

## I<sub>8</sub>Sb<sub>10</sub>Ge<sub>36</sub>

Mohammed Kars,<sup>a\*</sup> Thierry Roisnel,<sup>b</sup> Vincent Dorcet,<sup>b</sup>  
Allaoua Rebbah<sup>a</sup> et L. Carlos Otero-Díaz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Université Houari-Boumedienne, Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux, BP 32, El-Alia Bab-Ezzouar, Algérie, <sup>b</sup>Centre de Diffraction X, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, Rennes, France, et <sup>c</sup>Departamento Inorgánica, Facultad C.C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Espagne  
Correspondence e-mail: mkarsdz@yahoo.fr

Reçu le 4 mai 2010; accepté le 12 mai 2010

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 150$  K; mean  $\sigma(I-\text{Ge}) = 0.0004$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.037;  $wR$  factor = 0.091; data-to-parameter ratio = 55.7.

Single crystals of the title compound, octaiodide decaantimonate hexatriacontagermanide, were grown by chemical transport reactions. The structure is isotypic with the analogous clathrates-I. In this structure, the (Ge,Sb)<sub>46</sub> framework consists of statistically occupied Ge and Sb sites that atoms form bonds in a distorted tetrahedral arrangement. They form polyhedra that are covalently bonded to each other by shared faces. There are two polyhedra of different sizes, *viz.* a (Ge,Sb)<sub>20</sub> dodecahedron and a (Ge,Sb)<sub>24</sub> tetracosahedron in a 1:3 ratio. The guest atom (iodine) resides inside these polyhedra with symmetry  $m\bar{3}$  (Wyckoff position  $2a$ ) and  $\bar{4}2m$  (Wyckoff position  $2d$ ), respectively.

### Littérature associée

La synthèse en phase vapeur des premiers clathrates  $X_8\text{Ge}_{38}A_8$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; A = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) était décrite par Menke & von Schnering (1973) et von Schnering & Menke (1976). Les structures sont isotypes aux hydrates de gaz correspondants (Pauling & Marsh, 1952). Pour les propriétés semiconductrices et thermoélectriques, voir respectivement Chu *et al.* (1982) et Kishimoto *et al.* (2006). Pour les propriétés structurales et la conductivité thermique, voir Nolas *et al.* (2000) et Shimizu *et al.* (2009). L'histoire et les développements récents des composés type clathrate du silicium et des éléments de la colonne 14 ont été relatés par Cros & Pouchard (2009). L'étude par diffraction électronique et HRTEM du clathrate I<sub>8</sub>Ge<sub>40,0</sub>Te<sub>5,3</sub> a été réalisée par Kovnir *et al.* (2006). Pour autres composés type clathrate du germanium, voir Ayouz (2009); Latturmer *et al.* (2000); Nesper *et al.* (1986).

### Partie expérimentale

#### Données cristallines

I <sub>8</sub> Sb <sub>10</sub> Ge <sub>36</sub>	$Z = 1$
$M_r = 4834,8$	Mo $K\alpha$ radiation
Cubique, $Pm\bar{3}n$	$\mu = 30,49 \text{ mm}^{-1}$
$a = 10,8907$ (2) Å	$T = 150$ K
$V = 1291,72$ (3) Å <sup>3</sup>	$0,10 \times 0,08 \times 0,07$ mm

#### Collection des données

Diffractionmètre Bruker APEXII	27124 réflexions mesurées
Correction d'absorption: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2002)	1003 réflexions indépendantes
$T_{\min} = 0,082$ , $T_{\max} = 0,116$	900 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0,041$

#### Affinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,037$	18 paramètres
$wR(F^2) = 0,091$	3 contraintes
$S = 2,00$	$\Delta\rho_{\max} = 1,48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
1003 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -2,97 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Collection des données: SAINT (Bruker, 2002); affinement des paramètres de la maille: SAINT; réduction des données: SAINT; programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); programme(s) pour l'affinement de la structure: JANA2000 (Petříček *et al.*, 2000); graphisme moléculaire: DIAMOND (Brandenburg & Putz, 2009); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: JANA2000.

