

Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. Ein Thiogallat mit ${}^1\text{-}[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Zweier-Doppelketten

Preparation and Crystal Structure of $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. A Thiogallate with ${}^1\text{-}[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$ -zweier-Double Chains

Kurt O. Klepp

Abteilung für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Linz, Altenbergerstraße 69, A-4040 Linz, Österreich

Z. Naturforsch. **47b**, 937–941 (1992); eingegangen am 1. Oktober 1991/7. Februar 1992

Thiogallate(III), Crystal Structure, Chain Structure

Transparent single crystals of $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ were obtained from a melt of Na_2S , Ga and S. $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ is monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$ with $a = 7.967(1)$, $b = 6.133(2)$, $c = 19.852(9)$ Å, $\beta = 91.61(2)^\circ$, $Z = 4$. Its crystal structure was refined to a conventional R of 0.033 for 1150 observed reflections.

The structure of $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ is of a new type. It is characterized by infinite ribbon like thiogallate anions, ${}^1\text{-}[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$, which are built up by GaS_4 -tetrahedra (mean Ga–S bond length 2.28 Å) sharing apices and edges. The four crystallographically independent alkali cations are coordinated to six sulphur atoms in distorted octahedral configurations.

Einleitung

Über Thiogallate der Alkalimetalle ist – im Gegensatz zu den entsprechenden Oxoverbindungen – nur wenig bekannt. CsGaS_2 [1] kristallisiert im KFeS_2 -Typ [2]. Die Verbindungen MGaS_2 der leichteren Alkalimetalle ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) [3] scheinen mit TlGaS_2 [4] strukturell eng verwandt zu sein, doch ist dies nur für KGaS_2 [5] über eine Einkristallstrukturuntersuchung gesichert. Die Kristallstruktur ist aus adamantanartigen Ga_4S_{10} -Einheiten aufgebaut, die über gemeinsame Schwefelatome zu Schichten verknüpft sind. Als isolierte Gruppe wird die Ga_4S_{10} -Einheit im Thioanion des Hydrats $\text{Na}_8\text{Ga}_4\text{S}_{10} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ gefunden [6].

Eingehendere Strukturuntersuchungen liegen zum Dreistoffsystem Ba–Ga–S vor. Hier konnten im bariumreichen Gebiet die Verbindungen $\text{Ba}_5(\text{GaS}_4)_2$ [7], $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ und $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ [8] mit diskreten mono- bzw. binuklearen tetraedrischen Thiogallatbaugruppen strukturell nachgewiesen werden. Mit $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ [9] konnte darüber hinaus eine weitere Verbindung mit adamantanartigen Anionen gefunden werden.

Jüngere Untersuchungen in den chemisch verwandten Systemen $\text{Rb}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [10] und $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ [11] führten im alkalireichen Gebiet

zu Verbindungen mit teils ungewöhnlichen Komplexanionen. Diese werden bei $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ und $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ analog zu $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ von zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Tetraedern gebildet, in $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_2\text{Se}_5$ sind solche dimere Einheiten über Ecken zu unendlichen Ketten kondensiert. $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ [11] ist wegen seiner hexameren, aus kantenverknüpften Tetraedern gebildeten Komplexanionen bemerkenswert.

Im Rahmen einer Studie an kationenreichen Thio- und Selenometallaten konnten wir im System Na–Ga–S mit $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ein Thiogallat mit neuartigen kettenförmigen Anionen finden. Seine Kristallstruktur wird im folgenden vorgestellt.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$

Ausgangsmaterialien zur Darstellung von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ waren Galliummetall (angegebener Reinheitsgrad 99,999%), Schwefel (angegebener Reinheitsgrad 99,99%) sowie Na_2S , das durch milde Entwässerung von frisch dargestelltem, mehrfach umkristallisierten $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ unter Vakuum erhalten wurde. Die Komponenten wurden im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, in eine vorher gut ausgeheizte und mit einem Korundinntiegel versehene Quarzglasampulle überführt und unter einem Vakuum von 10^{-2} Pa abgeschmolzen. Die Probe wurde im elektrischen Ofen schrittweise bis auf 900 K erhitzt, zwei Tage bei dieser Temperatur getempert und anschließend

mit einer Kühlrate von 4 °C/h⁻¹ auf Raumtemperatur gebracht.

