

Structure du sulfure d'étain et d'indium $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$

A. LIKFORMAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris cedex 06, France

ET F. ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 419, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

Received February 19, 1990; in revised form July 2, 1990

La structure du composé monoclinique $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$ est présentée: $a = 15,571(3)$, $b = 3,842(1)$, $c = 27,583(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95,44^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, groupe spatial $P2/m$, $z = 2$, $D = 5,12(2)\text{g/cm}^3$, indice résiduel d'affinement structural $R = 0,0516$. Les atomes In^{3+} ont un environnement octaédrique. Les octaèdres InS_6 forment des feuillets en gradins parallèles au plan $(x0y)$; entre ces feuillets les atomes Sn^{2+} forment avec les atomes de soufre des prismes trigonaux dicappés. Six prismes SnS_8 contigus forment des colonnes parallèles à l'axe b .

The monoclinic compound $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$ is presented: $a = 15.571(3)$, $b = 3.842(1)$, $c = 27.583(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.44^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, space group $P2/m$, $Z = 2$, $D = 5.12(2)\text{g/cm}^3$, refining structural agreement index $R = 0.0516$. In^{3+} atoms have octahedral environments. The octahedra InS_6 form layers parallel to the $(x0y)$ plane. Between those layers Sn^{2+} atoms form trigonal dicapped prisms SnS_8 . Six contiguous prisms form columns along b axis. © 1990 Academic Press, Inc.

L'étude du système ternaire In-Sn-S et plus particulièrement de la section quasi-binaire In_2S_3 -SnS nous a précédemment conduit à la description des structures des composés $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$, $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$, $\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22}$ (I-3). Nous décrivons ici la structure cristalline d'un quatrième composé de cette section $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$ (soit $5\text{In}_2\text{S}_3$, 6SnS) dont l'existence était inconnue. Toutes ces structures sont étroitement apparentées. Elles reposent essentiellement sur l'existence d'enchaînements de 5, 6, ou 7 octaèdres (InS_6) de large s'associant les uns aux autres de diverses manières et formant ainsi des

squelettes rigides au sein desquels se disposent des canaux d'ions Sn^{2+} . Mais alors que dans les composés précédemment décrits un site d'étain n'est que partiellement occupé, nous observons dans ce nouveau composé le remplissage de tous les sites prismatiques d'étain (I2).

Partie Experimentale

Les monocristaux ont été extraits d'une masse polycristalline d'un échantillon de composition In_2SnS_4 préparé à partir d'un mélange de In_2S_3 et de SnS en ampoule de

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES D'ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DE DIFFRACTION RELATIVES À $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$

| | |
|---|---|
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe d'espace | $P2/m$ |
| Paramètres (Å) | $a = 15,566$ (3) $b = 3,845$ (1) $c = 27,578$ (7) |
| Angle (degré) | $\beta = 95,44$ (2) |
| Volume (Å ³) | 1643 (1) |
| Z | 2 |
| Densité mesurée (g cm ⁻³) | 5,12 (2) |
| Dimension du cristal (mm) | 0,1 × 0,06 × 0,35 |
| F(000) | 2252 |
| Diffractomètre | ENRAF-NONUS CAD-4 |
| Radiation (monochromateur de graphite) | $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) |
| Coefficient d'absorption linéaire (cm ⁻¹) | 125,6 |
| Balayage | $\theta/2\theta \Delta\theta^\circ = 0,8 + 0,345 \tan \theta$ |
| $\sin \theta/\lambda_{\text{max}}$ (Å ⁻¹) | 0,595 |
| Domaine angulaire (θ°) | 1,5–25 |
| Nombre de réflexions mesurées | 6742 |
| Nombre de réflexions indépendantes moyennées | 3375 |
| Nombre de réflexions utilisées | 2062 ($(F_o)^2 > 3\sigma(F_o)^2$) |
| Fluctuation d'intensité | <1% |
| R_{final} | 0,052 |
| $R_{\text{final pondéré}}$ | 0,056 |

silice scellée sous vide. La température portée en 24 heures à 1200 K est maintenue 24 heures, puis descendue à 1050 K. Ce traitement thermique est suivi d'une trempe. Après détermination de la structure cristalline qui conduit à la formule $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$, nous avons préparé suivant le même protocole un mélange de composition $5\text{In}_2\text{S}_3 + 6\text{SnS}$ qui permet d'obtenir le composé pur. Le tableau 1 résume les données relatives à la description du cristal et à la mesure des intensités. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption avec le programme DIFABS (4). Maximum et minimum du facteur de transmission respectivement 0,99 et 0,622.

