Verbindungsbildung im System Ag_2S – GeS_2 – AgI

Compound Formation in the System Ag_2S – GeS_2 – AgI

Alois Nagel und Klaus-Jürgen Range

Institut für Chemie der Universität Regensburg

Z. Naturforsch. **33b**, 1461–1464 (1978); eingegangen am 14. August 1978

System Silver Sulfide-Germanium Disulfide-Silver Iodide, Disilver Germanium Trisulfide, Crystal Structure, Quaternary Compounds

Besides the well-known argyrodite (Ag_8GeS_6), the new compound Ag_2GeS_3 could be synthesized from Ag_2S – GeS_2 mixtures. Ag_2GeS_3 crystallizes in an orthorhombic variant of the Wurtzite structure. Treatment of Ag_2GeS_3 in a AgI/AgCl -eutectic yields the quaternary compound $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Crystal data for $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and some analogous compounds are given.

Nach differentialthermoanalytischen Untersuchungen von Gorochov [1] existiert im pseudo-binären System Ag_2S – GeS_2 nur die silberreiche Verbindung Ag_8GeS_6 (Argyrodit). Dabei wurden die Proben im Bereich von 16 bis 100 Mol-% Ag_2S durch Vorreaktion von Elementgemischen bei 800–1000 °C dargestellt. Wegen der Reaktionsträgheit der eingesetzten Elemente, vor allem des Germaniums, besteht bei diesem Vorgehen die Gefahr, daß Verbindungen, die nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen stabil sind, übersehen werden. Einen Hinweis in dieser Richtung gaben die Arbeiten von Elli *et al.* [2, 3]. Später fanden Mandt und Krebs, daß in dem analogen System Ag_2S – SiS_2 neben Ag_8SiS_6 noch eine silberärmere Verbindung der Stöchiometrie $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ existiert [4]. Unsere Untersuchungen ergaben nun, daß auch im System Ag_2S – GeS_2 weitere ternäre Verbindungen auftreten. Dabei zeigte sich, daß die Wahl der Ausgangssubstanzen von entscheidender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist.

In Vorversuchen wurde zunächst, ausgehend von den Beobachtungen von Mandt und Krebs [4], ein Gemisch von Silber (Wolle p. A., Merck), Germanium (LAB, Merck) und Schwefel im Atomverhältnis 10:3:11 in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde dabei jeweils innerhalb von 24 h langsam um 150 °C erhöht. Nach vier-tägiger Reaktionsdauer, also nach dem Erreichen einer Temperatur von 600 °C, waren in der Quarzampulle sehr geringe Mengen einer roten Substanz zu erkennen, eingebettet in eine graue, feinkristal-

line Matrix. Nach weiterer Temperaturerhöhung auf 750 °C war die rote Substanz wieder verschwunden. Ein zweiter Aufheizversuch wurde bei 600 °C abgebrochen. Nach dem Abschrecken auf Zimmertemperatur konnten einige rote Anteile aus dem Reaktionsgemisch aufgelesen werden. Guinier-Aufnahmen zeigten, daß es sich um eine bisher unbekannte Verbindung handelt, die später als Ag_2GeS_3 charakterisiert werden konnte. Die graue, feinkristalline Matrix ist ein Gemisch aus Ag_2S , Ag_8GeS_6 und GeS_2 .

Ag_2GeS_3

Wie die beschriebenen Vorversuche zeigten, zer-setzt sich Ag_2GeS_3 bei den zur Synthese aus den reaktionsträgen Elementen erforderlichen hohen Temperaturen bereits wieder. Eine Erhöhung der Ausbeute gelingt, wenn man von den wesentlich reaktionsfreudigeren binären Sulfiden Ag_2S und GeS_2 ausgeht. Zunächst wurden diese gereinigt, GeS_2 (aus mit Schwefelsäure angesäuerten Natrium-germanatlösungen mit H_2S gefällt) durch chemischen Transport mit Iod (1 g GeS_2 , 10–15 mg I_2 , Ampullenvolumen ~50 ml, 600 → 590 °C), Ag_2S (LAB, Merck) durch Nachtemperung bei 450 °C. Innig verriebene Mischungen der so vorbehandelten binären Sulfide in Molverhältnissen zwischen 4:1 und 1:4 wurden in evakuierten Quarzampullen zur Reaktion gebracht. Die Reaktion zwischen den binären Komponenten beginnt bei etwa 500 °C. Bei einem GeS_2 : Ag_2S -Verhältnis von 1:1 war die Bildung von rotem Ag_2GeS_3 besonders deutlich zu beobachten. Es wird aber nur dann in nennenswerter Ausbeute erhalten, wenn die Festkörperreaktion bei 600–650 °C durchgeführt und nach 3 Tagen unterbrochen wird. Längere Reaktionszeiten führen ebenso wie höhere Reaktionstempera-

