Ba₂ZnGe₂S₆O: Ein neues Oxidsulfid mit Tetraedergerüststruktur

On Ba₂ZnGe₂S₆O. A New Oxide Sulfide with Tetrahedral Framework Structure

Chr. L. Teske*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **35b**, 672–675 (1980); eingegangen am 21. Januar 1980

Crystal Structure, Topological Linkage of Tetrahedra

Ba₂ZnGe₂S₆O was prepared for the first time and the crystal structure determined by using single crystal X-ray methods. The space group is D_{3d}⁵–P4₂m, tetragonal (No. 113). Lattice constants: $a = 963.59 \pm 0.22$; $c = 645.06 \pm 0.25$ pm. The tetrahedral framework structure is described and discussed. Zn is linked only to sulfur. The oxygen belongs to the coordination sphere of Ge and Ba.

Einleitung

Im Zusammenhang mit der Darstellung von Sulfiden ist auch die Beantwortung der Frage nach der Existenz, Bildungsweise und den Eigenschaften von Oxidsulfiden wichtig. So entstehen beispielsweise die quaternären Verbindungen vom Typ des BaCdGeS₄ [1] auf dem Wege einer Feststoffreaktion aus den binären Ausgangssulfiden bei Temperaturen von 1000–1100 K nur, wenn bei allen Handhabungen und beim Tempern der Proben Luft und Feuchtigkeit sorgfältig ferngehalten werden. In Gegenwart von Luft oder reaktiven Sauerstoffverbindungen bilden sich die ebenfalls stabilen Oxidsulfide. Es entsteht zum Beispiel an Stelle von BaZnGeS₄ das Oxidsulfid Ba₂ZnGe₂S₆O, dessen Untersuchung besonders die kristallchemischen Unterschiede zwischen dem zweiwertigen (Zn) und dem vierwertigen Metall erkennen läßt.

Darstellung und Eigenschaften von Ba₂ZnGe₂S₆O

Bei einem Versuch zur Darstellung von BaZnGeS₄ war eine der verwendeten Quarzampullen versehentlich angerissen. Der Schaden wurde erst nach abgeschlossenem Tempervorgang (1050 K) bemerkt. Das hierbei entstandene Reaktionsprodukt war eine blaßgelbe, glitzernde, gesinterte Stange mit sehr zahlreichen kristallinen Einsprengseln. Es konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle isoliert werden. Wie sich erst nachträglich herausstellte, bestand die Probe aus nicht umgesetztem ZnS und aus durch partielle Oxidation gebildetem Ba₂ZnGe₂S₆O. Dieses Ergebnis wird im

folgenden als das von Versuch I entsprechend der Gesamtgleichung

benannt. Für die gezielte Präparation des Oxidsulfides unter definierbaren Bedingungen wurde ein anderes Ausgangsgemisch gewählt, nämlich eine Feststoffreaktion (Versuch II) nach der Gleichung:

Das stöchiometrische Gemenge der röntgenreinen Ausgangsverbindungen (BaS [2]; ZnO p.a. E. MERCK Art.-Nr. 8849; GeS₂ aus GeCl₄-Lösung mit H₂S gefällt und 2× im Argonstrom sublimiert) wurde in einer Quarzampulle mit Sinterkorundtiegel und Argon unter vermindertem Druck bei ca. 1050 K 6 Tage lang getempert. Der Vorgang wurde zweimal zum erneuten Verreiben unterbrochen. Das erhaltene Präparat ist ein weißliches bis blaßgelbes Kristallpulver. Die experimentelle Dichte ist $\rho_{\text{pyk}} = 3,74 \text{ g/cm}^3$. Der Metall- und der Schwefelgehalt dieser Proben wurden analytisch kontrolliert.

