

Tl₂Sn₂S₅, ein Thallium(I)thiostannat(IV) mit fünffach koordiniertem Zinn

Tl₂Sn₂S₅, a Thallium(I) Thiostannate(IV) with Fivefold Coordinated Tin

Günther Eulenberger*

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

Z. Naturforsch. **36b**, 687–690 (1981); eingegangen am 10. März 1981

Ternary Thallium Sulfide, Thiostannate, Crystal Structure, Trigonal Bipyramidal Coordination

The new compound Tl₂Sn₂S₅ was prepared by fusion of a stoichiometric mixture of the elements followed by prolonged heating at 300 °C. The compound crystallizes in the monoclinic system in space group C2/c with lattice constants $a = 11.115(2)$, $b = 7.723(1)$, $c = 11.492(2)$ Å, and $\beta = 108.60(1)^\circ$ ($Z = 4$). The Sn atoms are coordinated by five S atoms forming a considerably distorted trigonal bipyramid (mean distance Sn–S: 2.497 Å). By common edges the SnS₅ bipyramids are linked into chains extending in the [110] and [1 $\bar{1}$ 0] directions, respectively. The chains are cross-linked by sharing the remaining equatorial vertices of the SnS₅ bipyramids, thus forming a three-dimensional framework which is related to that described for Na₄Sn₃S₈ [1]. The Tl atoms located in channels running parallel to the b axis are surrounded by nine S atoms. The distances Tl–S vary from 3.073 to 3.897 Å.

Einleitung

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Strukturchemie ternärer Thalliumchalkogenide mit Elementen der 4. Hauptgruppe wurden die Verbindungen Tl₄Ge₄S₁₀ [2] und Tl₄Ge₄Se₁₀ [3] dargestellt, die durch adamantanähnlich gebaute Anionen [Ge₄X₁₀]⁴⁻ ($X = S, Se$) charakterisiert sind. Über vergleichbare Thiostannate entsprechender Stöchiometrie wurde bisher nicht berichtet; mit Sn:S > 1:3 wurden bisher nur die Verbindungen Na₄Sn₃S₈ [1] und Ba₂Sn₃S₈ [4] synthetisiert. Bei Na₄Sn₃S₈ besteht eine anionische Gerüststruktur aus sowohl vierfach als auch fünffach durch S-Atome koordiniertem Zinn, deren Kanäle mit Na⁺-Ionen besetzt sind [1]. Eigene Versuche zur Darstellung eines Thalliumthiostannats im genannten stöchiometrischen Bereich waren jedoch nur für die Zusammensetzung Tl₂Sn₂S₅ erfolgreich. Zur Klärung der Frage, ob etwa eine Strukturverwandtschaft mit dem homologen Thio- bzw. Selenogermanat besteht, wurde eine Kristallstrukturanalyse der neuen Verbindung durchgeführt.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Zur Darstellung von Tl₂Sn₂S₅ wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in einer evakuierten Ampulle aus Quarzglas eingeschmolzen, bei 600 °C in der Schmelze homogenisiert und anschließend bei 300 °C sechs Tage lang getempert. Auf diese Weise wurde ein tiefrotes kristallines Reaktionsprodukt

erhalten, dessen stoffliche Homogenität entsprechend der Zusammensetzung Tl₂Sn₂S₅ durch Mikrosondenanalysen bestätigt werden konnte. Zur röntgenographischen Untersuchung wurde aus dem Kristallaggregat ein Einkristall mit den Dimensionen 0,11 × 0,07 × 0,04 mm isoliert. Aus Präzessions- und De-Jong-Bouman-Aufnahmen konnte eine monokline Elementarzelle ermittelt und entsprechend den systematischen Auslöschungen (Reflexe hkl nur mit $h+k=2n$, $h0l$ nur mit $l=2n$) die Raumgruppe C2/c bzw. Cc zugeordnet werden. Nach Zentrierung von 20 Reflexen hoher Intensität im Bereich $30^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ mittels eines automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometers des Typs Syntex P2₁ (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Tab. I). Anschließend wurden die Intensitäten von 1535 Reflexen im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ in ω -Abtastung ($\Delta\omega = 2^\circ$) gemessen. Nach Durchführung von ψ -Scans an fünf geeigneten Reflexen wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur mittels des Programms TAPER aus dem XTL-Programmsystem vorgenommen. Von den 1370 symmetrieunabhängigen Reflexen erfüllten 1052 die Bedingung $I_0 \geq 1,96\sigma(I)$. Die Strukturermittlung erfolgte unter Benutzung von Standardmethoden (Patterson- und Differenzfouriersynthesen). Die „kleinste-Quadrate“-Verfeinerung mit Hilfe des Programms FMLS ergab einen endgültigen R -Wert von 0,049. Die Atomformfaktoren, die Korrekturen für die anomale Dispersion sowie die Massenabsorptionskoeffizienten entsprechen den Angaben in den International Tables for X-ray Crystallography [5].