turen zu einem Zerfall des zunächst gebildeten Ag_2GeS_3 . Eine Reindarstellung von Ag_2GeS_3 gelang nicht, es mußte zur analytischen und röntgenographischen Charakterisierung aus dem Reaktionsgemisch ausgelesen werden.

Das so isolierte Produkt fiel stets mikrokristallin an. Die analytisch bestimmte Zusammensetzung Ag_2GeS_3 (Ag ber. 56,11%, gefunden 54,96%; Ge ber. 18,88%, gefunden 19,26%) wurde auch röntgenographisch bestätigt.

Einmal gebildetes Ag_2GeS_3 läßt sich bei Zimmertemperatur monatelang unzersetzt aufbewahren. Unter Lichteinwirkung überzieht sich das rote Pulver allmählich mit einer grauschwarzen amorphen Schicht. Es wurde bereits erwähnt, daß Ag_2GeS_3 bei Temperaturen oberhalb 650 °C rasch zerfällt. Dieser Zerfall in Ag_2S und Ag_8GeS_6 ist bereits nach sehr langer Temperung bei 300 °C nachweisbar, ein Hinweis darauf, daß Ag_2GeS_3 unter den Darstellungsbedingungen nur metastabil ist und lediglich eine Zwischenstufe bei der Ag_8GeS_6 -Bildung aus Ag_2S und GeS_2 darstellt.

Zur Strukturbestimmung von Ag_2GeS_3 konnten aus den erwähnten Gründen nur Pulverdaten herangezogen werden. Die vollständige Indizierung des Guinier-Diagramms (Huber-Guinier-System 600) gelang nach dem Verfahren von de Wolff [5] und führte zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit $a = 1179,1(5)$, $b = 707,9(3)$ und $c = 634,4(3)$ pm (Tab. I). Elementarzeldimensionen und Intensitätsabfolge der starken Reflexe ließen vermuten, daß Ag_2GeS_3 in einer Überstruktur der Wurtzitstruktur kristallisiert. Aus den beobachteten Auslöschungsregeln hkl nur vorhanden mit $h+k=2n$ sowie $h0l$ nur vorhanden mit $l=2n$ ergaben sich als mögliche Raumgruppen Cmcm , $\text{Cmc}2_1$ und $\text{C}2\text{cm}$.

Von diesen ist $\text{Cmc}2_1$ eine maximale Untergruppe der Wurtzitraumgruppe $\text{P}6_3\text{mc}$. Für die Intensitätsrechnungen wurde daher folgendes Modell [6] zugrundegelegt:

Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$

8 Ag in 8(b) mit $x \sim \frac{1}{6}$, $y \sim \frac{5}{6}$, $z \sim 0$;

4 Ge in 4(a) mit $x = 0$, $y \sim \frac{1}{3}$, $z \sim 0$;

8 S(1) in 8(b) mit $x \sim \frac{1}{6}$, $y \sim \frac{5}{6}$, $z \sim \frac{3}{8}$;

4 S(2) in 4(a) mit $x = 0$, $y \sim \frac{1}{3}$, $z \sim \frac{3}{8}$.

Ein Vergleich von berechneten und beobachteten Intensitäten (planimetrierte Guinier-Zählrohr-In-

Tab. I. Kristallographische Daten von Ag_2GeS_3 .