Analyse: Gehalt in Gew.% (Mittelwerte)

Ba:	38,83 gef.	39,60 ber.	(AAS)
Zn:	9,86 gef.	9,42 ber.	(AAS)
Ge:	21,02 gef.	20,93 ber.	[3]
S:	28,04 gef.	27,73 ber.	[4]

Röntgenographische Untersuchungen

a) Elementarzelle und Raumgruppe

Die Einkristalle und das mikrokristalline Material aus Versuch I und II wurden mit modernen Einkristall- und Pulvermethoden untersucht. Die Auswertung der Pulverdaten diente zum Beweis für die

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Chr. L. Teske.
0340–5087/80/0600–0672/\$ 01.00/0

Identität von gemessenem Einkristall und analytisch untersuchtem Pulver. Die Pulverdaten (asymmetrische Aufnahmen CuK α -Strahlung, Doppelradiuskammer, die I₀-Werte wurden mit dem Pulverdiffraktometer an Probe II kontrolliert) stehen in der Tab. I. Die tetragonale Symmetrie der Elementarzelle ergab sich bei der Auswertung der Weissenberg- und der Buerger-Präzessions-Aufnahmen. Die Gitterparameter sind

$$a = 963,59 \pm 0,22 \text{ pm}, \\ c = 645,06 \pm 0,26 \text{ pm}.$$

Die röntgenographische Dichte ist $\rho_{\text{rö}} = 3,85 \text{ g/cm}^3$ für $Z=2$ Formeleinheiten Ba₂ZnGe₂S₆O in der Elementarzelle. Die systematischen Auslöschungen [hkl keine, $0kl$ keine, hhl keine, $h00$ mit $h=2n$, $hh0$ keine und $00l$ keine] sind charakteristisch für die Raumgruppen D_{2d}³-P4₂12 (Nr. 90) und D_{2d}³-P4₂1m (Nr. 113). Die Indizierung der Pulverdiagramme

Tab. I. Pulverdaten für Ba₂ZnGe₂S₆O.

h k l	Präparat I 2 θ gef. 2 θ ber.		Präparat II 2 θ gef. 2 θ ber.		I ₀	I _c
1 1 0	12,94	12,99	12,90	12,99	7	7,0
1 0 1	16,44	16,53	16,46	16,54	3	4,0
1 1 1	18,86	18,94	18,90	18,95	10	8,2
2 0 1	22,99	23,03	22,98	23,05	22	27,6
2 1 1	24,82	24,84	24,81	24,85	100	100,0
0 0 2	27,64	27,64	27,62	27,67	6	4,6
1 0 2	—	29,18	—	29,21	—	5,0
1 1 1	28,57	28,58*	—	—	—	—
3 1 0	29,27	29,31	29,25	29,31	25	22,2
1 1 2	30,65	30,65	30,64	30,68	5	2,8
3 0 1	31,09	31,10	31,11	31,11	5	5,1
2 1 2	34,71	34,72	34,72	34,76	20	19,7
3 2 1	36,34	36,38	36,38	36,39	6	4,5
4 0 0	37,31	37,32	37,34	37,33	11	7,9
2 2 2	—	38,42	—	38,45	—	6,6
4 1 0	38,51	38,52	38,52	38,52	17	11,3
3 3 0	39,68	39,68	39,69	39,69	12	11,4
3 1 2	40,75	40,72	40,73	40,75	27	23,2
4 1 1	41,06	41,07	41,09	41,08	8	8,3
3 1 1	—	42,17	42,21	42,19	6	8,3
2 1 3	47,21	47,21	47,28	47,27	13	10,0
2 2 0	47,48	47,55*	—	—	—	—
2 2 3	—	50,14	50,24	50,19	6	5,7
5 1 1	—	50,31	—	50,32	—	5,3
5 2 1	53,14	53,11	53,15	53,12	15	12,2
3 1 1	56,39	56,34*	—	—	—	—

* Literaturwert für ZnS [5].

gelang übereinstimmend mit Hilfe der Einkristallaufnahmen, dabei war eine Zuordnung der in Tab. I mit * gekennzeichneten Reflexe nicht möglich. Ein Vergleich der zwei θ -Werte mit den stärksten Linien

des Diagramms von Zinkblende [5] (s. Tab. I) führte zu der Annahme, daß Probe I noch unumgesetztes ZnS enthält. Mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (PW 1100) konnten die Röntgenintensitäten am Einkristall gemessen werden. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 574 unabhängige Daten mit $F_0 \geq 3\sigma F_0$ als Kriterium für ihre Beobachtbarkeit.

