Die Kristallstruktur von CsGaS₂

The Crystal Structure of CsGaS₂

DIETER SCHMITZ und WELF BRONGER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **30b**, 491–493 [1975]; eingegangen am 16. April 1975)

Crystal Structure, Ternary Sulfides, Chain Structure

Colourless needles of the compound CsGaS₂ were obtained by the reaction of cesium carbonate with gallium oxide at 850 °C under a stream of H₂S. Structural investigations of (100) twinned crystals revealed an atomic arrangement isotypical with RbFeS₂. Space group C2/c; $a = 7.425(6)$ Å, $b = 12.21(1)$ Å, $c = 5.907(6)$ Å, $\beta = 113.1(1)^\circ$; $z = 4$. The structural similarities between alkalithiogallates and -ferrates can be utilized in studying the magnetic interactions between the iron atoms within the sequence of mixed crystals of AFe_{1-x}Ga_xS₂ (A $\triangleq$ alkali metal).

Zusammenhänge zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften bei den Alkalithioferraten AFeS₂ (A $\triangleq$ K, Rb oder Cs) waren der Anlaß zu einer geplanten Untersuchung von Mischkristallsystemen, in denen Fe durch Ga ersetzt wird. Suszeptibilitätsmessungen an den reinen Eisenverbindungen hatten nämlich ergeben, daß im Temperaturbereich zwischen 90 und 600 °K ein schwacher, nahezu temperaturunabhängiger Paramagnetismus auftritt; ein Befund, der auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet und sicher mit den relativ kurzen Abständen der Eisenatome in Richtung der kristallographischen *c*-Achsen zusammenhängt¹. Eine genauere Analyse der magnetischen Eigenschaften wäre nun möglich, wenn es gelänge, die Eisenatome durch diamagnetische Teilchen partiell zu ersetzen, und hier lag es auf Grund der Ionenradien nahe, Fe³⁺ durch Ga³⁺ auszutauschen. Darüber hinaus lassen die bisherigen Strukturuntersuchungen an den Alkalithiogallaten AGaS₂ mit A $\triangleq$ Na, K oder Rb metrische Beziehungen zum KFeS₂-Typ erkennen^{2,3}. Die früheren Erfahrungen aus der Synthese ternärer Chalkogenide legten es nahe, mit dem System CsFe_{1-x}Ga_xS₂ zu beginnen. Da die Struktur der Phase mit der Grenzzusammensetzung CsGaS₂ bisher unbekannt

war, wurde zunächst für diese Verbindung die Atomanordnung über röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.

In Abwandlung einer beschriebenen Darstellungsmethode für CsGaS₂⁴ erhielten wir die gewünschte Verbindung durch Umsetzungen von Gemengen aus Cs₂CO₃ und Ga₂O₃ in einem sorgfältig gereinigten H₂S-Strom bei 850 °C. Das vorgelegte Molverhältnis Cs/Ga wurde dabei zwischen den Werten 3 und 6 variiert. Die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden für die angegebene Temperatur. Nach dem Ausziehen der erkalteten Schmelzen mit Wasser konnten farblose nadelförmige Kristalle isoliert werden. Die früher beschriebenen gelben bis roten Substanzen erhalten ihre Farbe möglicherweise durch Verunreinigungen⁴.

Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Präparaten sowie an einzelnen Kristallen ergaben eine dem RbFeS₂ isotype Atomanordnung. Darüber hinaus waren alle untersuchten Kristalle wie beim RbFeS₂ nach (100) verzwilligt¹ und eine Strukturaufklärung erschwert, weil die sich überlagernden Interferenzbilder durch eine spezielle Metrik der Elementarzelle so zur Deckung kommen, daß eine gemeinsame rhombische Zelle vorgetäuscht wird. Die aus Guinier-Diagrammen ermittelten Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe C2/c) sind: $a = 7.425(6)$ Å, $b = 12.21(1)$ Å, $c = 5.907(6)$ Å und $\beta = 113.1(1)^\circ$. Die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BRONGER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1.

Reflexintensitäten des untersuchten Kristalls (geschätzte Abmessungen: $0,01 \times 0,01 \times 0,1$ mm) wurden mit dem Einkristalldiffraktometer der Fa. Stoe (Stadi II) vermessen. Dabei war zu bedenken, daß, bedingt durch die Verzwillingung, nur bestimmte reziproke Gitterebenen eine Trennung der Reflexe zulassen. Von den 188 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 134, für die $I \geq 2\sigma_I$ war, zur Verfeinerung herangezogen. Nach Abschluß der Rechnungen ergaben sich die in Tab. I angegebenen Parameterwerte. Die berechneten Strukturfakto-

ren F_c sowie die beobachteten Daten F_o sind in Tab. II aufgeführt. Der R -Wert betrug 0,05. Es wurden keine Korrekturen zur Absorption und Extinktion angebracht.

Tab. I. CsGaS₂. Parameterwerte und isotrope Temperaturfaktoren.

	x	y	z	$B [\text{\AA}^2]$
Cs in (4e)	0	0,355	0,25	2,2
Ga in (4e)	0	0,003	0,25	1,3
S in (8f)	0,179	—0,100	0,092	1,7