Les auteurs remercient Adrian Gómez-Herrero pour les analyses XEDS.

Des documents complémentaires et figures concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: BR2144).

### Références

- Ayouz, K., Kars, M., Rebbah, A. & Rebbah, H. (2009). *Acta Cryst.* E65, i15.  
Brandenburg, K. & Putz, H. (2009). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.  
Bruker (2002). *SAINTE*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, les Etats Unis.  
Chu, T. L., Chu, S. S. & Ray, R. L. (1982). *J. Appl. Phys.* 53, 7102–7103.  
Cros, C. & Pouchard, M. (2009). *C. R. Chim.* 12, 1014–1056.  
Kishimoto, K., Arimura, S. & Koyanagi, T. (2006). *Appl. Phys. Lett.* 88, 222115–222117.  
Kovnir, K. A., Abramchuk, N. S., Zaikina, J., Baitinger, M., Burkhardt, U., Schnelle, W., Olenov, A. V., Lebedev, O., Van Tendeloo, G., Dikarev, E. & Shevelkov, A. (2006). *Z. Kristallogr.* 221, 527–532.  
Latturmer, S., Bu Xianhui, H., Blake, N., Metiu, H. & Stucky, G. (2000). *J. Solid. State. Chem.* 151, 61–64.  
Menke, H. & von Schnering, H. G. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395, 223–238.  
Nesper, R., Curda, J. & von Schnering, H. G. (1986). *Angew. Chem.* 98, 369–370.  
Nolas, G. S., Weakley, T. J. R., Cohn, J. L. & Sharm, R. (2000). *Phys. Rev. B*, 61, 3845–3850.  
Pauling, L. & Marsh, R. E. (1952). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 38, 112–118.  
Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2000). *JANA2000*. Institut de Physique, Prague, la République tchèque.  
Schnering, H. G. von & Menke, H. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424, 108–114.  
Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, les Etats Unis.  
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.  
Shimizu, H., Oe, R., Ohno, S., Kume, T., Sasaki, S., Kishimoto, K. & Koyanagi, T. (2009). *J. Appl. Phys.* 105, 043522–043527.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2010). E66, i47 [https://doi.org/10.1107/S1600536810017496]

**I<sub>8</sub>Sb<sub>10</sub>Ge<sub>36</sub>**

**Mohammed Kars, Thierry Roisnel, Vincent Dorcet, Allaoua Rebbah et L. Carlos Otero-Díaz**

**S1. Comment**

Les clathrates semiconducteurs de formulation  $X_8Ge_{38}A_8$  ( $X$ : Cl, Br, I;  $A$ : P, As, Sb) (Menke & von Schnering, 1973; von Schnering & Menke, 1976) constituent les premiers clathrates à sous réseau hôte anionique et à réseau d'accueil mixte et cationique. Les structures de ces clathrates ont été déterminées par isotypie aux hydrates de gaz correspondants (Pauling & Marsh, 1952). De plus au cours d'essais de synthèse du clathrate vide  $Ge_{46}$ , une phase qui correspond à  $I_8Ge_{46-x}I_x$  ( $x = 8/3$ ) avait été obtenue de manière inattendue (Nesper *et al.*, 1986). Ces composés ont connus un regain d'intérêt au cours de ces dernières années, essentiellement en raison de leurs propriétés semi-conductrices (Chu *et al.*, 1982), thermoélectriques (Kishimoto *et al.*, 2006) et de conductivités thermique très prometteuses (Shimizu *et al.*, 2009). L'histoire et les derniers développements des composés type clathrate du silicium et des éléments apparentés de la colonne 14 ont été relatés récemment dans un étendu article par Cros & Pouchard (2009). Le composé  $I_8Sb_{10}Ge_{36}$  est décrit par la juxtaposition de deux types de polyèdres: les dodécaèdres pentagonaux (Ge, Sb)<sub>20</sub> et les tétrakaïdècaèdres (Ge, Sb)<sub>24</sub>. Les atomes d'iode se logent au centre des cavités formées par ces polyèdres. Les atomes clathrands possèdent une coordination tétraédrique avec des distances [2.5032 (3)–2.5562 (6) Å] comparables à celles obtenues dans les composés clathrates  $Ge_{14}Ga_{12}Sb_{20}I_8$  [2.5792 (4)–2.6836 (3) Å] (von Schnering & Menke, 1976) et dans  $Ba_8Ga_{17.134}Sb_{2.78}Ge_{25.595}$  [2.462 (3)–2.5791 (3) Å] (Lattturner *et al.*, 2000). Enfin, il faut remarquer que comme pour le composé  $I_8As_{21}Ge_{25}$  (Ayouz *et al.*, 2009) l'agitation thermique (ADP's) autour de l'atome I2 (site 6*d*) est comparable à celles des autres atomes constituant le clathrate, ce n'est pas le cas de nombreux composés clathrates au germanium où l'agitation thermique autour de X2 est beaucoup plus large:  $X_8Ga_{16}Ge_{30}$  ( $X$ : Sr, Eu) (Nolas *et al.*, 2000) et  $Ge_{40.0}Te_{5.3}I_8$  (Kovnir *et al.*, 2006).

