

Structure du Pentasulfure de Digallium et de Diétain, $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$

PAR A. MAZURIER, F. THEVET ET S. JAULMES

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 3 novembre 1982, accepté le 21 février 1983)

Abstract. $M_r = 537.12$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 12.41$ (1), $b = 6.22$ (1), $c = 10.88$ (1) Å, $Z = 4$, $V = 840$ Å³, D_m (293 K) = 4.30 (5), $D_x = 4.25$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 13.85$ mm⁻¹, $F(000) = 968$, $R = 0.062$ for 1470 independent reflections. The Ga atoms are in fourfold, the Sn atoms in five- and sixfold and the S atoms in three- and fourfold coordinations. The structure is essentially built up from two kinds of sheets parallel to the plane (100): alternately a sheet of $[\text{GaS}_4]_n$ tetrahedra and a sheet of $[\text{Sn}_2\text{S}_{11}]_n$. The $[\text{GaS}_4]$ tetrahedra are linked in groups of two, sharing their opposite edges. It is possible to explain the asymmetric environment of tin by the stereochemical effect of the $5s^2$ non-bonded pair of Sn^{2+} .

Introduction. La structure de $\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{S}_5$ a été étudiée par Mazurier, Jaulmes & Guittard (1980). Nous avons entrepris un travail comparable sur un dérivé analogue à base d'étain(II). Thevet, Dagron & Flahaut (1981) ont construit le diagramme de phase du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-SnS}$; ils ont mis en évidence deux phases: $\text{Ga}_6\text{SnS}_{10}$ et $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$. Ce dernier composé est préparé par union directe des sulfures constitutifs dans une ampoule de silice scellée sous vide à 903 K. Les monocristaux de couleur rouge se forment après un recuit d'un mois à 873 K.

Partie expérimentale. Les cristaux ont un aspect brillant, de couleur rouge, sans forme géométrique particulière. Nous avons choisi un cristal de forme sensiblement parallélépipédique ($80 \times 185 \times 290$ µm). Une étude préliminaire à l'aide d'une chambre de Weissenberg a permis de déterminer les paramètres de la maille et le groupe spatial $Pna2_1$ ou $Pnam$ ($0kl:k + l = 2n$; $h0l: \bar{l} = 2n$). La répartition statistique des facteurs de structure normalisés, en fonction de leur intensité, est cohérente avec le groupe non centrosymétrique $Pna2_1$.

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 1599 réflexions indépendantes ont été collectées; $2\theta \leq 65^\circ$; diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex (monochromateur de graphite);

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; 1470 réflexions [$I > 3\sigma(I)$] conservées, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit du taux de comptage effectué par l'appareil; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; enfin, une correction d'absorption a été effectuée au moyen du programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

La structure a été recherchée à l'aide de la version 1980 du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Une série de Fourier, calculée à partir des phases de la solution qui a la figure de mérite la plus élevée, fait apparaître, dans l'unité asymétrique, quatre pics de poids différents: deux pics de poids élevé que l'on attribuera à de l'étain et deux pics de moindre poids considérés comme du gallium. Plusieurs autres séries de Fourier des différences effectuées à partir des phases de ces atomes permettent de placer successivement tout d'abord trois atomes de soufre et, enfin, les deux derniers atomes de soufre. Ces positions atomiques sont introduites dans le programme *ORXFLS* de Busing (1971). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits pour tous les atomes. Une correction de l'extinction secondaire est faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975). Le facteur R atteint alors la valeur de 0,062 pour 1470 réflexions indépendantes compte-tenu de la dispersion et de la diffusion anormale.

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

* 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 38442:10 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents isotropes B_{eq} pour $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$

$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum U_{ij}$, les écarts types sur les coordonnées sont entre parenthèses.

| | x | y | z | $B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$ |
|-------|----------|----------|----------|-----------------------------|
| Sn(1) | 4788 (1) | 545 (2) | 7554 (1) | 1,67 (6) |
| Sn(2) | 9548 (1) | 508 (2) | 9820 (2) | 1,77 (5) |
| Ga(1) | 6804 (1) | 6450 (3) | 7824 (2) | 1,29 (9) |
| Ga(2) | 7321 (1) | 1374 (3) | 6129 (2) | 1,29 (8) |
| S(1) | 7142 (4) | 9879 (8) | 1353 (4) | 1,45 (17) |
| S(2) | 9969 (4) | 1380 (8) | 2246 (4) | 1,43 (17) |
| S(3) | 9405 (4) | 6377 (8) | 364 (4) | 1,55 (19) |
| S(4) | 2729 (4) | 66 (8) | 3046 (4) | 1,46 (20) |
| S(5) | 8289 (3) | 9640 (7) | 4668 (4) | 1,43 (17) |

Tableau 2. Distances (Å) interatomiques pour $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$

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

Code des opérations de translations: (0) position initiale; (1) 100; (2) 001; (3) 010; (4) 100; (5) 110; (6) 110; (7) 101; (8) 011; (9) 200; (10) 210.