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Lageparameter der Atome und die Temperaturfaktoren sind in Tab. I, die wichtigsten

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Eulenberger.
0340-5087/81/0600-0687/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristallographische Daten und Strukturparameter von Tl₂Sn₂S₅ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallographische Daten

Tl₂Sn₂S₅: monoklin, Raumgruppe C2/c. $a = 11,115(2)$, $b = 7,723(1)$, $c = 11,492(2)$ Å, $\beta = 108,60(1)^\circ$, $V = 934,9$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 5,73$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 408,8$ cm⁻¹.

Strukturparameter

Ortsparameter $\times 10^4$. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} [Å²] sind definiert für:exp $-[1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Tl	2205,5(6)	3265,0(10)	3176,0(6)	2,20(2)	2,28(3)	2,18(2)	-0,58(3)	0,61(2)	-0,57(3)
Sn	4061,3(8)	3454,0(14)	592,6(8)	0,88(3)	1,10(4)	1,14(3)	-0,17(3)	0,26(2)	0,09(4)
S(1)	3043(3)	517(5)	9616(4)	1,09(13)	1,10(15)	1,98(16)	-0,10(11)	0,56(11)	-0,13(12)
S(2)	124(4)	1391(5)	1147(3)	1,68(14)	1,50(17)	1,57(14)	-0,65(13)	0,81(11)	-0,43(13)
S(3)	0	3199(8)	0	1,82(19)	0,85(19)	0,86(17)	0	-0,16(14)	0

interatomaren Abstände und Bindungswinkel in Tab. II zusammengestellt.

Die Sn-Atome sind von jeweils fünf S-Atomen in einer deutlich verzerrten trigonal bipyramidalen Anordnung umgeben. Durch Verknüpfung der SnS₅-Baueinheiten über die von den S(1)- bzw. S(2)-Atomen gebildeten äquatorial-axial verlaufenden Kanten entstehen Ketten, die parallel zur (ab)-Ebene angeordnet und dabei in $z = 0$ nach [110], in $z = 1/2$ nach [1 $\bar{1}$ 0] orientiert sind. Die Identitätsperiode der Ketten umfaßt zwei SnS₅-Bipyramiden.

Weitere Verknüpfung der Ketten erfolgt über die mit den S(3)-Atomen besetzten äquatorialen Ecken der SnS₅-Einheiten abwechselnd in bzw. gegen die Richtung der c -Achse, so daß eine dreidimensionale Gerüststruktur entsteht (Abb. 1). Die Struktur enthält in Richtung der b -Achse verlaufende Kanäle, die mit den Tl⁺-Ionen zweireihig besetzt sind. Die die Kanäle konstituierenden SnS₅-Baueinheiten sind im Sinne von Helices angeordnet, deren Identitätsperiode sechs Sn-Atome umfaßt und die je zur Hälfte rechts- bzw. linksgängig aufgebaut sind.

Tab. II. Interatomare Abstände und Bindungswinkel für Tl₂Sn₂S₅^a (Standardabweichungen in Klammern).