**S2. Experimental**

La synthèse de monocristaux de  $I_8Sb_{10}Ge_{36}$  a été réalisée par la méthode de transport en phase vapeur à partir d'un mélange d'éléments purs. Le mélange broyé puis scellé dans un tube en quartz, est porté à une température de 1100 K pendant environ une semaine.

**S3. Refinement**

La structure a été déterminée par isotypie aux clathrates-I dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  avec une occupation statistique des sites 6*c*, 16*i* et 24*k* par les atomes de germanium et d'antimoine. Tous les sites mixtes Ge/Sb ont été affinés avec une contrainte d'occupation totale égale à l'unité. Les sites 2*a* et 6*d* sont occupés totalement par les atomes d'iode. La composition du clathrate obtenue en fin d'affinement  $I_8Sb_{9.77}Ge_{36.23}$  [Ge(at.%) = 67.09; Sb(at.%) = 18.09; I(at.%) = 14.81] est proche de celle déduite par analyse chimique au MEB [Ge(at.%) = 65.19; Sb(at.%) = 18.88; I(at.%) = 15.93].

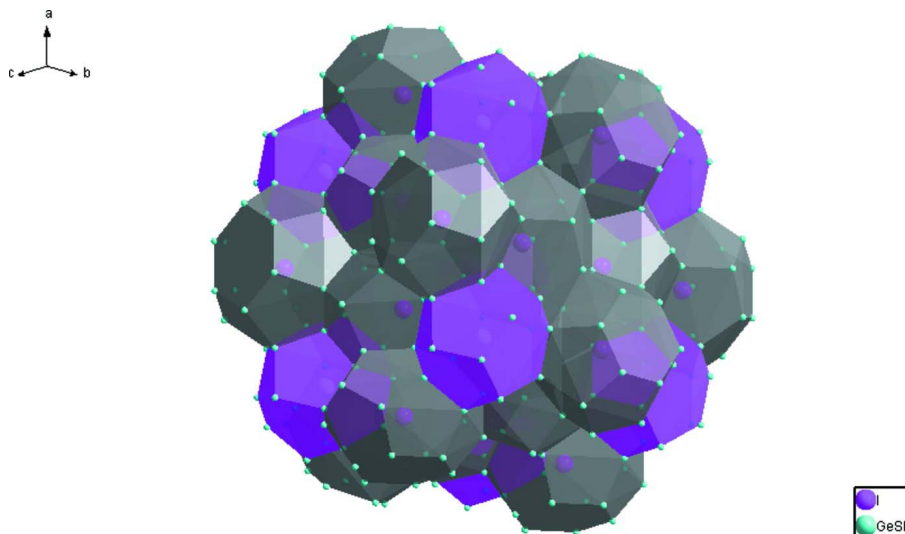


Figure 1

Structure du clathrate  $I_8Sb_{10}Ge_{36}$  montrant les deux types de polyèdres: les dodécaèdres pentagonaux  $(Ge, Sb)_{20}$  (en rose) et les tétraïcaèdres  $(Ge, Sb)_{24}$  (en gris). Les atomes d'iode sont localisés au centre de ces polyèdres.