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SHELX 86 (5). Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés en matrice complète. L'ensemble des calculs a été ef-

fectué sur un micro VAX II à l'aide du programme CRYSTALS (6). Les parties réelles et imaginaires de la diffusion anormale ont été introduites pour tous les atomes. Les facteurs de structures sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-Ray Crystallography* (1974).

L'attribution des sites métalliques à l'indium et à l'étain est fondée sur l'observation des environnements et des distances interatomiques. Dix d'entre eux ont un environnement octaédrique et des distances interatomiques $M-S$ semblables à ceux que l'on observe dans de nombreux composés pour les atomes d'indium trivalent (1–3, 7). Six autres atomes lourds sont entourés par huit atomes de soufre avec des distances $M-S$ qui varient entre 2,65 et 3,61 Å. On retrouve cet environnement avec des distances $M-S$ du même ordre de grandeur pour l'étain divalent dans de nombreux composés connus: $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$ (1), $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ (9), et $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ (2). Ces six sites sont donc attribués à des atomes d'étain divalent.

Après la localisation de tous les atomes de soufre formant un prisme de base triangulaire avec deux liaisons supplémentaires Ce sont Sn(4), Sn(5), et Sn(6). Tous les atomes sont alors placés en $y = 0$ ou $y = \frac{1}{2}$. Nous remarquons que Sn(5) et Sn(6) ont vis à vis l'un de l'autre une position exceptionnelle. Comme tous les atomes présents ils sont entourés de huit atomes de soufre formant un prisme de base triangulaire avec deux liaisons supplémentaires sur les faces latérales. Ils mettent en commun la troisième face latérale du prisme. Cette position entraîne des forces de répulsion, ainsi les atomes Sn(5) et Sn(6) sont-ils situés à petite distance du miroir, chaque site étant occupé par 0,5 atome. Cette configuration statistique où deux sites au-dessus et en-dessous du plan miroir ne peuvent être occupés simultanément est la plus vraisemblable. Cette disposition est rencontrée chaque fois que deux sites

