Ba₄Ga₄S₁₀, eine neue Verbindung mit einem Ga₄S₁₀⁸⁻-Adamantankäfig

Ba₄Ga₄S₁₀, a New Compound with an Adamantane Like Ga₄S₁₀⁸⁻ Cage

Brigitte Eisenmann, Mareike Jakowski und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **38b**, 1581–1584 (1983); eingegangen am 20. Juli 1983

Bariumthiogallate(III), Crystal Structure

The new compound Ba₄Ga₄S₁₀ crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c with the lattice constants: $a = 1529.4(7)$ pm, $b = 1479.3(7)$ pm, $c = 858.0(5)$ pm, $\beta = 106.04(5)^\circ$. In the structure there are adamantanelike Ga₄S₁₀⁸⁻ anions, isosteric to the neutral P₄S₁₀ molecules. The Ba²⁺ ions are coordinated by 7 S atoms.

Im Dreistoffsystem Ba/Ga/S sind bisher die Verbindungen BaGa₄S₇, BaGa₂S₄, Ba₃Ga₂S₆ und Ba₄Ga₂S₇ beschrieben [1–3]. In den Strukturen dieser Verbindungen liegen GaS₄-Tetraeder vor, die, je nach Stöchiometrie, verschieden hoch miteinander vernetzt sind. Als weitere Verbindung dieses Systems konnten wir nun Ba₄Ga₄S₁₀ darstellen und strukturell aufklären.

Darstellung

Zur Darstellung wurde ein Gemenge der Elemente unter trockenem Argon in Quarzampullen mit Korundinnentiegel eingewogen, diese evakuiert und abgeschmolzen. Bei der stark exothermen Reaktion entstand trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen stets BaS als Nebenprodukt. Nach empirischem Befund erreicht man einen quantitativen Umsatz des Ga, wenn man bei der Einwage berücksichtigt, daß ca. die Hälfte des Bariums zu BaS abreagiert. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn eine solche Mischung mit einem Gradienten von 1°/min auf 400 °C aufgeheizt, 7 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit der gleichen Heizrate auf 800 °C gebracht wurde. Dort wurde erneut 7 h lang getempert und dann ebenfalls mit 1°/min die Temperatur auf 1250 °C gesteigert. Danach wurde mit gleicher Geschwindigkeit abgekühlt. Es entstand ein durchsichtiger, schwach rosafarbener Regulus, aus dem farblos durchsichtige, quaderförmige Einkristalle gebrochen werden konnten. Zum Schutz vor Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit wurde die Substanz

unter getrocknetem, schwerem Paraffinöl gehandhabt. Die Pulveraufnahmen solcher Präparate zeigten neben den Interferenzen des BaS und des Ba₄Ga₄S₁₀ auch noch schwach die der bereits früher [3] beschriebenen Verbindung Ba₃Ga₂S₆. Die Stöchiometrie der neuen Verbindung stützt sich auf eine vollständige Röntgenstrukturanalyse mit Einkristalldaten.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall, mit Öl bedeckt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Weißenberg- (CuK α) und Precessionaufnahmen (MoK α) zeigten ein reziprokes Gitter monokliner Symmetrie mit den Interferenzbedingungen: Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h + k = 2n$ und Reflexe ($h0l$) nur vorhanden für $l = 2n$. Damit sind nur die Raumgruppen C2/c und Cc verträglich. Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden 25 Reflexe an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) genau zentriert und aus den erhaltenen Winkelwerten die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert (Tab. I). Zur Strukturbestimmung wurden am Vierkreisdiffraktometer im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ die Intensitäten von 5740 Reflexen (ω -scan) vermessen. Die Absorption wurde über eine Polyederkorrektur annähernd berücksichtigt. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieabhängige Reflexe sowie Eliminierung von Meßwerten mit $F^2 \leq 2,5 \sigma(F^2)$ verblieben 2474 unabhängige Strukturfaktoren. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Phasenbestimmungsmethoden und nachfolgende Fourier- und Differenzfouriersynthesen in der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindung Ba₄Ga₄S₁₀.