Aus der erkalteten Schmelze konnte die Verbindung in Form nadelförmiger, blaßgelber Kristalle erhalten werden, die wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter inerten Bedingungen gehandhabt werden mußten. Die angegebene Zusammensetzung stützt sich auf die Ergebnisse der Strukturanalyse.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein prismatischer Kristall (ca. 0,15 × 0,10 × 0,075 mm) in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Einkristallfilmaufnahmen kristallisiert Na₄Ga₂S₅ monoklin; Raumgruppe P2₁/c.

Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden 24 ausgewählte Reflexe mit 2θ ≈ 30–40° auf dem Einkristalldiffraktometer (NONIUS CAD4, AgKα-Strahlung, Graphitmonochromator) zentriert und die Gitterkonstanten aus den Winkelwerten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Sammlung der Reflexintensitäten wurde in θ–2θ-Abtastung über einen Bereich von 1° < 2θ < 40° durchgeführt (Scanbreite 1° + 0,45° tan θ, geringste Scangeschwindigkeit 0,017° s⁻¹).

Nach den üblichen Untergrunds-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden die Intensitäten der symmetrieabhängigen Reflexe gemittelt ($R_{\text{int}} = 0,026$) und so ein Datensatz von 1840 Reflexen erhalten, von denen 1150 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ als beobachtet gewertet wurden.

Die Lösung der Kristallstruktur gelang mittels direkter Methoden (MULTAN 82) [12], über die die Positionen der Gallium- und Schwefelatome erhalten wurden. Die Natriumlagen wurden über Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Verfeinerungen mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierten bei $R = 0,033$. Eine anschließende Differenzfouriersynthese war konturlos. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung sind zusammen mit den kristallographischen Daten in Tab. I zusammengefaßt.

Alle Berechnungen wurden mit Programmen des NONIUS-SDP-Systems [13] durchgeführt. Es wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome verwendet [14]. Die endgültigen Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II aufgelistet.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leo-

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturanalyse von Na₄Ga₂S₅.

Pearson Symbol	mP44
<i>a</i>	= 7,967(1) Å
<i>b</i>	= 6,133(2) Å
<i>c</i>	= 19,852(9) Å
β	= 91,61(2)°
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)
<i>Z</i>	= 4
<i>V</i>	= 969,6 Å ³
<i>d</i> _{calc}	= 2,68 g cm ⁻³
<i>M</i> _r	= 391,7
μ _{AgKα}	= 34,78 cm ⁻¹
Symmetrieunabhängige Reflexe	1840
$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$	1150
Verfeinerte Parameter	100
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,033
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,042
$w = [\sigma(F_o^2) + (0,002 \times F_o^2)^2]^{-1/2}$	
max. Restelextronendichte	0,64 e/Å ³

Tab. II. Atompositionen und Temperaturfaktoren (Å² × 10²) für Na₄Ga₂S₅*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Na(1)	0,0762(5)	0,2555(7)	0,0430(2)	1,9(2)
Na(2)	0,4012(5)	0,5413(8)	0,1024(2)	2,4(2)
Na(3)	0,3480(5)	0,5247(8)	0,2832(2)	3,0(2)
Na(4)	0,8877(6)	0,4984(8)	0,3009(2)	2,8(2)
Ga(1)	0,8329(1)	0,5683(2)	0,13376(5)	0,83(4)
Ga(2)	0,3456(1)	0,5875(2)	0,46346(5)	0,88(4)
S(1)	0,1351(3)	0,4299(4)	0,4027(1)	1,2(1)
S(2)	0,7410(3)	0,4360(4)	0,0296(1)	1,1(1)
S(3)	0,0903(3)	0,4792(4)	0,1717(1)	1,3(1)
S(4)	0,6323(3)	0,5171(4)	0,2069(1)	1,6(1)
S(5)	0,6103(3)	0,5250(4)	0,4259(1)	1,1(1)

* $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

poldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51757, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Eine Zusammenstellung der interatomaren Abstände und ausgesuchter Bindungswinkel ist in Tab. III wiedergegeben. Na₄Ga₂S₅ kristallisiert in einer bisher unbekanntan Atomanordnung. Die Kristallstruktur ist durch einen pseudo-eindimensionalen Aufbau charakterisiert, dessen hervorsteckendes Merkmal in der Ausbildung bandförmiger