Kristallsystem	orthorhombisch			
Raumgruppe	Cmc 2 ₁			
Achsen	a = 1179,1(5) pm b = 707,9(3) pm c = 634,4(3) pm			
Formeleinheiten/EZ	4			
Dichte (röntg.)	4,82 g/cm ³			
Dichte (exp.)	4,89 g/cm ³			
Besetzte Punktlagen:				
Atom	x	y	z	U _{isotrop}
8 Ag in 8(b)	0,152	0,846	—0,027	0,041
4 Ge in 4(a)	0	0,405	—0,048	0,006
8 S(1) in 8(b)	0,142	0,806	0,404	0,055
4 S(2) in 4(a)	0	0,319	0,311	0,036
Atomabstände [pm]:				
Ag – S(2)	237,7	Ge – S(2)	215,0	
– S(1)	250,2	– S(1)	226,3	
– S(1)	269,5	– S(1)	226,3	
– S(1)	274,6	– S(2)	235,6	

terferenzen) bestätigte die Richtigkeit dieser Strukturtypzuordnung. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit den Werten der Tab. I.

Ag_2GeS_3 kristallisiert in einer Überstruktur der Wurtzitstruktur mit geordneter Verteilung der Kationen über die Hälfte der Tetraederlücken einer schwach verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die vorliegende Strukturvariante wurde erstmals bei Cu_2SiS_3 durch Parthé und Garin [7] gefunden. Im Vergleich zu Cu_2SiS_3 sind die MS_4 -Tetraeder im Ag_2GeS_3 stärker verzerrt, eine Folge der Notwendigkeit, das Anionengitter an zwei Kationen von sehr unterschiedlicher Größe anzupassen. Die mittleren Kation-Anion-Abstände stimmen jedoch gut mit der Summe der tetraedrischen Kovalenzradien überein.

$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Wie erwähnt, zersetzt sich Ag_2GeS_3 bei Temperaturen oberhalb von 300 °C. Wir versuchten deshalb, Einkristalle dieser Verbindung bei tieferen Temperaturen durch Umsetzung in Salzschnmelzen zu erhalten. Hierzu wurde ein eutektisches Gemisch aus AgCl und AgI gewählt*. Ag_2GeS_3 wurde mit der zehnfachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus

* Die Literaturangaben über die Lage des eutektischen Punkts im System AgCl/AgI sind widersprüchlich (Mönkemeyer [8]: 42 Mol-% AgCl , 211 °C; Corwell und Dyson [9]: 47 Mol-% AgCl , 259 °C). Eigene Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit [9] 47 Mol-% AgCl , 261 °C.

47 Mol-% AgCl und 53 Mol-% AgI in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und 12 h bei 280 °C gehalten. Anschließend wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Entfernung der überschüssigen Silberhalogenide erfolgte durch Kochen mit einer KCN-Lösung. Nach dieser Behandlung hatte sich das eingesetzte Ag_2GeS_3 vollständig in eine schwarzgraue Substanz umgewandelt, deren Guinierdiagramm sich kubisch (F-zentriert) mit $a = 1072,2(7)$ pm indizieren ließ. Eine chemische Analyse ergab, daß diese Substanz Iod enthält und die Zusammensetzung $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ besitzt. Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Reaktionsgleichung

Das dabei gebildete Germaniumsulfid hydrolysiert beim Kochen mit KCN-Lösung und geht in die wäßrige Phase über.

Durch Temperung von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ bei 350 °C können leicht Einkristalle erhalten werden. An einem $0,02 \times 0,03 \times 0,06$ mm³ großen Kristall wurde ein Satz von 267 Reflexintensitäten gemessen (Huber-Zweikreisdiffraktometer, $0kl-4kl$, MoK_α , $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$). Nach der Datenreduktion verblieben 45 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Eine E-Wert-Statistik machte das Vorliegen der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ wahrscheinlich. Patterson-, Fourier- und Differenz-fouriersynthesen führten zu folgendem vorläufigen Strukturmodell:

Raumgruppe $F\bar{4}3m$
 4 S(1) in 4(c);
 16 S(2) in 16(e) mit $x = 0,625$;
 4 I in 4(a);
 2,4 Ge in 4(b);
 24 Ag(1) in 24(g) mit $x = 0$;
 1,3 Ag(2) in 24(f) mit $x = 0,283$;
 2,7 Ag(3) in 48(h) mit $x = 0,600$ und
 $z = 0,250$.