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp. [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 h k a^* b^* U_{12} + 2 h l a^* c^* U_{13} + 2 k l b^* c^* U_{23})].$$

U-Werte in pm², Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem:	monoklin, C2/c (Nr. 15)								
Achsen (pm):	$a = 1529,4(7)$ $b = 1479,3(7)$ $c = 858,0(5)$ $\beta = 106,04(5)^\circ$								
Volumen der EZ (pm ³):	$1865,60 \cdot 10^6$								
Zahl der Formeleinheiten:	4								
μ (MoK α) (cm ⁻¹):	144,05								
Dichte röntg. (g/cm ³):	4,09								
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen									
Atomparameter:									
	x	y	z	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
8 Ba(1) auf 8f	0,8539(1)	0,5774(1)	0,8907(1)	184(4)	245(4)	84(3)	49(3)	2(3)	—29(3)
8 Ba(2) auf 8f	0,6498(1)	0,3665(1)	0,8891(1)	187(4)	213(4)	81(3)	17(3)	—12(3)	—58(3)
8 Ga(1) auf 8f	0,1052(1)	0,1231(1)	0,9149(2)	158(7)	174(7)	89(6)	10(5)	7(5)	30(5)
8 Ga(2) auf 8f	0,9271(1)	0,3034(1)	0,8796(2)	152(7)	177(7)	76(6)	—7(5)	33(5)	12(5)
4 S(1) auf 4e	0,0	0,5984(3)	0,25	161(20)	148(20)	76(18)	0	27(15)	0
8 S(2) auf 8f	0,0400(2)	0,2215(2)	0,0554(4)	159(15)	193(16)	71(13)	4(11)	11(11)	49(12)
8 S(3) auf 8f	0,7880(2)	0,0435(2)	0,4056(4)	165(15)	182(15)	76(13)	—14(11)	17(11)	—45(12)
8 S(4) auf 8f	0,8640(3)	0,3780(3)	0,0426(4)	239(17)	242(18)	93(13)	—25(12)	53(12)	83(14)
8 S(5) auf 8f	0,8201(2)	0,2107(3)	0,7294(4)	163(15)	218(17)	117(14)	—50(12)	9(12)	—29(13)
4 S(6) auf 4e	0,0	0,9694(4)	0,25	174(23)	171(23)	230(25)	0	—94(19)	0
R-Wert:	0,064								
Zahl der beobachteten Reflexe:	2474								
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:	234								
Zahl der verfeinerten Parameter:	83								

Tab. II. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) der Verbindung Ba₄Ga₄S₁₀. (In Klammern die Standardabweichungen, die sich auf die letzten angegebenen Stellen beziehen.)

Abstände:	KZ	Winkel:
Ga(1)–S(3) 224,4(4)	4	S(3)–Ga(1)–S(6) 111,4(1)
–S(6) 228,2(3)		S(3)–Ga(1)–S(2) 108,2(1)
–S(2) 228,7(4)		S(3)–Ga(1)–S(5) 106,8(1)
–S(5) 230,1(4)		S(6)–Ga(1)–S(2) 111,9(2)
		S(6)–Ga(1)–S(5) 112,0(2)
Ga(2)–S(4) 220,2(3)	4	S(2)–Ga(1)–S(5) 106,2(2)
–S(5) 224,2(3)		S(4)–Ga(2)–S(5) 107,0(2)
–S(1) 229,7(3)		S(4)–Ga(2)–S(1) 110,3(2)
–S(2) 229,9(3)		S(4)–Ga(2)–S(2) 103,2(1)
		S(5)–Ga(2)–S(1) 118,8(1)
Ba(1)–S(4) 310,5(3)	7	S(5)–Ga(2)–S(2) 110,5(1)
–S(3) 317,9(4)		S(1)–Ga(2)–S(2) 105,9(1)
–S(4) 321,1(4)		
–S(5) 324,3(4)		
–S(1) 328,4(3)		
–S(2) 336,0(4)		
–S(3) 336,5(4)		
Ba(2)–S(3) 315,3(4)	7	
–S(2) 317,1(4)		
–S(4) 318,0(4)		
–S(3) 322,5(4)		
–S(6) 332,4(4)		
–S(2) 333,3(4)		
–S(5) 337,6(4)		