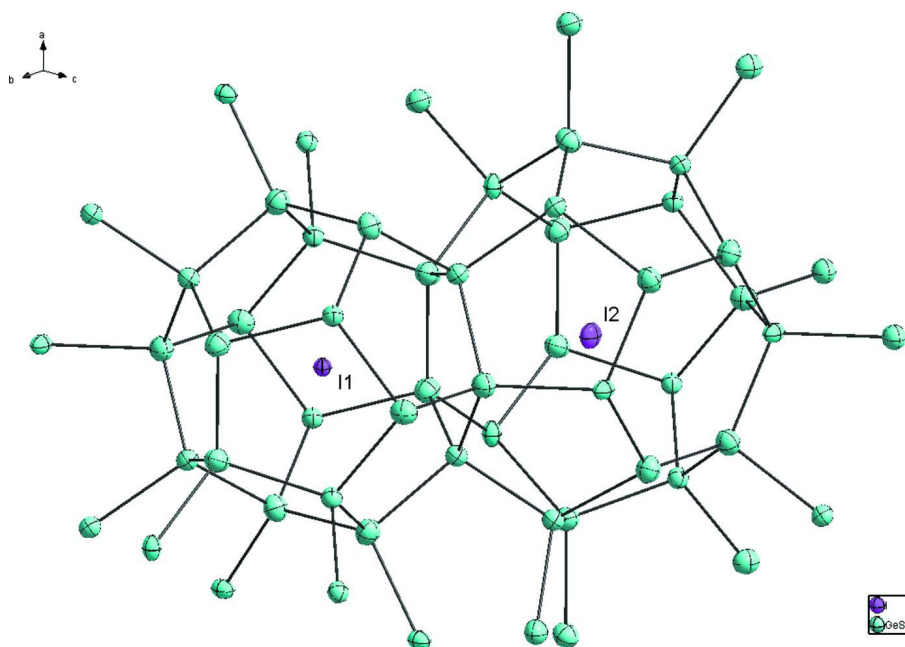


Figure 2

Deux cages adjacentes dans la structure du clathrate  $I_8Sb_{10}Ge_{36}$  avec un déplacement des ellipsoïdes à 95% de probabilité.

### octaiodide decaantimonate hexatriacontagermanide

#### Crystal data

$I_8Sb_{10}Ge_{36}$

$M_r = 4834.8$

Cubic,  $Pm\bar{3}n$

Hall symbol:  $-P\ 4n\ 2\ 3$

$a = 10.8907(2)\ \text{\AA}$

$V = 1291.72(3)\ \text{\AA}^3$

$Z = 1$

$F(000) = 2082$

$D_x = 6.213\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 6120 reflections  
 $\theta = 2.6\text{--}45.3^\circ$   
 $\mu = 30.49 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150 \text{ K}$   
 Cubic, black  
 $0.10 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}$

*Data collection*

Bruker APEXII  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 CCD rotation images, thin slices scans  
 Absorption correction: multi-scan  
 (SADABS; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\min} = 0.082$ ,  $T_{\max} = 0.116$

27124 measured reflections  
 1003 independent reflections  
 900 reflections with  $I > 3\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.041$   
 $\theta_{\max} = 45.3^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.6^\circ$   
 $h = -21 \rightarrow 18$   
 $k = -21 \rightarrow 21$   
 $l = -20 \rightarrow 20$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
 $R[F > 3\sigma(F)] = 0.037$   
 $wR(F) = 0.091$   
 $S = 2.00$   
 1003 reflections  
 18 parameters

3 restraints  
 Weighting scheme based on measured s.u.'s  $w =$   
 $1/[\sigma^2(F) + 0.001444F^2]$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0004$   
 $\Delta\rho_{\max} = 1.48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -2.97 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

