon accord avec celles données par Susa & Steinfink (1971) pour GePb_2S_4 .

L'atome de soufre S(2) a la coordinence quatre, alors que les atomes de soufre S(1), S(3), S(4) et S(5) ont la coordinence cinq.

Cette structure feuilletée (Fig. 1) parallèlement au plan (100) est constituée alternativement d'une couche de tétraèdres $[\text{GaS}_4]_n$ et d'une couche $[\text{PbS}]_n$, les deux

couches étant fortement imbriquées grâce aux atomes de soufre communs aux deux types d'environnement du plomb et du gallium.

La couche de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ contient des motifs formés de quatre groupes de quatre tétraèdres (Fig. 2), les tétraèdres 'Ga(1)' alternant avec les tétraèdres 'Ga(2)'. Les groupes de quatre tétraèdres sont toujours reliés les uns aux autres par l'atome de soufre de type S(3) tandis que les atomes de soufre de type S(2) et S(5) forment les sommets communs au sein du groupe.

Les atomes de soufre de type S(1) et S(4) ne sont pas mis en commun.

Nous pouvons considérer que les feuillets de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ forment des chaînes infinies de motifs de quatre groupes de quatre tétraèdres $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]_n^{8n-}$.

La couche de polyèdres (PbS_8), par suite de la dissymétrie des environnements des atomes de plomb, est beaucoup plus difficile à décrire. Mais tant pour les polyèdres 'Pb(1)' que pour les polyèdres 'Pb(2)', l'on peut remarquer qu'ils forment des chaînes par la mise en commun des atomes de soufre de type S(1) et S(4), atomes qui justement ne sont pas mis en commun à l'intérieur des groupes de tétraèdres (GaS_4).

Dans cette structure, le plomb, du fait de sa coordination avec huit atomes de soufre, assure la cohésion entre les chaînes $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]_n^{8n-}$.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BESANCON, P. (1980). *J. Solid State Chem.* A paraître.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* 5, 300–313.
- CHILOUET, A., GUITTARD, M. & MAZURIER, A. (1980). *Mater. Res. Bull.* A paraître.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ème} éd., p. 246. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROQUES R., RIMET, R., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1979). *Acta Cryst.* B35, 555–557.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* 3, 75–82.

Acta Cryst. (1980). B36, 1993–1996

Etude par Diffraction Neutronique de Mn_2SnS_4 . Affinement de la Structure Cristallographique et Détermination de la Structure Magnétique

PAR M. WINTENBERGER*

Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche Fondamentale, CENG 85 X, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET J. C. JUMAS

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

(Reçu le 19 octobre 1979, accepté le 19 mars 1980)

Abstract

The crystal structure of Mn_2SnS_4 , first solved in space group $C2/m$ with cell dimensions $a = 6.410$ (4), $b = 3.664$ (3), $c = 7.397$ (4) Å, $\beta = 125.19$ (3)°, $Z = 1$ [Jumas, Ribes, Maurin & Philippot (1978). *Ann. Chim. (Paris)*, 3, 125–134], has been shown by neutron dif-

fraction to belong to space group $Cmmm$ with cell dimensions $a = 7.397$ (4), $b = 10.477$ (7) and $c = 3.664$ (3) Å, $Z = 2$. The structure has been refined, using the X ray data of the previous work, to a final R of 0.031 (weighted $R = 0.038$). The magnetic structure has been studied. As for α - MnS , the coupling to next-nearest neighbours is antiferromagnetic. It is not possible to distinguish between propagation vectors $\mathbf{k} = (1,1,0)$ and $\mathbf{k} = (0,1,\frac{1}{2})$ which differ by the sign of the magnetic coupling between nearest neighbours along the [100] and [001] directions.

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale, LA 200, UER, SPCB, Université René Descartes, 75270 Paris CEDEX 05, France.