Koordination der Tl-Atome (Tl-X $\leq 4,0$ Å)		Koordination der Sn-Atome			
Tl-S(2)	3,073(4) Å	S(1 ^{xiii})-Sn-S(2 ^{xii})	120,2(1)°	S(1 ^{xiii})-S(2 ^{xii})	4,210(6) Å
Tl-S(1 ^{xi})	3,160(4)	S(1 ^{xiii})-Sn-S(3 ^{vii})	112,5(1)	S(1 ^{xiii})-S(3 ^{vii})	4,049(5)
Tl-S(1 ^{xiii})	3,269(4)	S(1 ^{xiii})-Sn-S(2 ^{ix})	95,1(1)	S(1 ^{xiii})-S(2 ^{ix})	3,655(2)
Tl-S(2 ⁱⁱ)	3,269(4)	S(1 ^{xiii})-Sn-S(1 ⁱ)	88,3(1)	S(1 ^{xiii})-S(1 ⁱ)	3,508(6)
Tl-S(1 ^{vi})	3,339(4)	S(2 ^{xii})-Sn-S(3 ^{vii})	126,2(1)	S(2 ^{xii})-S(3 ^{vii})	4,378(4)
Tl-S(3 ^{iv})	3,586(4)	S(2 ^{xii})-Sn-S(2 ^{ix})	84,1(1)	S(2 ^{xii})-S(2 ^{ix})	3,343(2)
Tl-S(3 ^{xi})	3,615(2)	S(2 ^{xii})-Sn-S(1 ⁱ)	85,1(1)	S(2 ^{xii})-S(1 ⁱ)	3,430(6)
Tl-S(2 ^x)	3,711(4)	S(3 ^{vii})-Sn-S(2 ^{ix})	102,0(1)	S(3 ^{vii})-S(2 ^{ix})	3,891(7)
Tl-S(2 ^{xiv})	3,897(4)	S(3 ^{vii})-Sn-S(1 ⁱ)	86,3(1)	S(3 ^{vii})-S(1 ⁱ)	3,479(4)
Tl-Sn ^{viii}	3,839(1)	S(2 ^{ix})-Sn-S(1 ⁱ)	169,0(1)	S(2 ^{ix})-S(1 ⁱ)	5,141(6)
Tl-Sn ⁱⁱⁱ	3,936(1)				
Koordination der Sn-Atome		S-Brücken			
Sn-S(1 ^{xiii})	2,409(4) Å	Sn-S(1 ^{xiii})-Sn ^{xii}	91,7(1)°	Sn-Sn ^{xii}	3,614(1) Å
Sn-S(2 ^{xii})	2,446(4)	Sn-S(1 ⁱ)-Sn ^{xii}			
Sn-S(3 ^{vii})	2,463(3)	Sn-S(2 ^{xii})-Sn ^v	95,9(1)	Sn-Sn ^v	3,705(1)
Sn-S(2 ^{ix})	2,543(4)	Sn-S(2 ^{ix})-Sn ^v			
Sn-S(1 ⁱ)	2,623(4)	Sn-S(3 ^{vii})-Sn ⁱⁱⁱ	117,6(1)	Sn-Sn ⁱⁱⁱ	4,211(1)

^a Die Indices bezeichnen die folgenden Transformationen der Ortsparameter:

(ⁱ) $x, y, z - 1$; (ⁱⁱ) $-x, y, 0,5 - z$; (ⁱⁱⁱ) $-x + 1, y, 0,5 - z$; (^{iv}) $-x, y + 1, 1,5 - z$; (^v) $-x + 1, -y + 1, -z$;
 (^{vi}) $x, -y, -0,5 + z$; (^{vii}) $x, -y, 0,5 + z$; (^{viii}) $x, -y + 1, 0,5 + z$; (^{ix}) $0,5 + x, 0,5 + y, z$;
 (^x) $0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$; (^{xi}) $0,5 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$; (^{xii}) $0,5 - x, 0,5 - y, -z$; (^{xiii}) $0,5 - x, 0,5 - y, 1 - z$;
 (^{xiv}) $0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$.

Die Kristallstruktur von $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ist mit der von $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ verwandt, das monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 11,427$, $b = 7,337$, $c = 17,621$ Å, $\beta = 95,27^\circ$ und $Z = 4$ kristallisiert [1]. Auch im $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ liegen Ketten kantenverknüpfter SnS_5 -Bipyramiden vor, deren Bau und Orientierung wie für $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ zu beschreiben sind. Die Verknüpfung zwischen den Ketten erfolgt bei der Na-Verbindung jedoch über zusätzliche SnS_4 -Tetraeder an Stelle der S(3)-Atome, was auch in der Aufweitung der Elementarzelle in Richtung der c -Achse zum Ausdruck kommt. Die im $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ ebenfalls in Rich-

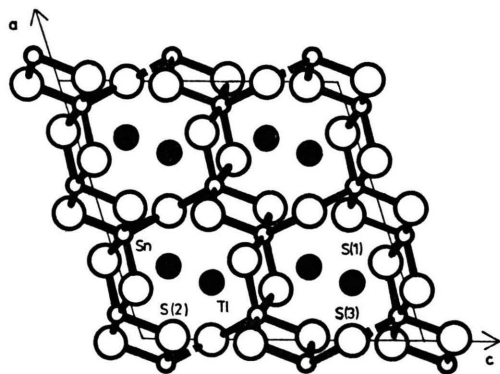


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung in $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ auf die ac -Ebene.