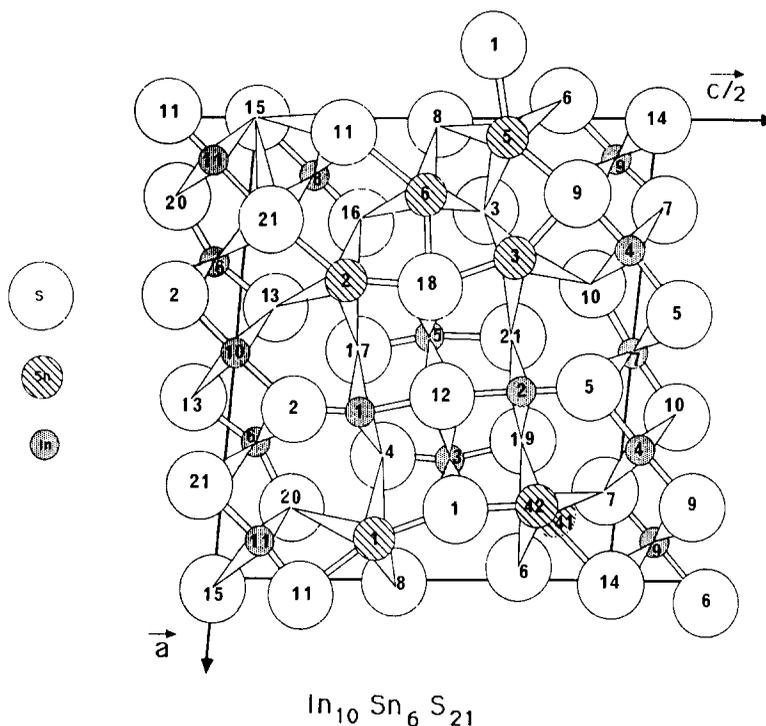


FIG. 1. Projection de la moitié de la maille parallèlement à la direction b . Les atomes ont une cote $y = 0$ ou $y = \frac{1}{2}$.

prismatiques d'étain se présentent ainsi: dans les composés $\text{In}_6\text{Sn}_8\text{S}_{19}$ (10) et $\text{SnIn}_2\text{S}_4(\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22})$ (3). Elle minimise les forces de répulsion entre atomes, assurant la stabilité de l'édifice cristallin. De même l'atome Sn(4) se présente sous une configuration statistique dans deux positions voisines Sn(41) et Sn(42) distantes de 0,64 Å dans le plan xOz . Cette disposition peut s'expliquer en considérant la stabilité des gradins d'octaèdres que l'on peut supposer meilleure lorsqu'il y a juxtaposition en bout de chaîne d'un ou deux octaèdres terminaux. Dans le cas des gradins de cinq octaèdres et cet arrangement constitue une originalité dans ce composé, la liaison entre les chaînes est assurée par les seuls atomes de soufre S_{14} , ce qui crée un facteur d'instabilité entraînant la configuration statistique des atomes Sn_{41} et Sn_{42} qui se situent

précisément de part et d'autre des atomes de soufre S_{14} (Figure 2a).

Discussion

La figure 1 est la projection du contenu d'une demi-maille parallèlement à la direction b .

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le tableau 2 les distances interatomiques dans le tableau 3.¹

Chacun des atomes d'indium est entouré par six atomes de soufre situés à une distance moyenne de 2,64 Å, la distance In-S la plus courte étant de 2,45 Å et la plus

¹ Les listes des facteurs de structure observés et calculés et les paramètres thermiques anisotropes sont jointes comme document additif à la publication.

TABLEAU II

COORDONNÉES RELATIVES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS (Å^2) DES ATOMES: $B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum U_{ij}$

