Darstellung und Kristallstruktur von Ti_2TiS_4 : Ein Perthiotitanat(IV) mit $\frac{1}{\infty}$ - $[\text{TiS}_4^{2-}]$ -Ketten

Preparation and Crystal Structure of Ti_2TiS_4 :
A Perthiotitanate(IV) with $\frac{1}{\infty}$ - $[\text{TiS}_4^{2-}]$ -Chains

Kurt O. Klepp

Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **40b**, 229–234 (1985); eingegangen am 27. September 1984

Thallium Perthiotitanate, Preparation, Crystal Structure

Ti_2TiS_4 is orthorhombic, space group Pbca , with $a = 22.176(7)$, $b = 9.484(4)$, $c = 6.3977(9)$ Å, $Z = 8$. The crystal structure was solved by direct methods and refined to a conventional R of 0.058 for 704 reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The crystal structure is characterized by infinite perthioanions, $\frac{1}{\infty}$ - $[\text{TiS}_4^{2-}]$, which are separated by Ti^+ -cations. The anion chains are built up by distorted octahedra which share two skew edges to form infinite *cis*-chains running along $[001]$. The two unshared S-atoms of each octahedron are connected via a S–S single bond of 2.10 Å length. The crystal structure is described as a mixed packing of Ti^+ - and S-atoms, composed of puckered TiS_2 -layers, in which the Ti-atoms occupy the octahedral interstices. The relationship of the $\frac{1}{\infty}$ - $[\text{TiS}_4^{2-}]$ -chains to the anionic groups of Cs_2TiS_3 is discussed.

Einleitung

Über Thiotitanat(IV) liegen bis jetzt nur wenige strukturelle Untersuchungen vor. BaTiS_3 [1, 2] und SrTiS_3 [3] kristallisieren im CsNiCl_3 -Typ. In Na_2TiS_3 [4] liegt wie im isostrukturellen Na_2SnS_3 [5] eine vom NaCl-Typ herleitbare OD-Struktur vor. Liegt in diesen Verbindungen – analog zu TiS_2 – oktaedrische Koordination der Titanatome vor, so wird in Cs_2TiS_3 [6] ein Thioanion mit quadratisch-pyramidal koordiniertem Titan angetroffen. Mit Ti_4TiS_4 [7] konnte vor kurzem ein Orthothiotitanat mit tetraedrischen Anionen beschrieben werden.

Die bisherigen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die Koordination des Ti(IV) in den Thioanionen in empfindlicher Weise vom Ladung/Radius-Verhältnis und der Stöchiometrie der Verbindung abhängt; ein Sachverhalt, der bei analogen Verbindungen anderer Elemente der IVa- und IVb-Gruppen bisher nur bei den Thiostannaten(IV) angetroffen wird. Eingehendere Untersuchungen an Thiotitanaten scheinen also im Hinblick auf das koordinative Verhalten des Ti(IV) kristallchemisch lohnend.

Im Verlauf einer Untersuchung der Thallium/Titan/Chalkogen-Systeme [7–10] konnte die bisher unbekannte Verbindung Ti_2TiS_4 erhalten und auf Grund der Kristallstrukturbestimmung als Perthiotitanat(IV) charakterisiert werden. Ihre Darstellung

und strukturellen Besonderheiten sollen im folgenden beschrieben werden.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien wurden hochreine Elemente (Ti: 99,99%, S: 99,99%; Alfa Ventron) herangezogen. In einem ersten Reaktionsschritt wurde die über die Schmelze leicht zugängliche Verbindung Ti_2S hergestellt, die zerkleinert und mit stöchiometrisch entsprechenden Mengen von Ti und S gut vermischt wurde. Das so erhaltene Gemenge wurde kaltgepreßt und in eine Quarzampulle bei einem Vakuum von 10^{-4} Torr abgeschmolzen. Die Probe wurde schrittweise auf 1300 K erhitzt, mehrere Tage bei dieser Temperatur belassen und hierauf mit einer Kühlrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ auf Raumtemperatur gebracht.

