

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, Acta Cryst. (1978). A34, 143–157.

Acta Cryst. (1982). B38, 2014–2016

Structure du Sulfure de Cuivre et de Silicium $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$

PAR M. DOGGUY, S. JAULMES, P. LARUELLE ET J. RIVET

*Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale (laboratoire associé au CNRS n° 200),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris CEDEX 06, France*

(Reçu le 15 juillet 1981, accepté le 5 février 1982)

Abstract. $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$ is monoclinic, space group Bb , with unit-cell constants $a = 16.216$ (9), $b = 9.597$ (6), $c = 6.317$ (4) Å, $\gamma = 92.38$ (5)°, $Z = 4$, $D_{\text{exp}} = 4.1$ (2), $D_{\text{calc}} = 4.3$ g cm⁻³. The crystal structure has been solved from four-circle diffractometer data by direct methods and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final R of 0.066 for 1426 observed structure factors. The structure has a compact hexagonal arrangement of S atoms. The Si and Cu atoms are in the tetrahedral cavities. SiS_4 tetrahedra are bound to form Si_2S_7 groups.

Introduction. Lors des études du diagramme Cu–Si–S, plusieurs phases ont été mises en évidence. Rivet (1965) a isolé deux variétés allotropiques du Cu_2SiS_3 . Hahn, Klinge, Ness & Schulze (1966) ont étudié le même composé. Boivin, Thomas & Tridot (1967) ont isolé plusieurs phases: $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$, Cu_8SiS_6 , Cu_4SiS_4 et Cu_2SiS_3 dont les structures ne sont pas connues. Enfin, Kuhs, Nitsche & Schevenemann (1979) ont décrit deux variétés cristallines de Cu_8SiS_6 . Ces données éparses ont conduit l'un de nous (MD) à reprendre l'étude de la ligne Cu₂S–SiS₂. Dans cette mise au point, Dogguy (1980) a caractérisé une phase ' $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ ' dont nous décrivons ici la structure et dont la composition est en vérité $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$. La préparation de cristaux du $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$ n'est possible qu'en présence d'un excès de soufre et de silicium (de l'ordre de 1% de la masse totale). Le mélange des éléments est mis en ampoule scellée sous vide et porté à 1153 K pendant 10 jours. Après une trempe à 298 K dans l'eau, on trouve dans la préparation des cristaux de $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{S}_7$ noyés dans un excès de sulfure de silicium SiS_2 , à côté de cristaux du CuS, Cu_2S et Cu_8SiS_6 .

Ces cristaux se présentent sous la forme de petites aiguilles aplaties de couleur noire.

Le coefficient d'absorption μ vaut 126,3 cm⁻¹. Les extinctions systématiques $h + l = 2n + 1$ pour les réflexions hkl et $k = 2n + 1$ pour les réflexions $hk0$ conduisent à deux groupes d'espaces possibles Bb et $B2/b$.

Nous avons mesuré les intensités de 1787 réflexions indépendantes par symétrie, jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$, à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex $P2_1$, en utilisant les radiations $K\alpha$ du molybdène. Le balayage est effectué en $\omega/2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, où θ_1 et θ_2 sont respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène.

Nous avons enregistré pour chaque réflexion en même temps que l'intensité son écart-type $\sigma(I)$. Cet écart-type $\sigma(I)$ est déduit de l'écart-type sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif sur l'instabilité de la mesure. Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Au cours de l'enregistrement en Ψ de quelques réflexions, nous avons constaté des variations de l'intensité diffractée. Aussi, nous avons effectué des corrections d'absorption en assimilant le cristal à un parallélépipède de dimensions $120 \times 80 \times 600$ μm . Cette correction a été réalisée par le programme de J. A. Ibers (non publié), d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 0,80$ Å²) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson. Comme la répartition statistique des E a montré que la structure

était centrosymétrique, nous avons choisi le groupe *B2/b* pour commencer notre étude. 129 valeurs de *E* supérieures à 1,85 ont été retenues pour la méthode de l'addition symbolique suivant le programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les réflexions suivantes qui présentent un groupe de relation Σ_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

<i>h k l</i>	<i>E</i>	
3 $\bar{2}$ 3	4,50	+
3 5 1	4,16	+
1 4 3	3,64	<i>A</i>
9 $\bar{6}$ 3	4,75	<i>B</i>
6 4 6	4,38	<i>C</i> .