| Atom | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{(éq)}}$ |
|--------|-----------|----------|------------|-------------------|
| IN(1) | 0,3784(2) | 0,5000 | 0,83290(9) | 0,75 |
| IN(2) | 0,4151(2) | 0,5000 | 0,63973(8) | 0,81 |
| IN(3) | 0,2624(2) | 0,0000 | 0,72344(9) | 0,95 |
| IN(4) | 0,2918(1) | 0,5000 | 0,4830(1) | 0,71 |
| IN(5) | 0,4729(2) | 0,0000 | 0,24931(8) | 0,80 |
| IN(6) | 0,2994(2) | 0,0000 | 0,96819(9) | 0,81 |
| IN(7) | 0,5000 | 0,0000 | 0,5000 | 0,75 |
| IN(8) | 0,1256(2) | 0,0000 | 0,07802(8) | 0,71 |
| IN(9) | 0,0874(2) | 0,0000 | 0,45031(9) | 0,88 |
| IN(10) | 0,5000 | 0,5000 | 0,0000 | 0,63 |
| IN(11) | 0,0886(1) | 0,5000 | 0,95278(9) | 0,65 |
| SN(1) | 0,0956(2) | 0,5000 | 0,8072(1) | 1,82 |
| SN(2) | 0,3571(2) | 0,5000 | 0,1336(1) | 2,37 |
| SN(3) | 0,3081(2) | 0,5000 | 0,3444(2) | 3,39 |
| SN(41) | 0,1355(5) | 0,5000 | 0,5847(3) | 1,89 |
| SN(42) | 0,1533(5) | 0,5000 | 0,6072(3) | 1,85 |
| SN(5) | 0,0439(5) | 0,427(3) | 0,3181(2) | 4,49 |
| SN(6) | 0,1731(4) | 0,380(1) | 0,2194(2) | 3,16 |
| S(1) | 0,1532(6) | 0,5000 | 0,7135(3) | 0,92 |
| S(2) | 0,3749(5) | 0,5000 | 0,9274(3) | 0,75 |
| S(3) | 0,2047(6) | 0,0000 | 0,3018(3) | 1,12 |
| S(4) | 0,2695(5) | 0,0000 | 0,8152(3) | 0,56 |
| S(5) | 0,4235(5) | 0,5000 | 0,5471(3) | 0,55 |
| S(6) | 0,0288(6) | 0,0000 | 0,6203(3) | 0,93 |
| S(7) | 0,2022(5) | 0,0000 | 0,5220(3) | 0,77 |
| S(8) | 0,0086(6) | 0,0000 | 0,2288(3) | 1,18 |
| S(9) | 0,1659(5) | 0,5000 | 0,4096(3) | 0,70 |
| S(10) | 0,3646(5) | 0,0000 | 0,4398(3) | 0,44 |
| S(11) | 0,0382(5) | 0,5000 | 0,1125(3) | 0,77 |
| S(12) | 0,3976(6) | 0,5000 | 0,7378(3) | 0,77 |
| S(13) | 0,4118(5) | 0,0000 | 0,0381(3) | 0,63 |
| S(14) | 0,0000 | 0,5000 | 0,5000 | 1,47 |
| S(15) | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,84 |
| S(16) | 0,2386(6) | 0,0000 | 0,1507(3) | 1,12 |
| S(17) | 0,4956(5) | 0,0000 | 0,8396(3) | 0,45 |
| S(18) | 0,3646(5) | 0,5000 | 0,2357(3) | 0,92 |
| S(19) | 0,2993(5) | 0,0000 | 0,6367(3) | 0,89 |
| S(20) | 0,1644(5) | 0,0000 | 0,9147(3) | 0,44 |
| S(21) | 0,2028(5) | 0,5000 | 0,0283(3) | 1,10 |
| S(22) | 0,4747(5) | 0,0000 | 0,3408(3) | 0,56 |

longue 3,03 Å. Chaque atome d'indium se trouve ainsi à l'intérieur d'un octaèdre déformé représenté figure 2a par un quadrilatère.

Comme on peut le constater en étudiant

la figure 2a, certains octaèdres s'associent par groupe de sept avec mise en commun d'arêtes. Tous les octaèdres sont également liés, par des arêtes, à leurs homologues des mailles voisines le long de l'axe b. Ils

