

The crystal structure of lead (II) indium (III) chalcogenide: PbIn_2S_4 , a synthetic phase closely related to the lillianite group.

by M.I. ARRIOURTUA *; J. RIUS, X. SOLANS ** and J.M. AMIGO ***

* Dept. of Crystallography and Mineralogy, Univ. of the Basque Country, Apartado 644, Bilbao

** Dept. of Crystallography and Mineralogy, Univ. of Barcelona, Gran Via 585, Barcelona

*** Dept. of Geology, Univ. of Valencia, Burjasot (Valencia)

SUMMARY

PbIn_2S_4 , Mr. = 565.1, orthorhombic, Pnma, $a = 11.675$ (2), $b = 3.848$ (1), $c = 13.754$ (3) Å, $Z = 4$, $D_m = D_c = 6.1 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 976$, $\mu(\text{Mok}\alpha) = 363 \text{ cm}^{-1}$. The structure was solved by heavy atom method and refined by block-diagonal least-squares method to a final $R = 0.057$ for all observed reflections. The lead and indium atoms have a distorted 8 and 6 coordination, respectively. This synthetic phase is closely related to the lillianite group. Average bond lengths in PbIn_2S_4 are: Pb-S 3.08 (3) and In-S 2.63 (4) Å.

RESUMEN

PbIn_2S_4 , Mr = 565.1, rómbico, Pnma, $a = 11.675$ (2), $b = 3.848$ (1), $c = 13.754$ (3) Å, $Z = 4$, $D_m = D_c = 6.1 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 976$, $\mu(\text{Mok}\alpha) = 363 \text{ cm}^{-1}$. La estructura ha sido determinada por el método de Patterson y refinada por un método de mínimos cuadrados hasta un valor final $R = 0.057$. Los átomos de Pb presentan coordinación 8 y los átomos de In muestran coordinación 6. La estructura de esta fase se encuentra relacionada a la de los minerales del grupo de la lillianita. Las distancias medias de enlace en PbIn_2S_4 son: Pb-S 3.08 (3) y In-S 2.63 (4) Å.

INTRODUCTION

For many years a lot of attention has been devoted to the experimental synthesis of mineral chalcogenides of general formula $A_xB_yX_z$, where X = S, Se or Te in which one of the cations, A or B, is a transition metal, due to the fact that they can show magnetic properties.

Some ternary mineral chalcogenides of formula AB_2X_4 where A or B = Fe, Co, Ni, Cu, As, In, Sb, Pb, Bi and X = S, Se, have been studied by Iitaka and Nowacki (1961, 1962), Le Bihan (1962, 1963) and Skinner et al. (1964). Other additional references about synthesis and crystal chemistry of related sulfides and sulfosalts can be found in Nowacki (1969), Povarennykh (1972) and Ribbe (1974).

In this work, PbIn_2S_4 was synthesised according to the method indicated by Arriortua, Iglesias and Amigó (1979) and Arriortua (1981), mixing stoichiometric quantities of the elements Pb, In and S placing

them in Vycor tubes. The starting materials were obtained from commercial sources and they had a stated purity of 99.99%. The Vycor tubes were evacuated to a nominal pressure of 10^{-3} mmHg and sealed off. The samples were then raised to temperatures in the range $1000\text{--}6200^\circ \text{C}$ and maintained below 7000°C , approximately for 4 days. A needle shaped submetallic red single crystal ($0.03 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}$) was selected for X-ray crystal structure determination.

Independently Kramer and Berroth (1980) have synthesised this ternary chalcogenide from the binary components PbS and In_2S_3 and determined its structure. When this structure appeared published, our crystal structure determination was at the refinement stage already. Yet the authors thought it would be worthy publishing the results for comparison purposes, as well as pointing out the structural relations between this synthetic phase and the lillianite homologues series.