C'est à partir de ces cinq réflexions que les phases ont été calculées. Parmi les dix solutions possibles, les six premières dont les figures de mérite sont les plus élevées donnent la même série de Fourier. Sur ces dernières, on peut identifier sept pics qui ont approximativement le même poids et sont en position générale, soit cinquante six positions atomiques dans la maille. Quatre pics ont été pris comme cations (Cu) et trois autres comme anions (S). Après quelques cycles d'affinement, le résidu *R* atteint la valeur 0,18 et se fixe à cette valeur là. Une étude de l'environnement de chaque pic montre que chaque cation n'est pas entouré par quatre anions et *vice versa*. Et même en intervertissant un ou deux cations et anions, on n'obtient jamais un environnement tétraédrique de chaque ion avec les ions de signe opposé. Ces difficultés nous ont amenés à passer dans le groupe non centré *Bb*. Les sept positions générales du groupe *B2/b* vont donner quatorze positions générales dans le groupe *Bb* et nous avons choisi les positions atomiques des ions de telle sorte qu'à chaque cation de coordonnées *xyz*, il lui corresponde un anion de coordonnées voisines de $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. Après quelques cycles d'affinement, le facteur *R* atteint la valeur 0,14 et chaque cation a bien un environnement tétraédrique d'atomes de soufre. Parmi les sept atomes de cuivre, deux voient leur facteur de température augmenter. Nous les avons donc identifiés à des atomes de silicium. Après quelques cycles d'affinement, nous attribuons à tous les atomes un facteur d'agitation thermique anisotrope. En introduisant une correction de l'extinction secondaire à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975), la valeur *R* atteint 0,066 pour 1426 réflexions telles que $I > \sigma(I)^*$ (Tableau 1). Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme

* 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 36710: 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 des atomes et coefficients de température isotrope équivalents (\AA^2) avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i>
Cu(1)	0,3771	0,2992	0,1651 (7)	1,40 (5)
Cu(2)	0,6634 (3)	0,7258 (6)	0,1413 (4)	1,53 (5)
Cu(3)	0,0929 (3)	0,8753 (6)	0,1731 (6)	1,46 (5)
Cu(4)	0,9475 (2)	0,1638 (4)	0,1821 (6)	1,35 (5)
Cu(5)	0,2311 (3)	0,5787 (5)	0,1759 (7)	1,53 (5)
Si(1)	0,8038 (4)	0,4366 (9)	0,171 (2)	1,0 (1)
Si(2)	0,5177 (4)	0,0034 (8)	0,167 (1)	0,9 (1)
S(1)	0,2067 (4)	0,0300 (6)	0,175 (1)	1,33 (8)
S(2)	0,6148 (3)	0,1593 (6)	0,1837 (7)	0,85 (8)
S(3)	0,3356 (3)	0,7506 (6)	0,1698 (8)	0,81 (8)
S(4)	0,4849 (3)	0,4623 (6)	0,1498 (8)	0,78 (9)
S(5)	0,9137 (4)	0,5863 (6)	0,1693 (8)	0,82 (8)
S(6)	0,0572 (3)	0,3221 (6)	0,168 (1)	1,08 (8)
S(7)	0,7738 (4)	0,8871 (6)	0,1447 (7)	1,05 (9)

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).

Discussion. La structure de Cu₅Si₂S₇ est caractérisée par un réseau hexagonal compact de soufre.

