

Structure Cristalline du Sulfure de Cuivre et d'Étain $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL ET J. RIVET

Laboratoire de Chimie Structurale LA 200 (Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris CEDEX, France

ET J. C. JUMAS ET M. MAURIN

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

(Reçu le 7 juillet 1980, accepté le 29 mai 1981)

Abstract

The ternary compound $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ was found in the Cu_2S – SnS_2 system. It shows a defect spinel-type structure in a cubic cell, space group $F43m$, with $a = 10.393(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 1123(1) \text{ \AA}^3$; $d_m = 4.60$, $d_x = 4.53 \text{ Mgm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12 \text{ mm}^{-1}$. The structure has been refined by least squares to a final R of 0.060 for the 115 observed data. In this defect spinel-type structure the cation distribution shows tetrahedral and octahedral site vacancies. Thus, half of the tetrahedral sites and 15/16 of the octahedral sites are respectively occupied by Cu^+ and Sn^{4+} ions. The compound can therefore be written as $(\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})(\text{Sn}_{1.875}\square'_{0.125})\text{S}_4$.

Introduction

Le ternaire Cu – Sn – S a fait l'objet d'études détaillées (Khanfer, Rivet & Flahaut, 1974; Wang, 1974; Moh, 1975). Celles-ci ont montré l'existence de plusieurs phases nouvelles, toutes situées dans le système Cu_2S – SnS_2 , pour des compositions (exprimées en proportion molaire de sulfure de cuivre Cu_2S) 0,6666; 0,50; 0,40 et 0,20 auxquelles correspondent respectivement les formules Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ et $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (Khanfer *et al.*, 1974). A cette dernière phase, cubique de paramètre $a = 10,40 \text{ \AA}$, Wang (1974, 1975) attribue des compositions légèrement différentes de formule $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ (0,25) puis $\text{Cu}_2\text{Sn}_{3,5}\text{S}_8$ (0,222). Au cours de l'étude de la structure que nous présentons ici, nous montrerons que cette composition est en réalité de 0,1176 à laquelle correspond la formule $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$.

La préparation de la phase $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ est réalisée par union directe des éléments. Le mélange des trois constituants introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide est chauffé à 1373 K, puis refroidi lentement dans le four. Pour obtenir des cristaux de plus grandes dimensions, l'échantillon précédemment préparé est recuit deux mois à 573 K.

Données expérimentales

Les conditions d'existence pour les réflexions hkl de type $h + k$, $k + l$, $(l + h) = 2n$ sont compatibles avec cinq groupes possibles: $F23$, $Fm3$ (classe de Laue $m3$) et $F432$, $F43m$, $Fm3m$ (classe de Laue $m3m$). La mise en évidence, à l'aide de clichés de précession de Buerger, d'un axe d'ordre 4 nous a permis d'éliminer les deux groupes appartenant à la classe de Laue $m3$.

Le cristal sélectionné est un parallélépipède allongé de couleur noire et de dimensions $88 \times 34 \times 24 \text{ \mu m}$. Les intensités de toutes les réflexions indépendantes par symétrie et non éteintes jusqu'à un angle θ limite de 30° (115 au total) ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 pour les radiations $K\alpha$ du molybdène réfléchies par une lame de graphite ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) en utilisant un balayage ω – 2θ . Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dus à l'absorption. Ces derniers ont été mis en évidence par l'enregistrement des intensités de dix réflexions au cours du mouvement ψ qui montre des variations de 10 à 40%. Ces corrections ont été réalisées à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les dimensions du cristal ainsi que son orientation par rapport au trièdre de référence du diffractomètre ont été affinées à l'aide du programme de calcul *FACIES* (Rigault, Tomas & Guidi-Morosini, 1979).

Détermination et affinement de la structure

Le diagramme de poudre de $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ étant comparable à ceux observés pour des phases présentant des structures de type spinelle dans des mailles aux dimensions voisines, telles Fe_2SnS_4 ou $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ (Jumas, Philippot & Maurin, 1977, 1979) nous avons supposé dans un premier temps que ce composé

présentait également une structure pouvant être rattachée au type spinelle. Les mesures diffractométriques montrent en outre que les réflexions $hk0$ avec $h+k=4n$ ont des intensités très faibles qui conduisent si on les néglige au groupe d'espace $Fd3m$ du spinelle naturel MgAl_2O_4 .