EXPERIMENTAL

The unit-cell parameters were determined by automatically centring of 25 independent reflections and refinement of unit-cell parameters and orientation matrix by least-squares. The intensities of 1190 independent reflections ($2\theta 50^\circ$) were collected on a Philips PW1100 four-circle diffractometer using graphite-monochromatized $\text{Mok}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) and the ω scan technique. 841 reflections only were considered as observed applying the condition $I \geq 2\sigma(I)$ and included in the refinement. The relative intensities were corrected for the usual Lorentz and polarization factors. Absorption corrections were made using the ORABS program on the basis of a precise description of the crystal shape.

The crystal structure has been determined by the Patterson method. A synthesis of F^2 allowed us to locate the position of the Pb and In atoms, which atomic positions were isotropically refined by means of a diagonal block matrix until a $R = 0.308$. The mini-

	X	Y	Z	Ueq
Pb	255789(7)	25000	16274 (5)	0.023(1)
In(1)	93305 (11)	25000	10901 (9)	0.013(1)
In(2)	57967 (10)	75000	10092 (8)	0.009(1)
S(1)	8998 (34)	75000	7377 (30)	0.012(1)
S(2)	52827 (38)	25000	21878 (33)	0.014(1)
S(3)	29464 (36)	75000	33701 (30)	0.009(1)
S(4)	37556 (32)	75000	2608 (29)	0.007(1)

Symmetry operation code used in Table II and subsequent Tables:

i = 1 + x, y, z	viii = 1 - x, 1 - y, -z
ii = 1 + x, -1 + y, z	ix = -x, 2 - y, -z
iii = x, 1 + y, z	x = -x, 1 - y, -z
iv = x, -1 + y, z	xi = 0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 - z
v = -1 + x, 1 + y, z	xii = 0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 - z
vi = -1 + x, y, z	xiii = -0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 - z
vii = 1 - x, 2 - y, -z	xiv = -0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 - z

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^5$) and equivalent thermal parameter coefficients. ($U_{eq} = (6^2)^{-1} B_{ij} a_i a_j$)

Interatomic		
Central atom	distances (\AA)	Angles with central atom ($^\circ$)
Pb-S(1)	3.01	S (1)---S (1 ^{iv}) 79.6
-S(2)	3.25	S (3)---S (3 ^{iv}) 76.6
-S(3)	3.10	S (4)---S (4 ^{iv}) 79.2
-S(4)	3.02	Mean: 78.5 $^\circ$
-S(1 ^{iv})	3.01	S (1)---S (2 ^{xiv}) 69.8
-S (3 ^{iv})	3.10	---S (4) 68.6
-S(4 ^{iv})	3.02	S (2)---S (3) 71.5
-(2 ^{xiv})	3.14	S (3)---S (2 ^{xiv}) 73.5
Mean: 3.088 \AA		S (2)---S (4 ^{iv}) 72.9
		Mean: 71.3 $^\circ$

Table 2. Eight-Coordination for Pb atom

Interatomic		
Central atom	distances (\AA)	Angles with central atom ($^\circ$)
In(1) -S (1 ⁱ)	2.70	S (1 ⁱ)---S (3 ^{xii}) 173
-S(1 ⁱⁱ)	2.70	S (1 ⁱⁱ)---S (3 ^{xi}) 173
-S(1 ^{viii})	2.53	S(1 ^{viii})---S (2 ^{xii}) 161 $^\circ$
-S(3 ^{xi})	2.62	Mean: 169 $^\circ$
-S(2 ^{xii})	2.62	S(1 ⁱⁱ)---S (1 ^{viii}) 83.9
-S(3 ^{xii})	2.62	---S(2 ^{xii}) 82.8
Mean: 263 \AA		S(3 ^{xi})---S(1 ^{viii}) 102.5
		---S(2 ^{xii}) 90.3
		S(1 ⁱ)---S(1 ⁱⁱ) 90.9
		---S(1 ^{viii}) 83.9
		---S(2 ^{xii}) 82.8
		---S(3 ^{xi}) 86.09
		S(3 ^{xii})---S(1 ⁱⁱ) 86.09
		---S(1 ^{viii}) 102.5
		---S(2 ^{xii}) 90.3
		---S(3 ^{xi}) 94.5
		Mean: 89.8 $^\circ$