Ti_2TiS_4 bildet schwarzglänzende Kristalle, die frei gewachsen einen nadelförmigen Habitus aufweisen, wobei die Nadelachse mit der kristallographischen c -Achse zusammenfällt. Die Verbindung ist vergleichsweise inert und behält selbst nach längerem Einwirken von Luftfeuchtigkeit ihren Glanz.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben eine orthorhombische Metrik. Die systematischen Auslöschungen für $0kl:k \neq 2n$, $h0l:l \neq 2n$ und $h00:h \neq 2n$ führten zur zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbca . Für Untersuchungen am automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurde ein prismatisches Kristallbruchstück ($60 \times 50 \times 40 \mu\text{m}$) ausgesucht. Die Zellabmessungen

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Kurt O. Klepp.
0340–5087/85/0200–0229/\$ 01.00/0

(Tab. I) wurden über die Meßroutine LAT ermittelt und mit dem Programm PARAM [11] verfeinert. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte im ϑ -2 ϑ -Scan (Scanbreite $1,0^\circ$, Scangeschwindigkeit $0,06^\circ\text{s}^{-1}$) im Bereich $6^\circ \leq 2\vartheta \leq 54^\circ$. Insgesamt wurden 1472 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen, von denen 704 mit $I \geq 3\sigma(I)$ als signifikant angesehen wurden.

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Ti_2TiS_4 wurde über direkte Methoden und Fouriersynthesen ermittelt. Die Programme NORMSF, SINGEN und PHASE ergaben einen Vorzeichensatz für 262 Reflexe mit $|E| > 1,4$. Die entsprechende E-Synthese zeigte zwei starke Maxima, die den Ti-Atomen zugeordnet wurden. Die Verfeinerung der Partialstruktur ergab einen R -Wert von 0,3. Die Positionen des Ti- und der S-Atome wurden über eine anschließende Fouriersynthese ermittelt. Die Verfeinerung der vollständigen Struktur konvergierte bei einem R -Wert von 0,08 (isotrope Temperaturfaktoren). Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren wurde schließlich ein R -Wert von 0,058 ($R_w = 0,065$, $w = 1/\sigma^2(F)$, 704 F_o -Werte, 64 Variable) erhalten. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte keine signifikanten Maxima.

Sämtliche Berechnungen erfolgten mit Programmen des X-Ray-Systems [11]. Atomformfaktoren für die neutralen Atome wurden den Tabellen von Cromer und Mann [12], die Korrekturterme für anomale Dispersion der International Tables [13] entnommen. Absorptionseffekte wurden näherungsweise durch eine sphärische Absorptionskorrektur ($\mu R \approx 1,2$) berücksichtigt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. I wiedergegeben, interato-

mare Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. II zusammengefaßt.*

Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Kristallstruktur von Ti_2TiS_4 liegt, wie die ungewöhnliche Stöchiometrie erwarten läßt, ein neuartiges Bauprinzip zugrunde. Ti_2TiS_4 enthält als wesentliche Strukturelemente kettenförmige Thioanionen, $\frac{1}{2}[\text{TiS}_{4/2}(\text{S}_2)^{2-}]$, die im Kristallverband elektrostatisch durch einfach positiv geladene Thalliumionen miteinander verbunden sind. Die entlang der c -Achse verlaufenden Ketten sind aus verzerrten Oktaedern aufgebaut, welche über schräg gegenüberliegende Kanten miteinander verknüpft sind. Die Identitätsperiode umfaßt zwei Oktaeder; somit liegen Zweier-*cis*-Ketten vor, deren Konfiguration nach der von Müller [14] vorgeschlagenen Nomenklatur für oktaedrische MX_4 -Ketten dem Typ e_2 entspricht, welcher erstmals an TcCl_4 [15] gefunden wurde. Das charakteristische Merkmal von *cis*-Ketten besteht darin, daß die nicht an der Verknüpfung beteiligten X-Atome einander benachbart sind; im Falle der TiS_4^{2-} -Kette wird so die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen den terminalen S-Atomen ermöglicht (Abb. 1a). In Ti_2TiS_4 liegt somit ein Perthiotitanat vor.