*Special details*

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > n^*\sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. The program used for refinement, Jana2000, uses the weighting scheme based on the experimental expectations, see refine\_ls\_weighting\_details, that does not force  $S$  to be one. Therefore the values of  $S$  are usually larger than the ones from the SHELX program.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
I1	0	0	0	0.00492 (8)	
I2	0.25	0.5	0	0.00789 (9)	
Ge1	0.11736 (4)	0	0.30899 (4)	0.00934 (11)	0.823 (7)
Ge2	0.18365 (2)	0.18365 (2)	0.18365 (2)	0.00749 (8)	0.699 (8)
Sb3	0.25	0	0.5	0.00867 (17)	0.118 (11)
Sb1	0.117356	0	0.308994	0.00934 (11)	0.177 (7)
Sb2	0.18365	0.18365	0.18365	0.00749 (8)	0.301 (8)
Ge3	0.25	0	0.5	0.00867 (17)	0.882 (11)

*Atomic displacement parameters ( $\text{Å}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.00492 (14)	0.00492 (14)	0.00492 (14)	0	0	0
I2	0.00455 (18)	0.00956 (15)	0.00956 (15)	0	0	0
Ge1	0.00836 (18)	0.00909 (18)	0.01058 (19)	0	-0.00110 (11)	0
Ge2	0.00749 (14)	0.00749 (14)	0.00749 (14)	0.00030 (7)	0.00030 (7)	0.00030 (7)
Sb3	0.0117 (4)	0.0071 (3)	0.0071 (3)	0	0	0
Sb1	0.00836 (18)	0.00909 (18)	0.01058 (19)	0	-0.00110 (11)	0

Sb2	0.00749 (14)	0.00749 (14)	0.00749 (14)	0.00030 (7)	0.00030 (7)	0.00030 (7)
Ge3	0.0117 (4)	0.0071 (3)	0.0071 (3)	0	0	0