Cette hypothèse a alors été vérifiée par un affinement tenant compte uniquement des réflexions d'intensité forte (environ la moitié des réflexions mesurées) dans le groupe d'espace $Fd3m$ avec comme positions atomiques de départ, les positions classiques du type spinelle:

| | | | |
|-------|---------------|---------------|---------------|
| 8(a) | 0 | 0 | 0 |
| 16(d) | $\frac{5}{8}$ | $\frac{5}{8}$ | $\frac{5}{8}$ |
| 32(e) | 0,38 | 0,38 | 0,38 |

occupées respectivement par les atomes de cuivre, d'étain et de soufre. Après quatre cycles d'affinement le facteur R atteint la valeur 0,064.

La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leurs intensités montre que le groupe d'espace est probablement non centrosymétrique ce qui élimine le groupe $Fm3m$. D'autre part, les positions 4(a), 8(c) et 32(f) du groupe $F432$ qui correspondent aux positions 8(a), 16(d) et 32(e) du groupe $Fd3m$ sont centrosymétriques. Ces considérations nous ont permis de choisir pour l'affinement de la structure le groupe $F\bar{4}3m$ avec comme coordonnées de départ:

| | | | | | | |
|-------|----|-------|---------------|---------------|---------------|--|
| Sn | en | 16(e) | 0,625 | 0,625 | 0,625 | position équivalente à 16(d) de $Fd3m$ |
| Cu(1) | en | 4(a) | 0 | 0 | 0 | position équivalente à 8(a) de $Fd3m$ |
| Cu(2) | en | 4(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | |
| S(1) | en | 16(e) | 0,38 | 0,38 | 0,38 | position équivalente à 32(e) de $Fd3m$ |
| S(2) | en | 16(e) | 0,87 | 0,87 | 0,87 | |

Quelques cycles d'affinement tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes montrent que le site 4(a) est inoccupé, le facteur de température de l'atome Cu(1) devenant exagérément élevé (25 \AA^2). A ce stade là les positions atomiques introduites correspondent à la formule $\text{Cu}_4\text{Sn}_{16}\text{S}_{32}$ qui du point de vue des charges n'est pas équilibrée. L'affinement successif des facteurs d'occupation des sites de tous les atomes montre que seul celui de l'étain diminue pour atteindre la valeur 0,9375 (15/16) conduisant à la formule $\text{Cu}_4\text{Sn}_{15}\text{S}_{32}$ qui correspond à l'équilibre des charges.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température équivalents isotropes

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) b_{ij}$$

Les écarts types, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille, sont indiqués entre parenthèses.

| | Position | x | y | z | B_{eq} (\AA^2) |
|------|----------|---------------|---------------|---------------|------------------------------------|
| Cu | 4(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 4,5 (4) |
| Sn | 16(e) | 0,6250 (2) | 0,6250 (2) | 0,6250 (2) | 1,04 (5) |
| S(1) | 16(e) | 0,383 (1) | 0,383 (1) | 0,383 (1) | 1,3 (4) |
| S(2) | 16(e) | 0,8742 (5) | 0,8742 (5) | 0,8742 (5) | 0,4 (4) |

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes et l'affinement terminal, tenant compte des corrections d'extinction secondaire effectuées à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975), conduit à une valeur de R de 0,060 pour les 115 réflexions indépendantes.*

Les affinements par la méthode des moindres carrés sont réalisés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971), les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion atomique donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs de température sont donnés dans le Tableau 1.