Table 3. Six-coordination for In (1) atom

Interatomic		
Central atom	distances (\AA)	Angles with central atom ($^\circ$)
In (2) -S (2)	2.59	S (2)---S (4 ^{vii}) 177.1
-S (4)	2.60	S (2 ⁱⁱⁱ)---S (4 ^{viii}) 177.1
-S (2 ⁱⁱⁱ)	2.59	S (4)---S (3 ^{xi}) 175.4
-S (4 ^{vii})	2.65	Mean: 176.5 $^\circ$
-S (4 ^{viii})	2.65	S (2)---S (2 ⁱⁱⁱ) 96.1
-S (3 ^{xi})	2.65	---S (3 ^{xi}) 91
Mean: 2.62 \AA		---S (4) 92
		---S (4 ^{viii}) 85.4
		S (2 ⁱⁱⁱ)---S (3 ^{xi}) 91
		---S (4) 92
		S (4 ^{viii})---S (3 ^{xi}) 91.05
		---S (4) 85.4
		S (4 ^{vii})---S (2 ⁱⁱⁱ) 85.4
		---S (3 ^{xi}) 91.5
		---S (4) 85.4
		---S (4 ^{viii}) 93.1
		Mean: 90 $^\circ$

Table 4. Six-Coordination for In (2) atom

mized function was $w ||F_0| - |F_c||^2$, where $w = (a + |F_0| + |b|F_0^2)^{-1}$ being a and b the weight of Cruickshank (1965). A Fourier synthesis revealed in this moment the positions of the S atoms. During the first part of the refinement process, isotropic thermal parameters were used and the R index dropped to the value of 0.106. At this moment, an anisotropic refinement using the F_0 obtained after having corrected absorption effects was carried out. The final R was 0.057.

Lists of structure factors and anisotropic thermal parameters are available upon request from the "Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad del País Vasco".

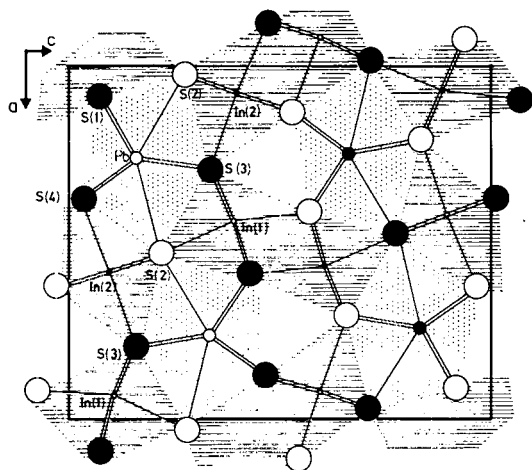


Figure 1.— The crystal structure of $PbIn_2S_4$. In order of decreasing size the circles indicate S, Pb, In. In this (010) structure projection along the $\sim 4\text{\AA}$ period, empty and full circles indicate atoms at two discrete structure levels, approx. 2\AA apart. Ruled shading: 'lillianite-like octahedral layers'; stippled: biccapped trigonal coordination.

DISCUSSION OF THE STRUCTURE

Table 1 gives the final atomic parameters of $PbIn_2S_4$ and figure 1 shows a projection of its crystal structure on the plane (010).

The chemical composition derived from the crystal structure determination of this low-temperature form is in perfect agreement with the elemental analysis of the compound. The structure determination also allows to confirm the ordered state of this phase i.e. the metal sites are fully occupied and no partial substitution between $Pb \rightleftharpoons In$ could be detected.