TABLEAU III
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

| | | | | | |
|--------|-----------|----------|--------|-----------|----------|
| IN(1) | S(2) | 2.611(9) | IN(1) | S(4) × 2 | 2.579(5) |
| IN(1) | S(12) | 2.67(1) | IN(1) | S(17) × 2 | 2.645(6) |
| IN(2) | S(5) | 2.569(8) | IN(2) | S(12) | 2.74(1) |
| IN(2) | S(19) × 2 | 2.631(6) | IN(2) | S(22) × 2 | 2.599(6) |
| IN(3) | S(1) × 2 | 2.564(6) | IN(3) | S(4) | 2.523(8) |
| IN(3) | S(12) × 2 | 2.850(7) | IN(3) | S(19) | 2.514(9) |
| IN(4) | S(5) | 2.577(8) | IN(4) | S(7) × 2 | 2.661(6) |
| IN(4) | S(9) | 2.681(9) | IN(4) | S(10) × 2 | 2.581(5) |
| IN(5) | S(12) × 2 | 2.783(7) | IN(5) | S(17) | 2.546(8) |
| IN(5) | S(18) × 2 | 2.562(6) | IN(5) | S(22) | 2.522(8) |
| IN(6) | S(2) × 2 | 2.568(6) | IN(6) | S(13) | 2.478(9) |
| IN(6) | S(20) | 2.450(8) | IN(6) | S(21) × 2 | 3.029(7) |
| IN(7) | S(5) × 4 | 2.664(5) | IN(7) | S(10) × 2 | 2.556(8) |
| IN(8) | S(15) | 2.766(2) | IN(8) | S(16) | 2.588(6) |
| IN(8) | S(21) × 2 | 2.709(6) | IN(8) | S(6) | 2.540(9) |
| IN(9) | S(14) × 2 | 2.789(2) | IN(9) | S(9) × 2 | 2.529(9) |
| IN(9) | S(7) | 2.535(9) | IN(9) | S(13) × 4 | 2.589(6) |
| IN(10) | S(2) × 2 | 2.658(9) | IN(10) | | 2.638(6) |
| IN(11) | S(15) × 2 | 2.763(2) | IN(11) | S(11) | 2.541(9) |
| IN(11) | S(20) × 2 | 2.536(5) | IN(11) | S(21) | 2.607(9) |
| SN(1) | S(1) | 2.81(1) | SN(1) | S(4) × 2 | 3.310(7) |
| SN(1) | S(8) × 2 | 2.647(7) | SN(1) | S(11) | 3.181(9) |
| SN(1) | S(20) × 2 | 3.610(7) | | | |
| SN(2) | S(13) × 2 | 3.432(7) | SN(2) | S(16) × 2 | 2.736(7) |
| SN(2) | S(17) × 2 | 3.030(7) | SN(2) | S(18) | 2.807(9) |
| SN(2) | S(21) | 3.589(9) | | | |
| SN(3) | S(3) × 2 | 2.705(7) | SN(3) | S(9) | 2.982(9) |
| SN(3) | S(10) × 2 | 3.308(7) | SN(3) | S(18) | 3.204(9) |
| SN(3) | S(22) × 2 | 3.236(7) | | | |
| SN(41) | S(14) | 2.995(8) | SN(41) | S(1) | 3.54(1) |
| SN(41) | S(6) | 2.790(8) | SN(41) | S(6) | 2.772(9) |
| SN(41) | S(7) | 2.855(9) | SN(41) | S(7) | 2.838(9) |
| SN(41) | S(19) | 3.41(1) | SN(41) | S(19) | 3.39(1) |
| SN(42) | S(14) | 3.620(8) | SN(42) | S(19) | 3.018(9) |
| SN(42) | S(1) | 2.93(1) | SN(42) | S(6) | 2.789(9) |
| SN(42) | S(6) | 2.767(9) | SN(42) | S(7) | 3.194(9) |
| SN(42) | S(7) | 3.175(9) | SN(42) | S(19) | 3.038(9) |
| SN(5) | S(1) | 3.12(1) | SN(5) | S(3) | 3.06(1) |
| SN(5) | S(3) | 3.40(1) | SN(5) | S(6) | 2.69(1) |
| SN(5) | S(6) | 3.06(1) | SN(5) | S(8) | 2.97(1) |
| SN(5) | S(8) | 3.31(1) | SN(5) | S(9) | 3.03(1) |
| SN(6) | S(3) | 2.708(9) | SN(6) | S(3) | 3.297(8) |
| SN(6) | S(8) | 2.98(11) | SN(6) | S(8) | 3.525(8) |
| SN(6) | S(11) | 3.48(1) | SN(6) | S(16) | 2.670(9) |
| SN(6) | S(16) | 3.266(8) | SN(6) | S(18) | 3.01(1) |