Tab. II. Vergleich berechneter Strukturfaktoren F_c mit den beobachteten Daten F_o von CsGaS₂.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	210	218	4	8	0	87	91	6	4	1	43	—46	—6	2	1	87	82
4	0	0	181	188	6	8	0	78	76	1	5	1	152	150	—8	2	1	73	78
6	0	0	168	172	8	8	0	40	39	3	5	1	121	117	—1	3	1	16	—17
8	0	0	56	58	1	9	0	115	112	5	5	1	78	81	—3	3	1	30	—29
10	0	0	51	54	3	9	0	53	47	7	5	1	48	51	—5	3	1	83	—85
1	1	0	35	25	5	9	0	82	85	9	5	1	32	30	—4	4	1	81	—77
3	1	0	63	—66	7	9	0	37	44	0	6	1	70	—68	—6	4	1	39	—38
5	1	0	40	32	2	10	0	63	—56	2	6	1	65	—67	—1	5	1	156	158
0	2	0	102	94	4	10	0	31	—28	4	6	1	85	—82	—3	5	1	132	135
2	2	0	44	36	8	10	0	26	—21	1	7	1	56	53	—5	5	1	101	99
4	2	0	44	37	1	11	0	127	126	3	7	1	33	—36	—7	5	1	65	65
6	2	0	39	41	3	11	0	71	69	0	8	1	136	134	—9	5	1	31	39
1	3	0	242	254	5	11	0	95	94	2	8	1	109	107	—2	6	1	123	—123
3	3	0	238	232	7	11	0	44	53	4	8	1	38	36	—4	6	1	45	—45
5	3	0	141	135	0	12	0	56	52	6	8	1	68	71	—6	6	1	37	—44
7	3	0	94	97	2	12	0	30	32	1	9	1	52	—50	—8	6	1	44	—42
9	3	0	61	64	4	12	0	33	31	3	9	1	85	—82	—1	7	1	30	—33
0	4	0	128	—128	6	12	0	31	32	5	9	1	41	—47	—5	7	1	39	37
6	4	0	40	—47	1	1	1	193	—198	0	10	1	35	37	—2	8	1	51	50
1	5	0	76	77	3	1	1	79	—76	2	10	1	33	33	—4	8	1	116	112
3	5	0	152	150	5	1	1	74	—68	4	10	1	34	26	—6	8	1	61	62
5	5	0	39	30	7	1	1	54	—58	1	11	1	35	30	—1	9	1	94	—97
7	5	0	48	47	0	2	1	134	132	3	11	1	56	59	—3	9	1	82	—81
9	5	0	51	45	2	2	1	128	130	5	11	1	42	34	—5	9	1	32	—35
0	6	0	125	123	4	2	1	149	156	0	12	1	80	—76	—7	9	1	51	—49
2	6	0	200	196	6	2	1	30	39	2	12	1	66	—60	—2	10	1	36	36
4	6	0	140	135	8	2	1	48	45	6	12	1	39	—43	—4	10	1	29	29
6	6	0	67	63	10	2	1	31	31	—1	1	1	121	—119	—1	11	1	72	68
8	6	0	72	75	1	3	1	153	—138	—3	1	1	106	—107	—3	11	1	61	57
1	7	0	60	—60	5	3	1	29	—27	—5	1	1	114	—117	—7	11	1	32	38
3	7	0	31	—26	7	3	1	47	—41	—7	1	1	32	—36	—4	12	1	67	—65
5	7	0	42	—38	0	4	1	105	—99	—9	1	1	33	—34	—6	12	1	40	—35
0	8	0	151	146	2	4	1	72	—73	—2	2	1	250	260					
2	8	0	110	107	4	4	1	22	—16	—4	2	1	87	86					

In der folgenden Abbildung ist die Struktur von CsGaS₂ wiedergegeben. Die Galliumatome haben gegenüber Schwefel die Koordinationszahl vier. Die Schwefeltetraeder sind derart über gemeinsame Kanten verknüpft, daß Ketten in Richtung der c -Achse entstehen. Cäsium besitzt gegenüber Schwefel die Koordinationszahl 8. Die Abstände sind in Tab. III zusammengestellt.

Tab. III. Atomabstände [$\text{\AA}$].

Cs—S	Ga—S	Ga—Ga
3,64(1) $2 \times$	2,27(1) $2 \times$	2,954(3) $2 \times$
3,71(1) $2 \times$	2,28(1) $2 \times$	
3,72(1) $2 \times$	S—S-Abstände im Tetraeder:	
3,72(2) $2 \times$	3,46(2) $2 \times$, 3,80(3) $2 \times$,	
	3,83(2) $2 \times$

Abb.: Die Struktur von CsGaS_2 .

Bei einem Vergleich mit den Alkalithioferaten fällt auf, daß der Strukturwandel beim Übergang vom RbFeS_2 zum CsFeS_2 , der für Cs eine höhere Koordinationszahl bringt, bei den Gallaten nicht existiert, so daß man in dem oben erwähnten System $\text{CsFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ mit einem Zweiphasengebiet

rechnen muß. Wichtig ist aber vor allem die Information, daß das Endglied CsGaS_2 genau wie CsFeS_2 eine Kettenstruktur besitzt und damit die strukturelle Voraussetzung für die „magnetische Verdünnung“ der stark koppelnden Eisenatome in den Ketten gegeben ist. Darüber hinaus zeigt ein metrischer Vergleich zwischen CsGaS_2 und CsFeS_2 , daß bei sonst ähnlichen Abständen die c -Achse der Galliumverbindung mit $5,907 \text{ \AA}$, und damit der Ga-Ga-Abstand, deutlich größer ist als der entsprechende Wert beim CsFeS_2 ($c = 5,42 \text{ \AA}$), sicher ein strukturelles Abbild der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in diesen beiden ternären Sulfiden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER danken wir für die Erlaubnis, im Kölner Institut das Einkristalldiffraktometer benutzen zu dürfen.

¹ W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **359**, 225 [1968].

² H. SCHUBERT und R. HOPPE, Z. Naturforsch. **25b**, 888 [1970].

³ D. MÜLLER, F. E. POLTMANN und H. HAHN, Z. Naturforsch. **29b**, 117 [1974].

⁴ B. N. IVANOV-EMIN und Y. J. RABOVIK, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **17**, 1247 [1947].