b) Gang der Strukturanalyse

Die folgenden Berechnungen wurden im wesentlichen mit dem Programmsystem SHELX [6] ausgeführt. Ein plausibles Strukturmodell zur Deutung der stärksten Patterson-Vektoren konnte in der Raumgruppe D_{2d}³-P4₂1m entwickelt werden. Die Metalle besetzen die Punktlagen: Ba und Ge 4(e) und Zn 2(a). Nach einigen Verfeinerungszyklen war der Gütefaktor $R=0,18$. Nun konnten die Lageparameter für S₁ 4(e) und S₂ 8(f) aus der dreidimensionalen Fourier-Synthese (Schnitte längs [001]) abgeschätzt werden. Die gemeinsame weitere Verfeinerung zusammen mit den Metallagen verbesserte den Gütefaktor auf $R \cong 0,07$. In diesem Stadium der Berechnung zeigte die Differenz-Fourier-Synthese eine Restelektronendichte von *ca.* 6 e/Å³ mit dem Schwerpunkt in $z \cong 0,18$ für die Punktlage 2(c). Diese Position wurde mit 0 besetzt. Der Gütefaktor verbesserte sich ohne weitere Korrekturen mit isotropen Temperaturfaktoren auf $R=0,048$ und die Differenz-Fourier-Synthese war nun konturlos. Die

Tab. II. Atomkoordinaten und U-Werte für Ba₂ZnGe₂S₆O. Die Atome besetzen in der Raumgruppe D_{2d}³-P4₂1m die Punktlagen Ba 4(e), Zn 2(a), Ge 4(e), S₁ 4(e), S₂ 8(f), O 2(c) mit:

	x	y	z	U
Ba	0,1603(1)	0,6603(1)	0,5022(3)	0,013
Zn	0,0	0,0	0,0	0,013
Ge	0,3749(2)	0,8749(2)	0,9304(3)	0,009
S ₁	0,3647(4)	0,8647(4)	0,2635(8)	0,016
S ₂	0,3200(4)	0,4379(4)	0,2282(5)	0,012
O	0,0	0,5	0,1830(31)	0,009

Die Zahlen in den runden Klammern bedeuten die Standardabweichungen.

endgültigen Atomkoordinaten und die U-Werte für Ba₂ZnGe₂S₆O stehen in der Tab. II. Die Pulverintensitäten I_c aus der Tab. I wurden mit den Strukturdaten der Tab. II berechnet [7].

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von Ba₂ZnGe₂S₆O

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist eine neuartige Tetraedergerüststruktur mit charakteristischer topologischer Verknüpfung der Koordinationspolyeder. Die Nichtmetalle haben jeweils vier nächste Metallnachbarn. Barium ist von sieben Schwefeln und einem Sauerstoff antiprismatisch umgeben. Das Polyeder um Zink bzw. Germanium ist tetraedrisch. In der Tab. III sind die kürzesten interatomaren Abstände und die wichtigsten Bindungswinkel aufgeführt. Während das „Zn-Tetraeder“ sehr regelmäßig gebaut ist – mit Abständen $d_{\text{Zn-S}} = 235 \text{ pm}$ ($4 \times$) wie im ZnS [5] – ist das „Ge-Tetraeder“ etwas deformiert, da hier neben den drei Ge–S-Bindungen ($215 \leq d_{\text{Ge-S}} \leq 222 \text{ pm}$) auch die Ge–O-Bindung vorkommt. Die Sauerstoff-Metallabstände $d_{\text{Ge-O}} = 186 \text{ pm}$ bzw. $d_{\text{Ba-O}} = 300 \text{ pm}$ sind

Tab. III. Kürzeste interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel für Ba₂ZnGe₂S₆O.

Atom	S ₁	S ₂	O
Ba	318 323 ($2 \times$)	318 ($2 \times$) 320 ($2 \times$)	300
Zn		235 ($4 \times$)	
Ge	215	222 ($2 \times$)	186

Bindungswinkel	
S ₂ –Zn–S ₂	102,5° ($2 \times$)
S ₂ –Zn–S ₂	113,0° ($4 \times$)
S ₁ –Ge–S ₁	115,7° ($2 \times$)
S ₁ –Ge–O	116,9°
S ₂ –Ge–S ₂	104,5°
S ₂ –Ge–O	101,0° ($2 \times$)

um ca. 5 bzw. 7% größer als die Summe der jeweiligen Ionenradien [8]. Dies kann mit dem größeren Platzbedarf des Schwefelteilgitters im Vergleich zu den reinen Oxoverbindungen erklärt werden. Sie