a) Koordination der Na^+ -Ionen

Na(1)–S(2)	2,810(4)	Na(2)–S(4)	2,739(4)
Na(1)–S(1)	2,844(4)	Na(2)–S(2)	2,829(4)
Na(1)–S(2)	2,897(4)	Na(2)–S(3)	2,892(4)
Na(1)–S(3)	2,899(4)	Na(2)–S(5)	3,020(5)
Na(1)–S(5)	2,920(4)	Na(2)–S(2)	3,171(4)
Na(1)–S(1)	3,058(4)	Na(2)–S(5)	3,217(5)
Na(3)–S(4)	2,761(4)	Na(4)–S(4)	2,725(4)
Na(3)–S(3)	2,990(5)	Na(4)–S(1)	2,814(4)
Na(3)–S(1)	3,010(4)	Na(4)–S(3)	3,002(5)
Na(3)–S(4)	3,030(5)	Na(4)–S(3)	3,071(5)
Na(3)–S(4)	3,123(5)	Na(4)–S(3)	3,234(5)
Na(3)–S(5)	3,472(5)	Na(4)–S(5)	3,372(5)

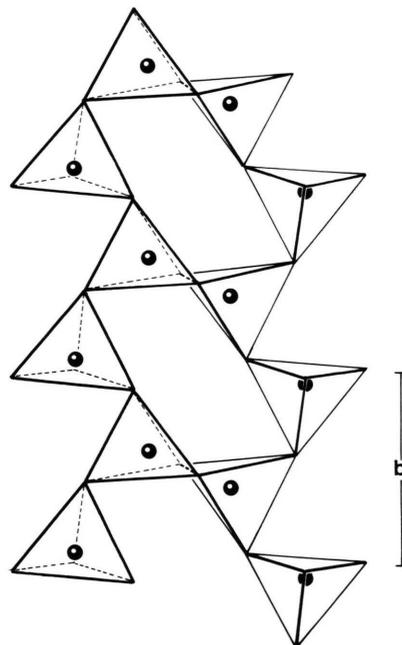
b) Geometrie der Thiogallat-Anionen

Ga(1)–S(4)	2,211(2)	S(1)–Ga(1)–S(2)	95,17(8)°
Ga(1)–S(3)	2,233(2)	S(1)–Ga(1)–S(3)	103,19(8)°
Ga(1)–S(2)	2,320(2)	S(2)–Ga(1)–S(4)	108,63(8)°
Ga(1)–S(1)	2,349(2)	S(3)–Ga(1)–S(4)	114,70(9)°
		S(1)–Ga(1)–S(4)	115,02(9)°
		S(2)–Ga(1)–S(3)	118,61(8)°
Ga(2)–S(2)	2,252(2)	S(5)–Ga(2)–S(5)	98,20(7)°
Ga(2)–S(1)	2,256(2)	S(1)–Ga(2)–S(2)	102,40(8)°
Ga(2)–S(5)	2,289(2)	S(2)–Ga(2)–S(5)	105,25(8)°
Ga(2)–S(5)	2,320(2)	S(1)–Ga(2)–S(5)	115,58(8)°
Ga(2)–S(2)	4,058(2)	S(2)–Ga(2)–S(5)	117,75(8)°
Ga(2)–Ga(2)	3,018(2)	S(1)–Ga(2)–S(5)	118,01(8)°
Ga(1)–S(1)–Ga(2)	118,92(9)°		
Ga(1)–S(2)–Ga(2)	111,54(9)°		
Ga(2)–S(5)–Ga(2)	81,80(7)°		

Tab. III. Interatomare Abstände und Bindungswinkel für $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

anionischer Bauverbände, $\frac{1}{2}[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$ mit tetraedrisch koordiniertem Gallium besteht. Der Aufbau der komplexen Anionen erfolgt sowohl durch Ecken- als auch durch Kantenverknüpfung der GaS_4 -Tetraeder. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, läßt sich die Bildung der Thiogallationen formal durch Verschmelzung zweier in bezug auf die $[010]$ -Richtung gegenläufiger, metasilikatanaloger Zweier-Einfachketten über gemeinsame Tetraederkanten veranschaulichen. Die derart gebildeten komplexen Zweier-Doppelketten sind in der Kristallstruktur in zur (-102) -Ebene parallelen Schichten angeordnet (Abb. 2), die durch Natriumionen voneinander getrennt sind.

Funktionell lassen sich in der Kette zwei Tetraeder unterscheiden. Die durch Ga(1) zentrierten äußeren Tetraeder sind über die gemeinsamen apicalen Schwefelatome S(1) und S(2) mit den durch Ga(2) besetzten inneren Tetraedern verbunden, die ihrerseits wiederum über die Kante S(5)–S(5) miteinander verknüpft sind. Beide Tetraeder weichen markant von der regulären T_d -Symmetrie ab,

Abb. 1. Aufbau der $\frac{1}{2}[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Zweier-Doppelketten in Projektion auf die (-102) -Ebene.