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

Polyèdres Ga-S

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Ga(1)-S(1)(II,5) | 2,286 (5) | Ga(2)-S(1)(II,6) | 2,291 (5) |
| -S(2)(II,1) | 2,289 (5) | -S(3)(II,6) | 2,299 (5) |
| -S(4)(I,5) | 2,255 (5) | -S(4)(I,1) | 2,272 (5) |
| -S(5)(II,6) | 2,304 (5) | -S(5)(3) | 2,265 (5) |

Polyèdres Sn-S

| | | | |
|--------------------|-----------|---------------|-----------|
| Sn(1)-Sn(2)(III,4) | 3,492 (2) | Sn(2)-S(3)(8) | 2,641 (5) |
| Sn(1)-S(2)(II,6) | 2,628 (5) | -S(5)(I,10) | 2,691 (4) |
| -S(3)(II,6) | 2,637 (5) | -S(2)(2) | 2,745 (5) |
| -S(1)(I,5) | 2,742 (5) | -S(2)(I,9) | 3,096 (5) |
| -S(4)(I,1) | 3,151 (5) | -S(4)(I,1) | 3,441 (5) |
| -S(3)(III,7) | 3,317 (5) | -S(1)(8) | 3,443 (5) |

Les atomes de gallium Ga(1) et Ga(2) ont un environnement tétraédrique. Les distances Ga-S (Tableau 2) varient de 2,25 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 observées dans $\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{S}_5$ (Mazurier *et al.*, 1980).

Les atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) présentent des environnements très dissymétriques. La distance Sn(1)-Sn(2) étant de 3,49 Å, nous considérons que les atomes de soufre situés à une distance de l'étain supérieure à 3,49 Å ne sont pas liés. On observe pour chaque atome d'étain, trois distances Sn-S relativement courtes comprises entre 2,62 et 2,74 Å, partiellement covalentes (somme des rayons covalents: 2,44 Å). D'autre part, pour l'atome d'étain Sn(1), deux distances Sn-S nettement plus longues: 3,15 et 3,32 Å et pour l'atome d'étain Sn(2), trois distances Sn-S également très longues, allant de 3,10 à 3,44 Å. Des distances de liaison Sn-S aussi longues ont déjà été admises, entre autres, dans l'étude de la structure Eu_2SnS_5 (Jaulmes, Julien-Pouzol, Laruelle & Guittard, 1982).

L'atome Sn(1) se trouve légèrement en avant du plan de base d'une pyramide tétragonale déformée, dont les sommets sont des atomes de soufre, alors que l'atome Sn(2) se trouve, lui, légèrement en avant du plan de base d'une pyramide pentagonale déformée, dont les sommets sont des atomes de soufre.

Ces dissymétries observées dans l'environnement de l'étain peuvent être attribuées à la présence de la paire électronique non liée 'E' caractéristique du degré d'oxydation (+2) de l'étain, d'autant que dans les deux cas, l'atome d'étain Sn(1) ou Sn(2) se trouve à l'extérieur du polyèdre formé par les atomes de soufre: un tel déplacement de l'atome métallique à l'extérieur du polyèdre formé par les non-métaux est toujours observé lorsque la paire non liée a un rôle stéréochimique (Galy, Meunier, Anderson & Åström, 1975).

En fait, les deux atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) se trouvent donc (Fig. 1) à l'intérieur d'un polyèdre formé par onze atomes de soufre. Il est constitué de deux pyramides, l'une à base pentagonale [S(1), S(4), S(2), S(5), S(7)], l'autre à base quadrilatère [S(1), S(3), S(4), S(1)]. Cinq arêtes lient les sommets de ces deux bases (Fig. 1).

Les deux atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) sont contigus, ce qui manifeste la présence des deux paires libres voisines.

Cette structure feuilletée parallèlement au plan (100) est constituée alternativement d'une couche de tétraèdres $[\text{GaS}_4]_n$ (Fig. 2) et d'une couche de polyèdres $[\text{Sn}_2\text{S}_{11}]_n$, les deux couches étant fortement imbriquées grâce aux atomes de soufre communs aux deux types d'environnement de l'étain et du gallium (Fig. 3).

La couche de tétraèdres $[\text{GaS}_4]_n$ (Fig. 3) contient des motifs composés de quatre groupes de deux tétraèdres, formant une cavité approximativement triangulaire, dont l'axe est parallèle à la direction [100], les tétraèdres 'Ga(1)', alternant avec les tétraèdres 'Ga(2)'.

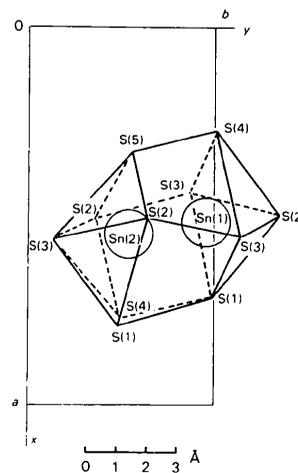


Fig. 1. Projection sur le plan (001) du polyèdre contenant les atomes d'étain Sn(1) et Sn(2).