The crystal structure of this synthetic phase may be regarded as an incomplete lillianite homologue. If the y coordinate of the In (1) atom is changed by $1/2 b$,

then the resultant crystal structure will correspond to the distorted one of the $1,1L$ lillianite ($Pb_3Bi_2S_6$) homologue, where every superscript of L expresses the number of octahedra in the chain of octahedra, running diagonally across an individual "galena-like" layer and parallel to $[011]_{PbS}$ (Makovicky and Karup-Møller, 1977), and, therefore, the two alternating layers of "galena-like" structure parallel to $(131)_{PbS}$ are related by a "pseudomirror plane" normal to the direction (see figure 1). The sites with biccapped trigonal coordination $[6 + 2]$ on this "mirror-plane" are occupied by the Pb atoms.

The Pb-S distances for this coordination are given in Table 2, the values ranging between $3.008(3)$ and $3.251(5)\text{\AA}$ (average: $3.08(3)\text{\AA}$). All the S atoms in the structure are involved in the Pb coordination, each one being bonded to two Pb atoms and to three In atoms.

The In atoms are at the centers of the slightly distorted octahedra forming the lillianite-like octahedral portions (Tables 3 and 4). Unlike the lillianite homologues, these portions do not form two alternating layers of "galena-like" structure in $PbIn_2S_4$. The orientation of these portions is illustrated in figure 1. The In-S mean distance is $2.63(4)\text{\AA}$ (range: $2.528(4)$ - $2.702(3)\text{\AA}$) and the S-In-S mean angle $90(1)^\circ$ (range: $82.3(1)$ - $96.2(1)^\circ$).

Other related natural chalcogenides belonging to the lillianite homologous series are listed in Table 5.

There is no direct correlation between this crystal structure and the observed structure types of AB_2X_4 compounds given by Iglesias and Steinfink (1973).

Mineral:	Lillianite ¹⁾	Ourayite ²⁾	Synth. phase ³⁾
Formula:	$Pb_3Bi_2S_6$	$Ag_{12.5}Pb_{15}Bi_{20.5}S_{52}$	$PbIn_2S_4$
Space group:	Bbmm	Bbmm	Pnma
Homologue:	$4,4L$	$11,11L$	$1,1L$
a, \AA	13.54	13.46	13.754*
b	20.45	44.04	11.675*
c	4.10	4.10	3.848*

1) Takagi & Takéuchi (1972)

2) Makovicky & Karup-Møller (1977b)

3) This work

* for comparison with the lillianite homologues, the cell parameters are interchanged.

Table 5. Crystal data for $PbIn_2S_4$ and for two lillianite homologues.

ACKNOWLEDGEMENTS

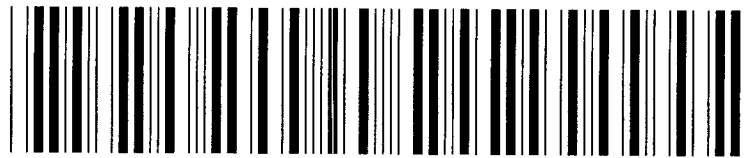
We thank Prof. U. Thewalt and Dr. T. Debaerdemaecker of the University of Ulm for assistance with the intensity measurements on the Philips diffractometer. Thanks are also extended to the Alexander von Humboldt Foundation awarding to one of us (J.M.A.) during his stay in Ulm.