Der interatomare Abstand in der von S(1) und S(4) gebildeten Disulfidgruppe beträgt $2,10 \text{ \AA}$, entspricht also einer S—S-Einfachbindung. Die S_2 -Gruppe selbst ist annähernd symmetrisch („side on“)

* Strukturformfaktortabellen wurden beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 31072, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti_2TiS_4 : Raumgruppe Pbca , $a = 22,176(7)$, $b = 9,484(4)$, $c = 6,3977(9) \text{ \AA}$, $Z = 8$.

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

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

(Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ti(1)	0,30415(9)	0,4359(2)	1,0578(3)	3,23(9)	4,30(9)	3,8(1)	−0,34(8)	−0,02(9)	−0,97(9)
Ti(2)	0,46066(8)	0,3558(2)	0,8226(3)	3,44(9)	2,58(8)	4,4(1)	−0,14(8)	−0,87(8)	0,17(9)
Ti	0,3708(3)	0,6758(7)	0,528(1)	1,5(3)	1,3(3)	2,2(3)	−0,2(2)	−0,2(3)	0,5(3)
S(1)	0,3382(4)	0,426(1)	0,552(2)	2,4(5)	1,5(4)	3,3(6)	−0,5(4)	−0,1(5)	0,1(4)
S(2)	0,2973(4)	0,773(1)	0,765(2)	1,4(4)	2,5(5)	2,5(5)	−0,4(4)	−0,2(4)	−0,1(4)
S(3)	0,4344(4)	0,673(1)	0,842(2)	1,8(4)	1,8(4)	3,7(6)	0,5(4)	−0,6(4)	−0,2(4)
S(4)	0,4169(5)	0,467(1)	0,378(2)	2,2(5)	1,7(5)	4,1(6)	−0,4(4)	0,0(4)	0,8(4)

Tab. II. Interatomare Abstände [Å] (bis 4 Å) und Bindungswinkel [°] für Ti_2TiS_4 ^a (Standardabweichungen in Klammern).

Koordination der Metallatome

$\text{Ti}(1)-\text{S}(2^{\text{ii}})$	3,07(1)	$\text{Ti}(2)-\text{S}(3)$	3,07(1)	$\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	2,33(1)
$-\text{S}(4^{\text{iii}})$	3,24(1)	$-\text{S}(3^{\text{x}})$	3,08(1)	$-\text{S}(2^{\text{i}})$	2,39(1)
$-\text{S}(1^{\text{iii}})$	3,25(1)	$-\text{S}(3^{\text{v}})$	3,17(1)	$-\text{S}(2)$	2,40(1)
$-\text{S}(2^{\text{vi}})$	3,27(1)	$-\text{S}(4)$	3,19(1)	$-\text{S}(4)$	2,43(1)
$-\text{S}(2^{\text{viii}})$	3,31(1)	$-\text{S}(4^{\text{iv}})$	3,23(1)	$-\text{S}(3)$	2,45(1)
$-\text{S}(1)$	3,32(1)	$-\text{S}(1)$	3,28(1)	$-\text{S}(1)$	2,48(1)
$-\text{S}(1^{\text{vi}})$	3,41(1)	$-\text{S}(4^{\text{vii}})$	3,44(1)	$-\text{Ti}(1^{\text{i}})$	3,971(7)
$-\text{S}(1^{\text{iv}})$	3,51(1)	$-\text{S}(4^{\text{iii}})$	3,83(1)	$-\text{Ti}^{\text{i,ii}}$	3,49(1)
$-\text{S}(2)$	3,71(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{iv,ix}})$	3,776(3)		
$-\text{S}(3)$	3,91(1)	$-\text{Ti}(1)$	3,851(3)		
$-\text{Ti}^{\text{ii}}$	3,971(7)	$-\text{Ti}(2^{\text{v}})$	3,959(3)		
$-\text{Ti}(2)$	3,851(3)				