Raumgruppe C2/c. Die erhaltenen Atomparameter einschließlich anisotrop aufgespaltenen Temperaturfaktoren wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, wobei ein *R*-Wert von 0,064 erhalten wurde [4]. Die Ergebnisse sind in Tab. I aufgeführt, die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel sind in der Tab. II zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Verbindung Ba₄Ga₄S₁₀ sind alle Ga-Atome verzerrt tetraedisch von 4 Schwefelatomen umgeben. Vier GaS₄-Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu einer adamantananaloge (Ga₄S₁₀)⁸⁻-Einheit verknüpft, die mit Atomabständen und Bindungswinkeln in der Abb. 1 dargestellt ist. Es fällt auf, daß die Abstände zu den terminalen Atomen kürzer sind als die Summe der Tetraeder-radien für kovalente Einfachbindungen nach Pauling [5] von 230 pm. Die Ga–S-Abstände innerhalb des Adamantangerüsts hingegen stimmen gut mit diesem Wert überein. Die Bindungswinkel an den Ga-Atomen liegen zwischen den Werten von 103,2° und 118,8°, weichen also z. T. deutlich vom idealen

Abb. 1. Das $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Anion im $\text{Ba}_4\text{Ga}_4\text{S}_{10}$;
gestrichelte Kreise $\triangle$ Ga,
offene Kreise $\triangle$ S,
zur Atombezeichnung vgl. Tab. I.

Tetraederwinkel ab. Die hier gefundenen $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Einheiten sind somit stärker verzerrt als die analogen Einheiten im $\text{K}_8\text{Ga}_4\text{S}_{10} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, die, wie von B. Krebs und Mitarbeiter [6] beschrieben, nahezu ideale T_d -Symmetrie aufweisen. In dieser Verbindung werden offensichtlich die $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Anionen durch die großen hydratisierten K^+ -Ionen wenig beeinflusst. Im hier beschriebenen $\text{Ba}_4\text{Ga}_4\text{S}_{10}$ hingegen sind die ladungsausgleichenden Kationen höher geladen und zudem direkt mit den Schwefelatomen der anionischen Cluster koordiniert, so daß sich eine stärkere Wechselwirkung ergibt. In der Elementarzelle (Abb. 2) finden sich vier solche $(\text{Ga}_4\text{S}_{10})^{8-}$ -Cluster, die von den Ba^{2+} -Ionen abgeschirmt sind. Diese sind auf beiden kristallographischen Lagen von 7 Sulfidionen umgeben. Die resultierenden Polyeder lassen sich dabei aus einer verzerrt oktaedrischen Koordination von 6 Sulfidionen um die Erdalkalitionen herleiten, bei der ein

Abb. 2. Perspektivische Ansicht der Elementarzelle des $\text{Ba}_4\text{Ga}_4\text{S}_{10}$.

weiteres Sulfidion über einer aufgeweiteten Dreiecksfläche angeordnet ist. Die Ba–S-Abstände liegen im Bereich von 310,5 pm bis 337,6 pm (Tab. II) und sind damit gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien nach Pauling [5] von 319 pm.

Die hier durchgeführte Untersuchung zeigt, daß adamantanartige $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Ionen nicht nur in konzentrierten, wässrigen, alkalisulfidhaltigen Lösun-

gen von Ga_2S_3 entstehen, sondern auch direkt aus Schmelzen synthetisiert werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Der Schweizerischen Aluminium AG danken wir für eine Ga-Spende.

-
[1] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, <i>Rev. Chim. Miner.</i> t. 20, 329 (1983). [2] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, <i>Mat. Res. Bull.</i> 17, 1169 (1982). [3] B. Eisenmann, M. Jakowski und H. Schäfer, <i>Rev. Chim. Miner.</i>, im Druck. [4] G. Sheldrick, Programmsystem SHEL-X-76,	Cambridge Univ., 1976, England (unveröffentlicht). [5] L. Pauling, <i>Die Natur der chemischen Bindung</i>, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213 und S. 475. [6] B. Krebs, <i>Angew. Chem.</i> 95, 113 (1983); B. Krebs, D. Voelker und K.-O. Stiller, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 65, L 101 (1982).