REFERENCES

- ARRIORTUA, M.I., IGLESIAS, J.E. and AMIGO, J.M., 1979: "Preparación y estudio mediante difracción de rayos X de un sulfuro ternario de plomo e indio ($PbIn_2S_4$)". *An. Quím.*, 75: 787-792.
- ARRIORTUA, M.I., 1981: *Cristaloquímica de algunos calcogenuros ternarios de plomo e indio*. Tesis doctoral. Universidad del País Vasco, 199 pp.
- CRUICKSHANK, D.W.J. 1965: "Errors in least-squares methods", in *Computing methods in Crystallography*, ed. J.S. Rollet, 112, 116. Oxford. Pergamon Press.
- IGLESIAS, J. E. and STEINFINK, H., 1973: "Crystal Chemistry of AB_2X_4 ($X = S, Se, Te$) Compounds". *J. Solid State Chem.*, 6: 119-125.
- IITAKA, Y. and NOWACKI, W. 1961: "A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclasa, $PbAs_2S_4$ ". *Acta Cryst.* 14: 1291-1292.
- IITAKA, Y. and NOWACKI, W., 1962: "A redetermination of the crystal structure of galenobismutite, $PbBi_2S_4$ ". *Acta Cryst.* 15: 691-698.
- KRAMER, V. and BERROTH, K. 1980: "Phase investigations in the system $PbS-In_2S_3$ and the crystal structures of $PbIn_2S_4$ and $Pb_6In_{10}S_{21}$ ". *Mat Res. Bull* 15: 299-308.
- LE BIHAN, M. Th., 1962: "Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du Gisement de Binn". *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 85: 15-47.
- LE BIHAN, M. Th., 1963: "Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du Gisement de Binn". *Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap.* 1: 149-152.
- MAKOVICKY, E. and KARUP-MØLLER, S. 1977a: "Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I. General properties and definitions". *N. Jb. Miner. Abh.* 130: 264-287.
- MAKOVICKY, E. and KARUP-MØLLER, S., 1977b: "Chemistry and crystallography of the lillianite, homologous series. Part II. Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite and treasurite. Redefinition of schirmerite and new data on the lillianite-gustative solid-solution series". *N. Jb. Miner. Abh.*, 131: 56-82.
- MAKOVICKY, E., 1981: "The building principles and classification of bismuth-lead sulphosalts and related compounds". *Fortschr. Miner.* 59: 137-190.
- NIIZEKI, N. and BUERGER, M.J., 1957: "The crystal structure of jamesonite, $FePb_4Sb_6S_{14}$ ". *Z. Kristallogr.* 109: 161-183.
- NOWACKI, W. 1969: "Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze". *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 49: 109-156.
- POVARENENYCK, A.S., 1972: *Crystal Chemical Classification of Minerals*, New York-London. Plenum Press. Vol 1, pp. 119-130, 217-266.
- RIBBE, P.H. (Editor), 1974: *Sulfide Mineralogy*. Short Course Notes. Mineralogical Society of America, 262p.
- SKINNER, B.J. ERD, R.C. and GRIMALDI, F.S., 1964: "Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral". *Am. Mineral.* 40: 543-555.
- TAKAGI, J. and TAKEUCHI, Y., 1972: "The crystal structure of lillianite". *Acta Cryst.* B28: 649-651.

Recibido, abril 1981

Revisado, abril 1982



* A R T Y I G N O R A *

ACTA GEOLOGICA HISPANICA

Normas a los colaboradores

Acta Geológica Hispánica es una revista científica dedicada a la publicación de trabajos de Ciencias de la Tierra. Todos los artículos que se sometan para publicación en Acta Geológica Hispánica deberán ser examinados por miembros del Consejo de Redacción, el cual podrá proponer modificaciones a los autores y aconsejará al Consejo de Dirección sobre la conveniencia o no de que se publiquen los artículos.

Es de interés de la dirección de la revista fomentar la discusión científica sobre trabajos publicados en la misma. En el caso de trabajos de discusión se concederá derecho de réplica a los autores del trabajo en discusión, previa a la publicación del mismo.

Texto

Los manuscritos se presentarán en original y 2 copias mecanografiados a doble espacio, en papel tamaño DIN-A-4, dejando amplios márgenes para facilitar las correcciones.

En la primera página figurará únicamente el título del trabajo, autor o autores, dirección profesional de los autores y cualquier nota pie de página que haga referencia al título.