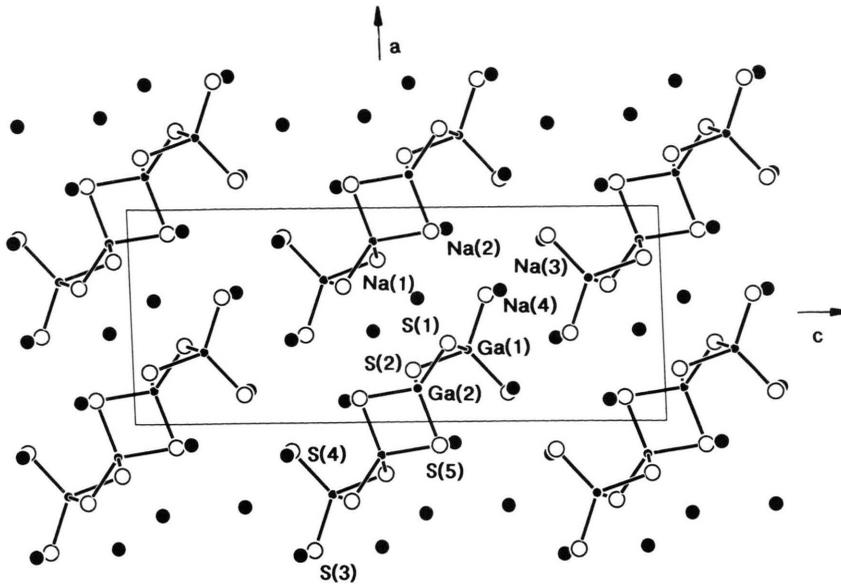


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ entlang $[010]$. Schwefelatome sind durch offene, Na- und Ga-Atome durch große bzw. kleine volle Kreise wiedergegeben.

wobei die Bindungswinkel vom jeweiligen Zentralatom zu den verbrückenden Schwefelatomen erwartungsgemäß die kleinsten Werte aufweisen. Die mittleren Ga–S-Bindungsabstände sind für beide Tetraeder mit 2,278 bzw. 2,279 Å nahezu gleich und entsprechen der Summe der Kristallradien nach Shannon (2,280 Å) [14]. Die Bindungsabstände zu den verbrückenden Schwefelatomen zeigen eine erhebliche Variationsbreite von 2,250 bis 2,349 Å. Mit 2,211 und 2,233 Å sind die Ga–S-Bindungsabstände zu den terminalen Schwefelatomen S(4) und S(3) deutlich kürzer. Vergleichbare Werte werden auch in der Struktur von KGaS_2 [5] gefunden, in den bariumreichen Thiogallaten $\text{Ba}_5(\text{GaS}_4)_2$ [7], $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ und $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ [8] sind die Bindungsabstände zu terminalen Schwefelatomen – bedingt durch den Einfluß der stärker polarisierenden Ba^{2+} -Ionen – durchwegs größer (2,247 bis 2,364 Å). Der Abstand zwischen den Zentralatomen der beiden kantenverknüpften Tetraeder beträgt 3,018 Å. Ein vergleichbarer Wert findet sich in der Thiogallat-kette von CsGaS_2 (2,954 Å) [1].

Von den vier kristallographisch unabhängigen – verzerrt oktaedrisch koordinierten – Natrium-Atomen besitzt Na(1) die im Vergleich regelmäßige Schwefelumgebung ($d_{\text{Na}(1)-\text{S}}$ 2,81–3,06 Å). Die Spanne der Na–S-Abstände ist in der Koordination der restlichen Natriumionen wesentlich grö-

ßer, sie erreicht mit rund 0,7 Å bei Na(3) den höchsten Wert. Dessen Schwefelumgebung könnte auch als eine erweiterte quadratisch pyramidale Anordnung beschrieben werden. Anordnung und Verknüpfung der Na–S-Oktäeder sind komplex und lassen keinen unmittelbaren Bezug zu einer aufgefüllten dichten Anionenpackung erkennen.