Description et discussion de la structure

La structure de $\text{CuSn}_{3,75}\text{S}_8$ est constituée par un empilement cubique compact, légèrement déformé, des atomes de soufre (Tableau 2). Parmi les 32 sites octaédriques de cet empilement 16 sont inoccupés [position 16(e) x,x,x avec $x \simeq 0,125$] les 16 autres [position 16(e) avec $x \simeq 0,625$] sont occupés en désordre statistique complet par 15 atomes d'étain. Sur les 64 sites tétraédriques possibles correspondant aux positions 4(a), 4(b), 4(c), 4(d), 24(f) $x,0,0$ avec $x \simeq 0,25$ et 24(g) $x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ avec $x \simeq 0,50$ seuls les sites 4(c), qui représentent les cavités tétraédriques de plus grand volume, sont occupés par les atomes de cuivre.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs de température anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36181: 3 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 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) interatomiques

Ecarts types entre parenthèses.

Code de symétrie: (a) x,x,x ; (b) $x,-x,-x$; (c) $-x,x,-x$; (d) $-x,-x,x$; (e) $x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+x$; (f) $x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-x$; (g) $-x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x$; (h) $-x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x$; (i) $\frac{1}{2}+x,x,\frac{1}{2}+x$; (j) $\frac{1}{2}+x,-x,\frac{1}{2}-x$; (k) $\frac{1}{2}-x,x,\frac{1}{2}-x$; (l) $\frac{1}{2}-x,-x,\frac{1}{2}+x$; (m) $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+x,x$; (n) $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,-x$; (o) $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x,-x$; (p) $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-x,x$.

| | | | |
|---------------------------------------|----------------|--|---------------|
| S(1 ^b)—S(1 ^c) | 3,44 (3) × 3 | S(2 ^l)—S(2 ^k) | 3,65 (2) × 3 |
| S(1 ^b)—S(2 ^k) | 3,677 (1) × 6 | S(2 ^o)—S(2 ^b) | 3,70 (2) × 3 |
| S(1 ^o)—S(1 ^l) | 3,91 (3) × 3 | | |
| Cu ^a —S(1 ^o) | 2,39 (2) × 4 | S(1 ^o)—Cu ^a —S(1 ^l) | 109,5 (5) × 6 |
| Sn ^a —S(1 ^b) | 2,52 (1) × 3 | S(1 ^b)—Sn ^a —S(1 ^c) | 86,2 (5) × 3 |
| Sn ^a —S(2 ^l) | 2,590 (6) × 3 | S(1 ^b)—Sn ^a —S(2 ^l) | 177,6 (4) × 3 |
| | | S(1 ^b)—Sn ^a —S(2 ^k) | 92,1 (3) × 6 |
| | | S(2 ^l)—Sn ^a —S(2 ^k) | 89,6 (3) × 3 |
| Cu ^a —Sn ^b | 4,309 (1) × 12 | | |
| Sn ^b —Sn ^c | 3,674 (6) × 6 | | |

Cette structure se présente donc comme une légère déformation de la structure spinelle et doit être rattachée au groupe des structures de type spinelle lacunaire. La répartition des cations et des lacunes dans les différents sites peut alors être illustrée par la formule écrite sous la forme $[Cu_{0,5} \square_{0,5} || \square_{0,125} Sn_{1,875}] S_4$ où \square et \square' représentent respectivement les lacunes tétraédriques et octaédriques. Ce type de structure spinelle lacunaire est celui des phases telles $Zn_2Ge_3O_8$ ($Zn \square' - Ge_{1,5} O_4$), $\gamma-Fe_2O_3$ ($Fe \square'_{0,333} Fe_{1,666} O_4$) ou $\gamma-Al_2O_3$ (Greenwood, 1968) qui présentent des lacunes uniquement dans les sites octaédriques.

Dans cette structure le cuivre occupe le centre de son tétraèdre de soufre avec des longueurs de liaison Cu—S de 2,39 (2) Å (Tableau 2). Cette valeur légèrement inférieure à la somme des rayons ioniques qui est de 2,44 Å (Shannon, 1976), s'écarte sensiblement de celles qu'on rencontre habituellement (2,33 Å en moyenne) pour des environnements semblables (Jumas *et al.*, 1979) où le caractère covalent de la liaison Cu—S est généralement plus marqué.