Abb. 1

sind aber viel kürzer als die entsprechenden Metall-Schwefelabstände (s. Tab. III). Dieser Umstand bedeutete ein zusätzliches Argument für die Besetzung der Punktlage 2(c) mit Sauerstoff. Die systematische topologische Verknüpfung der „Zn- und Ge-Tetraeder“ ist auf der Abb. 1 dargestellt. Es gibt nur das Prinzip der Spitze-Spitze-Verknüpfung. Je zwei „Ge-Tetraeder“ haben einen gemeinsamen Sauerstoff. Diese „Doppeltetraeder“ haben an ihren übrigen Spitzen dann nur noch S-Atome, von denen pro Ge zwei gleichzeitig gemeinsame Spitze je eines „Zn-Tetraeders“ sind. Je eine Spitze der „Ge-Tetraeder“ bleibt frei. Den „Zn-Tetraedern“ ist jeder der vier S nur zur Hälfte anzurechnen, weil hier an allen vier Spitzen je ein „Ge-Tetraeder“ hängt. So wird ein zweidimensionales Netz aus Tetraedern parallel zur *a/b*-Ebene aufgespannt (s. Abb. 1). Diese Netze sind ohne die Ba-Atome ebenfalls in Abb. 2 in parallel-perspektivischer Zeichnung dargestellt. Die freien Spitzen der „Ge-Tetraeder“ weisen entweder nach vorne oder nach hinten (in Abb. 1 mit unterbrochenen

Abb. 2

bzw. durchgezogenen Linien angedeutet). Der Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie und der systematischen Verknüpfung der Tetraeder in der Kristallstruktur von Ba₂ZnGe₂S₆O ergibt sich beim Abzählen der freien und der gemeinsamen Tetraederspitzen. Die kleinste, periodisch wiederkehrende Baueinheit dieser Netze kann mit der Formel [ZnGe₂S₆O]⁴⁻ beschrieben werden. Die Stapelrichtung der Netze ist [001]. Sie werden von den dazwischenliegenden Bariumionen mit antiprismatischer Koordinationssphäre „zusammengehalten“. Am Beispiel der Kristallstruktur von Ba₂ZnGe₂S₆O können, in Verbindung mit dem eingangs geschilderten Experiment II, zwei Erscheinungsbilder besonders gut erläutert werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung bedingt die topologische Verknüpfung der Polyeder (hier der Tetraeder) und regiert so die Fernordnung im Kristallverband, während die chemischen Eigenschaften der Elemente besonders die Gestalt, die Abmessungen und die Bausteine der Polyeder in charakteristischer Weise beeinflussen. Der Versuch II hat zusammen mit der Strukturanalyse gezeigt, daß bei der Bildung von Ba₂ZnGe₂S₆O aus den Sulfiden und dem ZnO, die Zn-O-Bindungen gegen Zn-S-Bindungen ersetzt werden. Der Sauerstoff wird an das Germanium gebunden. Das Zink erhält sein regelmäßiges Tetraeder zurück und befindet sich in der gleichen „Situation“ wie im Zinksulfid (s. Tab. III und [5]). Der Sauerstoff, als elektronegativeres Element [9], wandert in die Koordinationssphäre des kleineren (*r*_{Ge⁴⁺} = 39 pm, *r*_{Zn²⁺} = 60 pm [8]) und positiveren Teilchens.

Die Berechnungen zu dieser Arbeit wurden an der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln und experimentellen Einrichtungen und seinen wertvollen Rat.

- [1] Chr. L. Teske, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] L. Kolditz, Anorganikum, Lehr- und Praktikumsbuch der Anorganischen Chemie 5. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- [3] G. N. Schrauzer, Mikrochim. A. S. 124 (1953).
- [4] K. W. Peters, Wissenschaftliche Hausarbeit, Kiel 1972.
- [5] H. E. Swanson u. R. K. Fuyat, NBS CIRC. 539, 2, 16 (1953).

- [6] G. M. Sheldrick, SHELX, Program System for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976).
- [7] K. Yvon, W. Jeitschko u. E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. 10, 73 (1977).
- [8] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 5751 (1976).
- [9] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.