Eine weitere Verfeinerung war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beabsichtigt. Die erhaltenen Daten reichen jedoch aus, um das grundlegende Bauprinzip der Struktur von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ zu erkennen: die Anionen spannen ein dreidimensionales Gerüst aus Frank-Kasper-Polyedern [10, 11] auf, die so miteinander verknüpft sind, daß jedes Atom eines Polyeders ein anderes Frank-Kasper-Polyeder zentriert. Eine derartige Anordnung zeichnet sich gegenüber den dichtesten Kugelpackungen durch zwei Besonderheiten aus: sie enthält ausschließlich Tetraederlücken und weist nur sehr geringe lokale Dichteschwankungen auf. Germanium ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben, die Silberionen sind statistisch über Tetraederlücken verteilt, die aus Schwefel- und Iodatomen gebildet werden. Damit schließt sich die Kristallstruktur von $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ eng an die der Verbindungen Ag_8MX_6 ($M = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se, Te}$) [12–15] und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) (Nitsche *et al.* [16, 17]) an.

$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ kann auch durch direkte Umsetzung der binären Komponenten erhalten werden. Ein besonders gut kristallisiertes Produkt wurde bei folgenden Reaktionsbedingungen gewonnen: Aufheizen eines Gemenges von 3 Ag_2S , GeS_2 und AgI auf 700 °C innerhalb von drei Tagen, eintägige Reaktion bei dieser Temperatur und anschließendes einwöchiges Tempern bei 580 °C. Nach dem gleichen Verfahren gelang schließlich die Darstellung der folgenden, analog zusammengesetzten Verbindungen (alle kubisch flächenzentriert): $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($a = 1072,0(9)$ pm), $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ ($a = 1082,3(4)$ pm), $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{Br}$ ($a = 1058,8(7)$ pm), $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$ ($a = 1065,6(4)$ pm), $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$ ($a = 1077,8(3)$ pm). Chlorhaltige Verbindungen konnten auf diesem Wege nicht dargestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für wertvolle Personal- und Sachmittel, dem Rechenzentrum der Universität Regensburg für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] O. Gorochoy, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2263.
- [2] L. Cambi und M. Elli, Atti. Acad. Lincei **30**, 11 (1961).
- [3] M. Fiorentina Potenza und M. Elli, Atti. Acad. Lincei **30**, 902 (1961).
- [4] J. Mandt und B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 31 (1976).

- [5] P. M. de Wolff, Acta Crystallogr. **10**, 590 (1957).
- [6] E. Parthé, Cristallochimie des Structures Tétraédriques, Gordon and Breach, Paris 1972.
- [7] E. Parthé und J. Garin, Monatsh. Chem. **102**, 1197 (1971).
- [8] K. Mönkemeyer, Neues Jb. Mineralogie Beilageband **22**, 1 (1906).

- [9] K. Corwell und R. W. Dyson, Brit. J. Appl. Phys. **2**, 305 (1969).
- [10] F. C. Frank und J. S. Kasper, Acta Crystallogr. **12**, 483 (1959).
- [11] A. K. Sinha, Topologically Close-packed Structures of Transition Metal Alloys, Progr. Mater. Sci., Vol. **15**, Part 2, 1972.
- [12] B. Krebs und J. Mandt, Z. Naturforsch. **32b**, 373 (1977).
- [13] G. Eulenberger, Third Meeting of the European Crystallographic Assoziation, Zürich 1976.
- [14] N. Rysanek, P. Laruelle und A. Katty, Acta Crystallogr. **B 32**, 692 (1976).
- [15] J. v. Unterrichter und K.-J. Range, Z. Naturforsch. **33b**, 866 (1978).
- [16] W. F. Kuhs, R. Nitsche und K. Scheunemann, Mater. Res. Bull. **11**, 1115 (1976).
- [17] W. F. Kuhs, R. Nitsche und K. Scheunemann, Acta Crystallogr. **B 34**, 64 (1978) (dort auch weitere Literatur).