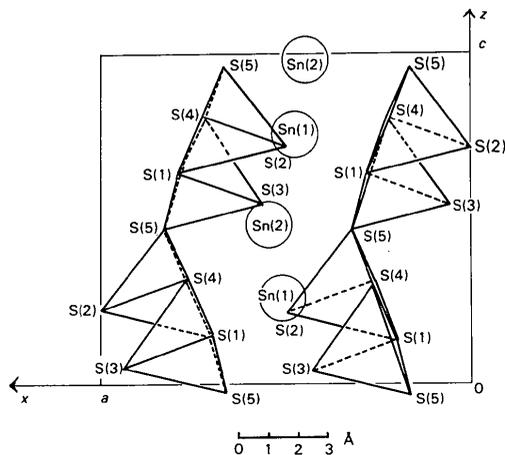


Fig. 2. Projection des feuillets sur le plan (010). Les deux types de tétraèdres 'Ga(1)' ou 'Ga(2)' sont numérotés par 1 ou par 2.

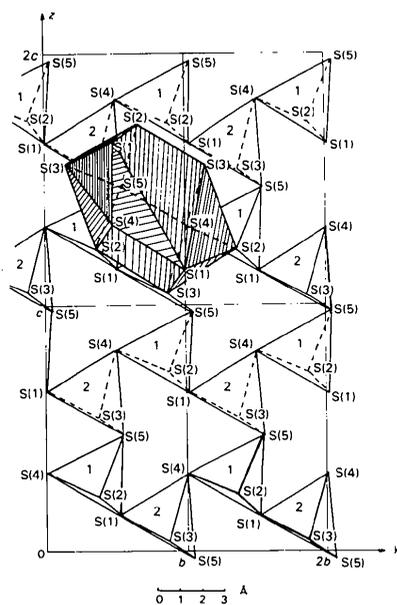


Fig. 3. Projection d'un feuillet de tétraèdres $[GaS_4]_n$ et d'un polyèdre $[Sn_2S_{11}]$ sur le plan (100) mettant en évidence les cavités triangulaires formées par les enchaînements de tétraèdres et l'insertion d'un bloc $[Sn_2S_{11}]$ dans ces cavités. Les deux types de tétraèdres 'Ga(1)' ou 'Ga(2)' sont numérotés par 1 ou par 2.

Seuls sont mis en commun dans la constitution de ces motifs les atomes de soufre S(1), S(4) et S(5), les atomes de soufre S(2) et S(3) n'appartenant qu'à un seul tétraèdre.

Nous pouvons considérer que les feuillets de tétraèdres $[GaS_4]_n$ forment des enchaînements infinis de motifs de quatre groupes de deux tétraèdres.

Dans cette structure, l'étain, du fait de sa coordination se traduisant par la formation de polyèdres $[Sn_2S_{11}]$ comprenant 11 atomes de soufre, assure la cohésion entre les feuillets $[GaS_4]_n$.

Cette structure présente plusieurs analogies avec la structure $Ga_2Pb_2S_5$ (Mazurier *et al.*, 1980):

—elles sont toutes deux feuilletées parallèlement au plan (100) avec une alternance entre couches $[GaS_4]_n$ et couches $(MS)_n$ ($M = Pb, Sn$);

—dans chaque cas, sur les cinq atomes de soufre, seuls trois sont partagés entre les tétraèdres $[GaS_4]$;

—c'est le plomb ou l'étain par leur environnement qui assure la cohésion entre les feuillets $[GaS_4]_n$; et aussi plusieurs différences:

—dans le cas de Ga_2SnS_5 , la couche de tétraèdres $[GaS_4]_n$ contient des motifs formés de quatre groupes de deux tétraèdres, alors que dans le cas de $Ga_2Pb_2S_5$, il s'agit de motifs formés de quatre groupes de quatre tétraèdres;

—dans le cas de Ga_2SnS_5 , la présence de la paire libre 'E' est clairement établie par l'importante dissymétrie constatée dans les environnements des atomes d'étain et par la présence de deux atomes d'étain contigus, manifestant l'interaction entre deux paires libres voisines. Dans le cas de $Ga_2Pb_2S_5$, bien que constatant une dissymétrie dans les environnements des atomes de plomb, ceux-ci sont mieux entourés par les atomes de soufre: la paire libre n'intervient pas.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* 13, 142–159.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S., JULIEN-POUZOL, M., LARUELLE, P. & GUITTARD, M. (1982). *Acta Cryst.* B38, 79–82.
 MAZURIER, A., JAULMES, S. & GUITTARD, M. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1990–1993.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd., p. 246. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 THEVET, F., DAGRON, C. & FLAHAUT, J. (1981). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 293, 275–277.