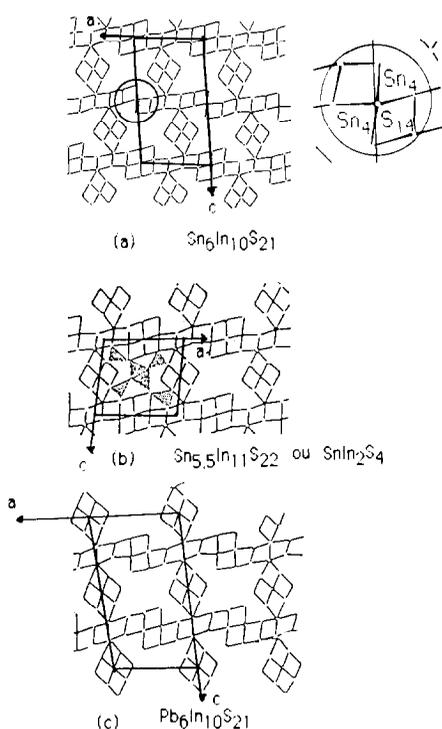


FIG. 2. Enchaînement des octaédres dans les composés (a) $\text{Sn}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ (b) $\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$ (c) $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Quelques sites prismatiques centrés sur les atomes d'étain sont représentés en grisé.

forment ainsi un ruban infini allongé suivant cet axe. Les rubans s'associent entre eux par mise en commun d'arêtes appartenant aux derniers octaédres du groupe. L'ensemble de ces rubans forme des feuillettes en gradins sensiblement parallèles au plan xOz . Des colonnes parallèles à b dont la section est formée de quatre octaédres (InS_6) présentant des arêtes communes, s'intercalent entre les feuillettes mais ne partagent avec ces derniers que les sommets. L'ensemble des colonnes et des feuillettes laisse des cavités prismatiques conjointes disposées en files parallèles à b où se placent les atomes d'étain.

Chaque atome d'étain est à l'intérieur d'un prisme à bases triangulaires dicappé. La distance Sn-S la plus courte est de 2,64

Å et la plus longue 3,61 Å. La moyenne des distances Sn-S est de 3,08 Å (3,00 à 3,14 Å).

Les prismes d'atomes d'étain groupés par six partagent entre eux des arêtes, sauf les prismes des atomes Sn(5) et Sn(6) qui partagent une face.

Conclusion

Cette structure est à rapprocher des structures des composés $\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22}$ (3) (Figure 2b) et $\text{In}_{10}\text{Pb}_6\text{S}_{21}$ (11) (Figure 2c).

Dans ces composés des rubans d'octaédres InS_6 ont un assemblage différent mais qui permet la formation d'une cavité identique entre les rubans dans laquelle six sites prismatiques groupés sont occupés par les atomes d'étain ou de plomb.

Les différences portent sur l'association des octaédres rubans de sept octaédres avec mise en commun de deux octaédres terminaux dans $\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22}$, rubans de six octaédres avec mise en commun d'un octaédre terminal dans $\text{In}_{10}\text{Pb}_6\text{S}_{21}$, et enfin alternance de rubans de sept octaédres et de rubans de cinq octaédres dans $\text{In}_{10}\text{Sn}_6\text{S}_{21}$. Ce dernier composé n'est donc isotype d'aucun des deux autres. Cette disposition existe également dans deux autres structures $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$ et $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$. Leur comparaison a été faite précédemment (12).

References

1. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **43**, 177 (1987).
2. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **44**, 424 (1988).
3. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **44**, 1339 (1988).
4. N. WALKER ET D. STUART, *Acta Crystallogr. Sect. A Found Crystallogr.* **39**, 158 (1983).
5. G. M. SHELDRIK, "SHELXS 86, a program for crystal structure determination," University of Goettingen, F.R.G., (1986).

6. D. J. WATKIN, J. R. CARRUTHERS, ET P. W. BETTERIDGE, "Crystals User Guide, Chemical Crystallography Laboratory," Univ. of Oxford (1987).
7. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **40**, 917 (1984).
8. J. B. PARISE ET P. P. K. SMITH, *Acta Crystallogr. Sec. C Cryst. Struct. Commun.* **40**, 1772 (1984).
9. G. A. STEIGMAN, H. H. SUTHERLAND, ET J. GOODYEAR, *Acta Crystallogr.* **19**, 967 (1965).
10. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 413 (1988).
11. Y. KRAMER ET K. BERROTH, *Mater. Res. Bull.* **15**, 299-308 (1978).
12. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, M. GUITTARD, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **80**, 213 (1989).