Die von den Natriumatomen Na(2)–Na(4) gemeinsam mit den Schwefelatomen gebildete Partialstruktur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Durch Verbindung über äquatoriale Kanten der NaS_6 -Oktäeder werden leiterförmige, entlang $[100]$ in den Höhen $y \approx 0$ und $y \approx 1/2$ verlaufende Bänder gebildet, die über schräge Kanten derart zu einem dreidimensionalen Bauverband verknüpft sind, daß enge, in $[010]$ -Richtung verlaufende Kanäle entstehen. Während die Galliumatome – wie in Abb. 3 dargestellt – einen Teil der in dieser Anordnung gebildeten tetraedrischen Lücken besetzen, nehmen die Na(1)-Atome alternierende Positionen ($y \approx 1/4, 3/4$) in den Kanälen ein. Sie erreichen eine verzerrt oktaedrische Koordination, wobei das Na(1) S_6 -Oktäeder sich in seiner Orientierung von den übrigen dahingehend unterscheidet, daß zwei seiner Dreiecksflächen annähernd parallel zur (010) -Ebene ausgerichtet sind.

Mit dem in der $\frac{1}{\infty}$ - $[\text{Ga}_2\text{S}_5]$ -Kette gefundenen Verknüpfungsmuster der GaS_4 -Tetraeder liegt eine für tetraedrische Baugruppen der Bruttozusammen-

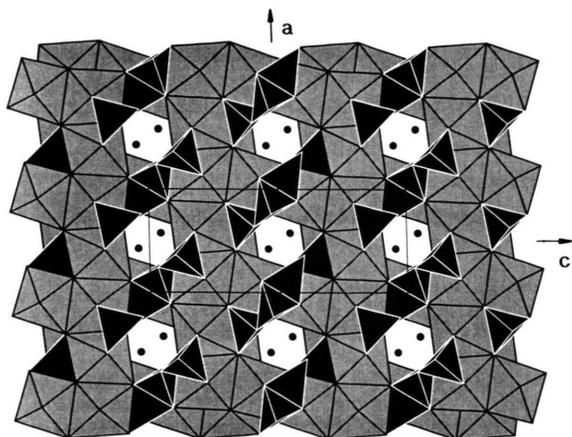


Abb. 3. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ in polyedrischer Darstellung (Projektion entlang $[0\ 1\ 0]$). Die durch Na(2)–Na(4) besetzten Schwefeloktaeder sind gerastert, GaS_4 -Tetraeder schwarz wiedergegeben. Die über Kanten verknüpften Oktaeder bilden einen offenen dreidimensionalen Bauverband, dessen Kanäle durch Na(1)-Atome (kleine volle Kreise) besetzt werden.

setzung A_2X_5 topologisch neuartige Anordnung vor. Während die überwiegende Mehrzahl der bisher bekannten Verbindungen diskrete adamantanartige $\text{M}^{\text{N}}_4\text{X}_{10}^{4-(5-\text{N})-}$ -Anionen (N = Hauptgruppennummer; M = Ga, In, Ge, Sn; X = S, Se) [16] mit ausschließlich eckenverknüpften Tetraedern enthalten, ermöglicht das neu hinzutretende Prinzip der Kantenverknüpfung andere Baumuster, wie sie in den Einfachketten des $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ [10] und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ [11] angetroffen werden. Es ist interessant, daß in $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ dieser Bautyp nicht realisiert wird. Dies dürfte durch die im Vergleich geringere Größe der Natriumionen bedingt sein, die die Ausbildung von höherkondensierten Anionen – im vorliegenden Fall also Doppelketten – zu begünstigen scheint.

Der Autor dankt dem Österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und dem Linzer Hochschulfonds für die Ermöglichung dieser Arbeit.

- [1] D. Schmitz und W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **30b**, 491 (1975).
 [2] J. W. Boon und C. H. MacGillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **61**, 910 (1942).
 [3] H. Schubert und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **25b**, 886 (1970).
 [4] D. Müller und H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 258 (1978).
 [5] P. Lemoine, D. Carré und M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **C40**, 910 (1984).
 [6] B. Krebs, D. Völker und K. O. Stiller, *Inorg. Chim. Acta* **65**, L101 (1982).
 [7] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 27 (1984).
 [8] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, *Rev. Chim. Minér.* **21**, 12 (1984).
 [9] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1581 (1983).
 [10] H. J. Deiseroth, *Z. Naturforsch.* **35b**, 953 (1980).
 [11] H. J. Deiseroth, *Z. Krist.* **166**, 283 (1984).
 [12] P. Main *et al.*, *Multan 82*, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, England (1982).
 [13] B. A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4-SDP Program System, in M. Schenk, R. Olthof-Hasekamp, M. van Koningsveld und G. C. Bassi (Herausg.): *Computing in Crystallography*, pp. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland (1978).
 [14] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
 [15] R. D. Shannon, in A. Navrotsky (Herausg.): *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, S. 53, Academic Press, New York (1981).
 [16] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95**, 113 (1983).