Koordination der Schwefelatome

$\text{S}(1)-\text{Ti}(1^{\text{xiv}})$	3,25(1)	$\text{S}(2)-\text{Ti}(1^{\text{i}})$	3,07(1)	$\text{S}(3)-\text{Ti}(2)$	3,07(1)	$\text{S}(4)-\text{Ti}(2)$	3,19(1)
$-\text{Ti}(2)$	3,28(1)	$-\text{Ti}(1^{\text{xi}})$	3,27(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{xiii}})$	3,08(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{ix}})$	3,23(1)
$-\text{Ti}(1)$	3,32(1)	$-\text{Ti}(1^{\text{xii}})$	3,31(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{v}})$	3,17(1)	$-\text{Ti}(1^{\text{xiv}})$	3,24(1)
$-\text{Ti}(1^{\text{xi}})$	3,41(1)	$-\text{Ti}(1)$	3,71(1)	$-\text{Ti}(1)$	3,91(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{vii}})$	3,44(1)
$-\text{Ti}(1^{\text{ix}})$	3,51(1)	$-\text{Ti}^{\text{ii}}$	2,39(1)	$-\text{Ti}^{\text{ii}}$	2,33(1)	$-\text{Ti}(2^{\text{xiv}})$	3,83(1)
$-\text{Ti}$	2,48(1)	$-\text{Ti}$	2,40(1)	$-\text{Ti}$	2,45(1)	$-\text{Ti}$	2,43(1)
$-\text{S}(4)$	2,10(1)	$-\text{S}(3)$	3,22(1)	$-\text{S}(2)$	3,22(1)	$-\text{S}(1)$	2,10(1)
$-\text{S}(2^{\text{i}})$	3,52(1)	$-\text{S}(2^{\text{i,ii}})$	3,23(2)	$-\text{S}(4^{\text{ii}})$	3,44(1)	$-\text{S}(3^{\text{i}})$	3,44(1)
$-\text{S}(2^{\text{viii}})$	3,60(1)	$-\text{S}(1^{\text{ii}})$	3,52(1)	$-\text{S}(3^{\text{i,ii}})$	3,51(2)	$-\text{S}(3)$	3,58(2)
$-\text{S}(3)$	3,67(1)	$-\text{S}(1^{\text{xiii}})$	3,60(1)	$-\text{S}(4)$	3,58(2)	$-\text{S}(2^{\text{i}})$	3,69(1)
$-\text{S}(2)$	3,68(1)	$-\text{S}(1)$	3,68(1)	$-\text{S}(1)$	3,67(1)	$-\text{S}(3^{\text{vii}})$	3,82(1)
$-\text{S}(2^{\text{vi}})$	3,99(1)	$-\text{S}(4^{\text{ii}})$	3,69(1)	$-\text{S}(4^{\text{vii}})$	3,82(1)	$-\text{S}(3^{\text{xiv}})$	3,97(2)
		$-\text{S}(1^{\text{vi}})$	3,99(1)	$-\text{S}(4^{\text{iii}})$	3,97(2)		

Bindungswinkel im TiS_6 -Oktaeder

$\text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(4)$	50,7(4)						
$\text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(2^{\text{i}})$	92,3(4)	$\text{S}(4)-\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	92,6(4)	$\text{S}(2)-\text{Ti}-\text{S}(3)$	82,9(4)	$\text{S}(2)-\text{Ti}-\text{S}(2^{\text{i}})$	84,6(4)
$\text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(3)$	96,1(4)	$\text{S}(4)-\text{Ti}-\text{S}(3)$	94,3(4)	$\text{S}(2^{\text{i}})-\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	85,8(4)	$\text{S}(3)-\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	94,4(6)
$\text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(2)$	97,5(4)	$\text{S}(4)-\text{Ti}-\text{S}(2^{\text{i}})$	99,9(4)	$\text{S}(2)-\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	119,6(4)		
$\text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(3^{\text{i}})$	142,4(5)	$\text{S}(4)-\text{Ti}-\text{S}(2)$	147,4(5)	$\text{S}(2^{\text{i}})-\text{Ti}-\text{S}(3)$	165,7(4)		