C'est une surstructure de la wurtzite: en effet, les atomes de cuivre, comme les atomes de silicium, occupent les sites tétraédriques (Fig. 1). De la formule chimique Cu₅Si₂S₇, nous déduisons que tous les atomes

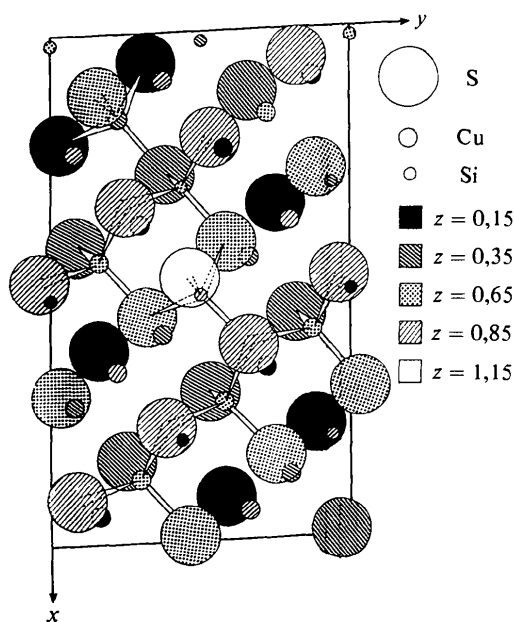


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction [001], montrant l'environnement des atomes de cuivre et de silicium.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) avec leurs écarts-type entre parenthèses, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

Cu(1)—S(7 ⁱⁱⁱ)	2,254 (7)	Cu(5)—S(2 ⁱⁱⁱ)	2,250 (7)
—S(3 ^{iv})	2,263 (7)	—S(7 ⁱⁱⁱ)	2,291 (7)
—S(4)	2,300 (5)	—S(1 ⁱ)	2,296 (8)
—S(5 ⁱⁱⁱ)	2,392 (6)	—S(3)	2,316 (7)
Cu(2)—S(2 ⁱ)	2,281 (6)	Si(1)—S(1 ⁱⁱ)	2,08 (1)
—S(7)	2,318 (8)	—S(7 ^{iv})	2,10 (1)
—S(6 ⁱⁱ)	2,325 (7)	—S(3 ^{vi})	2,13 (1)
—S(1 ⁱⁱ)	2,341 (8)	—S(5)	2,24 (1)
Cu(3)—S(4 ⁱⁱⁱ)	2,267 (7)	Si(2)—S(4 ^{iv})	2,104 (8)
—S(1 ^v)	2,320 (8)	—S(2)	2,129 (9)
—S(6 ⁱ)	2,283 (8)	—S(6 ^{vi})	2,15 (1)
—S(2 ⁱⁱⁱ)	2,303 (8)	—S(5 ⁱⁱⁱ)	2,158 (9)
Cu(4)—S(3 ^{iv})	2,233 (6)		
—S(6 ^{vii})	2,293 (6)		
—S(4 ^{vi})	2,309 (7)		
—S(5 ^{iv})	2,397 (7)		
S(7 ⁱⁱⁱ)—S(3 ^{iv})	3,719 (7)	S(2)—S(7)	3,754 (9)
S(7 ⁱⁱⁱ)—S(4)	3,704 (8)	S(2 ⁱⁱⁱ)—S(1 ⁱ)	3,681 (8)
S(7)—S(5)	3,748 (9)	S(2 ⁱⁱⁱ)—S(3)	3,766 (7)
S(3 ^{iv})—S(4)	3,696 (7)	S(7 ⁱⁱⁱ)—S(1 ⁱ)	3,796 (8)
S(3 ^{iv})—S(5 ⁱⁱⁱ)	3,775 (8)	S(7 ⁱⁱⁱ)—S(3)	3,776 (8)
S(4)—S(5 ⁱⁱⁱ)	3,913 (8)	S(1 ⁱ)—S(3)	3,637 (8)
S(2 ⁱ)—S(7)	3,907 (8)	S(5)—S(3 ^{vi})	3,561 (8)
S(2 ⁱ)—S(6 ⁱⁱ)	3,748 (8)	S(5)—S(7 ^{iv})	3,518 (8)
S(2 ⁱ)—S(1 ⁱⁱ)	3,774 (8)	S(5)—S(1 ⁱⁱ)	3,518 (9)
S(7)—S(6 ⁱⁱ)	3,734 (8)	S(1 ⁱⁱ)—S(3 ^{vi})	3,468 (9)
S(7)—S(1 ⁱⁱ)	3,731 (8)	S(1)—S(7 ^{iv})	3,463 (8)
S(6)—S(1)	3,782 (9)	S(3 ⁱⁱ)—S(7 ⁱ)	3,439 (7)
S(4 ⁱⁱⁱ)—S(1 ^v)	3,793 (8)	S(2)—S(4 ^{iv})	3,481 (7)
S(4 ⁱⁱⁱ)—S(6 ⁱ)	3,746 (8)	S(2)—S(6 ^{vi})	3,460 (8)
S(4)—S(2)	3,667 (8)	S(2)—S(5 ⁱⁱⁱ)	3,435 (8)
S(1 ^v)—S(6 ⁱ)	3,762 (9)	S(4 ⁱ)—S(6 ⁱⁱ)	3,547 (8)
S(1 ^v)—S(2 ⁱⁱⁱ)	3,903 (8)	S(4 ^{iv})—S(5 ⁱⁱⁱ)	3,475 (8)
S(6 ⁱ)—S(2 ⁱⁱⁱ)	3,577 (8)	S(6 ^{vi})—S(5 ⁱⁱⁱ)	3,512 (9)
S(3 ^{vi})—S(6 ^{vii})	3,772 (7)		
S(3)—S(4)	3,754 (8)		
S(3 ⁱ)—S(5 ⁱⁱ)	3,770 (8)		
S(6 ⁱⁱ)—S(4 ^{vi})	3,780 (8)		
S(6)—S(5 ^{iv})	3,826 (8)		
S(4 ⁱⁱ)—S(5 ⁱ)	3,692 (8)		