En la segunda página figurará un corto resumen de un máximo de 40 palabras en el mismo idioma que el artículo y otro resumen, que puede ser más largo, preferentemente en inglés o en todo caso en francés o alemán.

En el texto para los títulos de las divisiones o apartados principales se utilizarán MAYUSCULAS (doble subrayado en el manuscrito) y *cursivas* (subrayado sencillo en el manuscrito) para los títulos de los subapartados, que en caso de necesidad podrán numerarse.

Los nombres de las especies paleontológicas en el manuscrito deberán figurar como en el siguiente ejemplo: *Orbitolina lotzei*, SILVESTRI, *Alveolina* sp.

Bibliografía

Las referencias a citas bibliográficas deberán ser las estrictamente necesarias.

En el texto dichas citas deberán contener el nombre del autor seguido del año de publicación. En el caso de dos autores deberán figurar los dos, en el caso de más de dos autores sólo figurará el primero de ellos seguido de la expresión «et al.» y del año de publicación. Ej.: Melendez (1971) o (Melendez, 1971). Choukroune y Seguret (1973). (Bada et al., 1978).

En la lista de referencias bibliográficas al final del artículo, se incluirán *únicamente* las citadas en el texto, ordenadas alfabéticamente por nombre de autores.

En estas citas deberá figurar el nombre completo del autor o autores, el año de publicación, el título del libro o artículo, el nombre de la revista, las páginas, según los modelos de los ejemplares que se citan a continuación:

artículos de revista

ESTEBAN, M. y ROBLES OROZCO, S. 1976: «Sobre

la paleogeografía del Cretácico inferior». *Acta Geol. Hispánica*, 13 (3): 73-78

libro

MELENDEZ, B. 1971: *Fichero de Paleontología Estratigráfica*. Madrid, Ed. Paraninfo, 80 p.

SAN MIGUEL DE LA CAMARA, M. 1955: Mapa geológico de España esc. 1:50.000. Explicación de la Hoja n.º 403, Maderuelo, 84 p.

artículo dentro de otra obra

CHOUKROUNNE, P. y SEGURET, M. 1973: «Tectonics of the Pyrenees» in D. Jong and R. Shulten, eds. *Gravity and Tectonics*, pp. 141-156, New York, John Wiley & Sons.

Ilustración

El tamaño máximo de las ilustraciones será el del formato de una página de la revista (17 x 21 cm).

En el caso de dibujos a pluma pueden entregarse los originales sobre papel de dibujo blanco o transparente de suficiente calidad.

En el caso de fotografías, deberán procurar agruparse todas las del artículo en una lámina única. En el caso de requerirse más de una lámina fotográfica entera (17 x 21 cm) podrán ser objeto de un recargo para paliar los sobrecargos de publicación.

Cuando por su naturaleza las ilustraciones requieran escala ésta deberá ser gráfica e incluirse en la ilustración.

Pruebas

Se entregará un juego de pruebas de imprenta a los autores para que corrijan los posibles errores tipográficos. En las pruebas no podrán introducirse modificaciones o añadidos respecto a los originales sin previa autorización de la dirección de la revista. Las pruebas corregidas deberán devolverse en el plazo máximo de 15 días.

Correspondencia

Toda la correspondencia referente a Acta Geológica Hispánica deberá dirigirse a la secretaria de la revista:

D.ª Tònia Hernández
Instituto Jaime Almera del CSIC
Alcarria, s/n. Barcelona (28)

Derechos de autor

El CSIC como editor de la revista se reserva los derechos de propiedad para la reproducción total o parcial de los materiales publicados en Acta Geológica Hispánica.

En el caso de reproducciones de materiales que estén sujetos a derechos de autor, estos derechos así como la responsabilidad de su obtención correrán a cargo de los autores de los trabajos.

La dirección de la revista se reserva el derecho a negarse a publicar trabajos cuando existieran dudas razonables sobre los derechos de propiedad de materiales previamente publicados.