tung der b -Achse verlaufenden Kanäle enthalten 16 Na^+ -Ionen pro Elementarzelle; der Ersatz durch Tl^+ -Ionen erscheint wegen des größeren Raumbedarfes der Tl^+ -Ionen jedoch nicht möglich. Als Folge der Änderung der Brücken zwischen den Ketten und der zwangsläufig damit verbundenen Änderung der Stöchiometrie des ternären Sulfides sind beim $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ nur noch acht Tl^+ -Ionen pro Elementarzelle vorhanden, welche nun in die Kanäle des in der beschriebenen Weise umstrukturierten Sn/S -Gerüsts aufgenommen werden können. Der Übergang von $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ zu $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ hinsichtlich Formeltyp und Struktur kann somit als Anpassung einer durch fünffach koordiniertes Zinn charakterisierten Gerüststruktur an den unterschiedlichen Raumbedarf der Na^+ - bzw. Tl^+ -Ionen interpretiert werden.

Beim Vergleich der Dimensionen der trigonalen SnS_5 -Bipyramiden aus $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ (1) und $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (2) fällt zunächst der für (1) mit 2,439 Å gegenüber 2,416 Å für (2) deutlich erhöhte Mittelwert der äquatorialen Sn-S-Bindungsabstände auf, der vor allem auf den relativ großen Abstand Sn-S(3) mit 2,463 Å zurückzuführen ist; auch liegen die drei äquatorialen Abstandsvektoren nicht mehr wie bei (2) exakt in einer Ebene. Der mittlere Abstand der axialen S-Atome ist für (1) mit 2,583 Å sogar geringfügig kleiner als für (2) mit 2,589 Å, so daß das Verhältnis mittlerer axialer Abstand/äquatorialer Abstand dementsprechend von 1,07 für (2) auf 1,06 für (1) verringert ist. Die aufgrund der Kantenverknüpfung der SnS_5 -Bipyramiden vorliegenden viergliedrigen Ringe aus alternierend angeordneten Sn- und S-Atomen sind aus Symmetriegründen strikt planar (vgl. Tab. II). Der Bindungswinkel am S(3)-Atom, das die SnS_5 -Ketten miteinander verknüpft, ist mit $117,6^\circ$ wesentlich gegenüber den für einfache S-Brücken vorherrschenden nahezu tetraedrischen Bindungswinkeln [6, 7] aufgeweitet. Die für (1) insgesamt stärkere Deformation der trigonalen SnS_5 -Bipyramiden kommt auch in der durchschnittlich stärkeren Abweichung der Bindungswinkel S-Sn-S von den Werten 90° bzw. 120° für die ideale trigonale Bipyramide zum Ausdruck.

Das Tl^+ -Ion ist von neun S-Atomen im mittleren Abstand von 3,435 Å umgeben (Tab. II) und entspricht damit dem ebenfalls neunfach koordinierten Tl^+ -Ion im $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (mittlerer Abstand Tl-S: 3,441 Å), was auch hinsichtlich der Asymmetrie der Koordinationspolyeder und der Variabilität der Abstände Tl-S zutrifft [2, 8].

Während die bisher bekannten Strukturen von Thioostannaten mit Ausnahme von $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ ausschließlich entweder tetraedrische oder oktaedrische Koordination des vierwertigen Zinns durch Schwefel aufweisen [1, 6], stellt $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ das erste Thioostannat mit ausschließlich trigonal bipyramidaler Koordination des Zinns dar.

Der Autor dankt Herrn Dr. R. Wurster (Universität Hohenheim) für die Durchführung der Mikrosondenanalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

- [1] J.-C. Jumas, E. Philippot u. M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **14**, 152 (1975).
- [2] G. Eulenberger, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 3059 (1976).
- [3] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* **36b**, 521 (1981).
- [4] J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vernot-Gaud-Daniel, M. Ribes u. M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **14**, 319 (1975).
- [5] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [6] J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot u. M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **23**, 155 (1978).
- [7] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **445**, 184 (1978).
- [8] G. Eulenberger, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 2614 (1978).