Code de symétrie: rien x, y, z ; (i) $x, \frac{1}{2} + y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (iv) $x, y - \frac{1}{2}, -z$; (v) $x, 1 + y, z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (vii) $x + 1, y, z$; (viii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

de cuivre n'ont pas le même état d'oxydation: quatre sont monovalents et un divalent. Le Tableau 2 montre que les environnements de tous les atomes de cuivre

sont identiques et que les atomes monovalents et les atomes divalents occupent en désordre statistique les sites tétraédriques.

Les distances soufre-soufre (Tableau 2) montrent que les tétraèdres sont légèrement déformés. Le cuivre est déplacé par rapport au centre comme l'indiquent les distances Cu—S.

Les tétraèdres (SiS₄) sont groupés par deux, en mettant en commun un atome de soufre, et en formant ainsi un groupement (Si₂S₇). Les liaisons Si—S sont sans doute covalentes mais comme les liaisons Cu—S présentent un caractère mixte d'ionicité et de covalence, il n'est pas possible d'affirmer qu'il existe dans cette structure des groupements (Si₂S₇⁶⁻) individualisés.

D'autres composés où le groupement (Si₂S₇⁶⁻) existe n'ont pu jusqu'à présent être préparés. Par contre, il existe quelques composés où l'on a pu mettre en évidence les groupements (Sn₂S₇⁶⁻) et (Ge₂S₇⁶⁻) (Jumas, Olivier-Fourcade, Vernot-Gaud-Daniel, Ribes, Philippot & Maurin, 1974). Ces anions ont une conformation très voisine du groupement Si₂S₇ dû à la mise en commun d'un sommet entre deux tétraèdres SiS₄ [angle Si(1)—S(5)—Si(2) = 112,0 (4)° et Sn—S—Sn = 107,9 (4) ou 103,2 (3)° et Ge—S—Ge = 113,1 (2)°].

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- BOIVIN, J. C., THOMAS, D. & TRIDOT, G. (1967). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **264**, 1286–1289.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- DOGGUY, M. (1980). Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAHN, H., KLINGE, W., NESS, P. & SCHULZE, H. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 18–19.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., VERNOT-GAUD-DANIEL, F., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 13–26.
- KUHS, W. F., NITSCHKE, R. & SCHEVENEMANN, K. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 241–248.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- RIVET, J. (1965). *Ann. Chim. (Paris)*, **10**, 243–271.