*Bond lengths (Å)*

I1—Ge1	3.5997 (4)	I2—Ge1 <sup>xix</sup>	3.6570 (3)
I1—Ge1 <sup>i</sup>	3.5997 (4)	I2—Ge1 <sup>viii</sup>	3.6570 (3)
I1—Ge1 <sup>ii</sup>	3.5997 (4)	I2—Ge1 <sup>xx</sup>	3.6570 (3)
I1—Ge1 <sup>iii</sup>	3.5997 (4)	I2—Ge1 <sup>xxi</sup>	3.6570 (3)
I1—Ge1 <sup>iv</sup>	3.5997 (4)	I2—Ge1 <sup>xi</sup>	3.6570 (3)
I1—Ge1 <sup>v</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb3 <sup>xvi</sup>	3.8504
I1—Ge1 <sup>vi</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb3 <sup>xvii</sup>	3.8504
I1—Ge1 <sup>vii</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb3 <sup>xxii</sup>	3.8504
I1—Ge1 <sup>viii</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb3 <sup>xxiii</sup>	3.8504
I1—Ge1 <sup>ix</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb1 <sup>xvi</sup>	3.657
I1—Ge1 <sup>x</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb1 <sup>xvii</sup>	3.657
I1—Ge1 <sup>xi</sup>	3.5997 (4)	I2—Sb1 <sup>xviii</sup>	3.657
I1—Ge2	3.4642 (3)	I2—Sb1 <sup>xix</sup>	3.657
I1—Ge2 <sup>i</sup>	3.4642 (3)	I2—Sb1 <sup>viii</sup>	3.657
I1—Ge2 <sup>ii</sup>	3.4642 (3)	I2—Sb1 <sup>xx</sup>	3.657
I1—Ge2 <sup>iii</sup>	3.4642 (3)	I2—Sb1 <sup>xxi</sup>	3.657
I1—Ge2 <sup>xii</sup>	3.4642 (3)	I2—Sb1 <sup>xi</sup>	3.657
I1—Ge2 <sup>xiii</sup>	3.4642 (3)	I2—Ge3 <sup>xvi</sup>	3.8504
I1—Ge2 <sup>xiv</sup>	3.4642 (3)	I2—Ge3 <sup>xvii</sup>	3.8504
I1—Ge2 <sup>xv</sup>	3.4642 (3)	I2—Ge3 <sup>xxii</sup>	3.8504
I1—Sb1	3.5997	I2—Ge3 <sup>xxiii</sup>	3.8504
I1—Sb1 <sup>i</sup>	3.5997	Ge1—Ge1 <sup>iii</sup>	2.5562 (6)
I1—Sb1 <sup>ii</sup>	3.5997	Ge1—Ge2	2.5269 (4)
I1—Sb1 <sup>iii</sup>	3.5997	Ge1—Ge2 <sup>xv</sup>	2.5269 (4)
I1—Sb1 <sup>iv</sup>	3.5997	Ge1—Sb3	2.5326 (4)
I1—Sb1 <sup>v</sup>	3.5997	Ge1—Sb1 <sup>iii</sup>	2.5562 (4)
I1—Sb1 <sup>vi</sup>	3.5997	Ge1—Sb2	2.5269 (3)
I1—Sb1 <sup>vii</sup>	3.5997	Ge1—Sb2 <sup>xv</sup>	2.5269 (3)
I1—Sb1 <sup>viii</sup>	3.5997	Ge1—Ge3	2.5326 (4)
I1—Sb1 <sup>ix</sup>	3.5997	Ge2—Ge2 <sup>xxiv</sup>	2.5032 (4)
I1—Sb1 <sup>x</sup>	3.5997	Ge2—Sb1	2.5269 (3)
I1—Sb1 <sup>xi</sup>	3.5997	Ge2—Sb1 <sup>iv</sup>	2.5269 (3)
I1—Sb2	3.4642	Ge2—Sb1 <sup>viii</sup>	2.5269 (3)
I1—Sb2 <sup>i</sup>	3.4642	Ge2—Sb2 <sup>xxiv</sup>	2.5032 (3)
I1—Sb2 <sup>ii</sup>	3.4642	Sb3—Sb1	2.5326
I1—Sb2 <sup>iii</sup>	3.4642	Sb3—Sb1 <sup>xxv</sup>	2.5326
I1—Sb2 <sup>xii</sup>	3.4642	Sb3—Sb1 <sup>xxvi</sup>	2.5326
I1—Sb2 <sup>xiii</sup>	3.4642	Sb3—Sb1 <sup>xxvii</sup>	2.5326
I1—Sb2 <sup>xiv</sup>	3.4642	Sb1—Sb1 <sup>iii</sup>	2.5562
I1—Sb2 <sup>xv</sup>	3.4642	Sb1—Sb2	2.5269
I2—Ge1 <sup>xvi</sup>	3.6570 (3)	Sb1—Sb2 <sup>xv</sup>	2.5269

---

I2—Ge1 <sup>xvii</sup>	3.6570 (3)	Sb1—Ge3	2.5326
I2—Ge1 <sup>xviii</sup>	3.6570 (3)	Sb2—Sb2 <sup>xxiv</sup>	2.5032

---

Symmetry codes: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, -y, -z$ ; (iii)  $-x, y, z$ ; (iv)  $z, x, y$ ; (v)  $-z, -x, -y$ ; (vi)  $z, -x, -y$ ; (vii)  $-z, x, y$ ; (viii)  $y, z, x$ ; (ix)  $-y, -z, -x$ ; (x)  $-y, -z, x$ ; (xi)  $y, z, -x$ ; (xii)  $-x, -y, z$ ; (xiii)  $x, y, -z$ ; (xiv)  $-x, y, -z$ ; (xv)  $x, -y, z$ ; (xvi)  $-y+1/2, x+1/2, z-1/2$ ; (xvii)  $y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$ ; (xviii)  $y+1/2, x+1/2, -z+1/2$ ; (xix)  $-y+1/2, -x+1/2, z-1/2$ ; (xx)  $-y, -z+1, -x$ ; (xxi)  $-y, -z+1, x$ ; (xxii)  $z-1/2, -y+1/2, x-1/2$ ; (xxiii)  $-z+1/2, y+1/2, -x+1/2$ ; (xxiv)  $-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$ ; (xxv)  $x, -y, -z+1$ ; (xxvi)  $-x+1/2, z-1/2, y+1/2$ ; (xxvii)  $-x+1/2, -z+1/2, y+1/2$ .