Les atomes d'étain présentent un environnement octaédrique d'atomes de soufre avec des longueurs de liaison Sn—S de 2,56 (1) Å en moyenne (Tableau 2). Cette valeur à peine supérieure à la somme des rayons ioniques, qui est de 2,53 Å (Shannon, 1976), est caractéristique de la coordinence 6 de l'étain (Tableau 3). Il faut cependant remarquer qu'elle est supérieure à celles qu'on observe dans les structures de type spinelle: Fe_2SnS_4 (Jumas *et al.*, 1977) ou $Cu_2FeSn_3S_8$ (Jumas *et al.*, 1979) qui, corrélativement, présentent des liaisons Fe—S ou Cu—S à caractère covalent marqué. Cette remarque permet de souligner l'influence relative et concurrentielle de la nature des liaisons Cu—S et Sn—S sur l'environnement de chacun des atomes métalliques. Elle se manifeste particulièrement dans les phases du système Cu_2S-SnS_2 . Dans Cu_4SnS_4 (Jaulmes, Rivet & Laruelle, 1977), phase riche en

sulfure de cuivre Cu_2S (0,6666), l'étain et le cuivre présentent des environnements tétraédriques dans lesquels les liaisons Sn—S (2,42 Å en moyenne) et Cu—S ont un degré de covalence certain. Cette tendance est encore plus nette pour le cuivre et on remarque que certains de ces atomes se déplacent vers une face (coordinence 3) ou une arête (coordinence 2) de leurs environnements tétraédriques.

Bien que la structure de Cu_2SnS_3 n'ait pas été déterminée on peut également penser que ce caractère subsiste dans cette phase (0,50 en Cu_2S) dont les diagrammes de rayons X font apparaître un sous réseau de type blende (Khanafar *et al.*, 1974) qui permet de la classer avec les composés tétraédriques normaux.

Dans le domaine du binaire riche en disulfure d'étain comme c'est le cas pour $CuSn_{3,75}S_8$ (0,8824 en SnS_2) ce caractère covalent diminue. Cela donne au cuivre un environnement tétraédrique plus symétrique avec des liaisons Cu—S notablement plus longues. Parallèlement l'étain participe à des liaisons Sn—S plus ioniques qui le conduisent à adopter une coordinence plus élevée: la coordinence 6 octaédrique.

Ce sulfure ternaire de cuivre et d'étain $CuSn_{3,75}S_8$, dont la structure de type spinelle présente l'originalité d'être lacunaire simultanément dans les sites tétraédriques et octaédriques, illustre parfaitement l'influence du cation associé sur la nature de la liaison Sn—S (Olivier-Fourcade, Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1978).

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 GREENWOOD, N. M. (1968). *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, 2ème éd. London: Butterworths.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283–2285.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1191–1193.
 JAULMES, S., RIVET, J. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 540–542.
 JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3850–3854.
 JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2195–2197.
 JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 269–271.
 KHANAFER, M., RIVET, J. & FLAHAUT, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2670–2676.
 MARK, W., LINDQVIST, O., JUMAS, J. C. & PHILIPPOT, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2620–2628.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 MOH, G. (1975). *Chem. Erde*, **34**, 1–61.

Tableau 3. Longueurs moyennes des liaisons Sn—S (en Å) dans les octaèdres SnS_6

| Phases | Référence | Distances Sn—S | Type structural |
|------------------|-----------|----------------|------------------------|
| SnS_2 | (a) | 2,55 | CdI_2 |
| Sn_2S_3 | (b) | 2,56 | $MCdCl_3$ |
| $PbSnS_3$ | (c) | 2,56 | $MCdCl_3$ |
| Na_2SnS_3 | (d) | 2,57 | NaCl déformé |
| La_2SnS_5 | (e) | 2,57 | — |
| $Eu_2Sn_3S_{12}$ | (f) | 2,57 | — |
| Mn_2SnS_4 | (g) | 2,55 | NaCl déformé lacunaire |
| Fe_2SnS_4 | (h) | 2,54 | Spinelle inverse |
| $Cu_2FeSn_3S_8$ | (i) | 2,54 | Spinelle désordonné |

Références: (a) Oftedal (1928); (b) Mootz & Puhl (1967); (c) Jumas, Ribes, Philippot & Maurin (1972); (d) Mark, Lindqvist, Jumas & Philippot (1974); (e) Jaulmes (1974); (f) Jaulmes & Julien-Pouzol (1977); (g) Wintenberger & Jumas (1980); (h) Jumas, Philippot & Maurin (1977); (i) Jumas, Philippot & Maurin (1979).

- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 471–476.
 OFTEDAL, I. (1928). *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **134**, 301–302.
 OLIVIER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 155.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 WANG, N. (1974). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* pp. 424–431.
 WANG, N. (1975). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* pp. 166–171.
 WINTENBERGER, M. & JUMAS, J. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1993–1996.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 54–57

The Structure of the Fourteen-Layer Polytype of Barium Chromium Trioxide, BaCrO_3

BY BERTRAND L. CHAMBERLAND AND LEWIS KATZ*

Department of Chemistry and Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06268, USA

(Received 1 April 1981; accepted 2 June 1981)

Abstract

One of the products of the reaction between CrO_2 and Ba_2CrO_4 at 1573 K and 6.0–6.5 GPa is a fourteen-layer polytype of BaCrO_3 . The compound crystallizes in space group $P6_3/mmc$ with $a = 5.650$ (2), $c = 32.467$ (5) Å, $Z = 14$. The structure was determined from 346 independent reflections collected by counter methods and refined by least-squares methods to a conventional R value of 4.1%. It consists of a fourteen-layer stacking sequence of close-packed BaO_3 layers, Zhdanov notation for the sequence $12(3)212(3)21$, with all the O_6 octahedral sites occupied by Cr. In each cell there are strings of three pairs of face-sharing octahedra in which the pairs are linked to each other by corner sharing; the strings in turn are joined to each other by octahedra sharing only corners. The structure is thus closely related to the four-layer, six-layer, and twenty-seven-layer polytypes of BaCrO_3 .

Introduction

A number of barium chromium oxides have been prepared from high pressure/high-temperature reactions of BaO or Ba_2CrO_4 with CrO_2 (Chamberland, 1969). These compounds include several polytypes of BaCrO_3 with layer structures. A discussion of structure relations in mixed metal oxides which can be described in terms of close-packed layers of composition AO_3 has been given by Katz & Ward (1964). For hexagonal-close-packed structures, structure information may be conveyed by using a number to indicate the

number of layers per unit cell and the letter H or R to indicate the lattice type, e.g. $12R$ to indicate a twelve-layer structure based on a rhombohedral lattice. We have recently reported on a $27R$ polytype of BaCrO_3 (Haradem, Chamberland & Katz, 1980). A $14H$ polytype of BaCrO_3 is the subject of the present paper.

Experimental

The barium chromium oxide used in our study was from a sample prepared at 1573 K and 6.0–6.5 GPa in a tetrahedral-anvil press. In addition to large, black crystals of the $14H$ compound, microcrystalline $4H$ BaCrO_3 , BaCrO_4 , and a water-soluble product were formed. The crystal used for the structure determination, after an attempt to make it spherical in a sphere grinder, was shaped like an elliptical cylinder with one end rounded and had dimensions ranging from 0.167 to 0.242 mm.

X-ray precession photographs showed hexagonal symmetry, Laue group $6/mmm$. The only systematic absences were hhl reflections with l odd, so the probable space group is one of $P6_3mc$, $P6_2c$, or $P6_3/mmc$.

Approximately 2200 reflections out to $2\theta = 54^\circ$ were measured on a computer-controlled Picker single-crystal diffractometer using graphite-monochromatized $\text{Mo } K\alpha$ radiation with the diffractometer operating in the ω -scan mode. Three standard reflections were measured periodically and showed no tendency to drift. Their maximum intensity variation was $\pm 3.5\%$. Hexagonal cell dimensions, $a = 5.650$ (2), $c = 32.467$ (5) Å, were determined by least-squares

* To whom correspondence should be addressed.