^a Die Indices bezeichnen die folgenden Transformationen der Ortsparameter: ⁱ $x, 3/2-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $x, 3/2-y, 1/2+z$; ⁱⁱⁱ $x, y, 1+z$; ^{iv} $x, 1/2-y, 1/2+z$; ^v $1-x, 1-y, 2-z$; ^{vi} $1/2-x, 1-y, 1/2+z$; ^{vii} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{viii} $1/2-x, -1/2+y, z$; ^{ix} $x, 1/2-y, -1/2+z$; ^x $1-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^{xi} $1/2-x, 1-y, -1/2+z$; ^{xii} $1/2-x, 1/2+y, z$; ^{xiii} $1-x, 1/2+y, 3/2-z$; ^{xiv} $x, y, -1+z$.

an das zentrale Ti-Atom gebunden. Der Winkel $\angle \text{S}(1)-\text{Ti}-\text{S}(4)$ beträgt nur 50,7°, was naturgemäß weitgehende Verzerrungen der übrigen Bindungswinkel im TiS_6 -Oktaeder zur Folge hat, so daß eine starke Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie vorliegt. Entsprechend groß ist auch die Streuung der Ti-S-Abstände (2,33–2,48 Å); der Mittelwert von 2,41 Å weicht hingegen kaum von dem für Ti(IV) in oktaedrischer S-Umgebung zu erwartenden Wert (TiS_2 : 2,42 Å) ab.

Die in ihrem Aufbau recht ungewöhnliche $\frac{1}{\infty}[\text{TiS}_4^{2-}]$ -Kette zeigt eine unerwartete strukturelle Verwandtschaft zum Thiotitanatanion des Cs_2TiS_3

[6]. In dieser im Cs_2PbO_3 -Typ [16] kristallisierenden Verbindung wird das Titanatom von fünf Schwefelatomen in Form einer quadratischen Pyramide koordiniert. Die TiS_5 -Einheiten sind über gegenüberliegende Kanten der Basisflächen zu unendlichen Zweierketten, $\frac{1}{\infty}[\text{TiS}_{4/2}(\text{S})^{2-}]$ verknüpft (Abb. 1b). Besonders auffallend ist hier der mit 2,23 Å recht kurze Abstand zum terminalen S-Atom; die Ti-S-Abstände zu den verbrückenden Schwefelatomen sind dagegen um rund 0,2 Å länger. Aus dieser Anordnung der TiS_3^{2-} -Kette ergibt sich zwanglos der Aufbau des Perthiotitanatanions, wenn man formal das terminale Schwefelatom durch die Disulfidgrup-

Abb. 1. Der Aufbau der komplexen Thioanionen von (a) Ti_2TiS_4 (gesehen in Projektion entlang der a -Achse); (b) Cs_2TiS_3 (Rad und Hoppe, 1978 [6]).

Titan- und Schwefelatome sind durch volle bzw. offene Kreise dargestellt, Bindungsabstände zu den terminalen S-Atomen und in der S_2 -Gruppe sind in Å angegeben.

pe ersetzt und die durch den erhöhten Raumbedarf der S_2 -Gruppe bedingten Auslenkungen der verbindenden Schwefelatome berücksichtigt.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Thalliumatome sind unterschiedlich koordiniert. $\text{Ti}(1)$ ist von zehn, $\text{Ti}(2)$ von acht Schwefelatomen (im Bereich 3,07–4,0 Å) umgeben. Der mittlere $\text{Ti}-\text{S}$ -Abstand beträgt für $\text{Ti}(1)$ 3,40, für $\text{Ti}(2)$ 3,28 Å; somit sind im wesentlichen ionische $\text{Ti}-\text{S}$ -Wechselwirkungen zu erwarten (r_{Ti^+} : 1,40 Å, $r_{\text{S}^{2-}}$: 1,84 Å [17]). In der nächsten Umgebung (bis 3,32 Å) besitzen die beiden Thalliumatome jeweils sechs Schwefelnachbarn. Das Koordinationspolyeder um $\text{Ti}(1)$ hat die Form einer verzerrten pentagonalen Pyramide, wobei der Abstand zum apicalen $\text{S}(2^{\text{ii}})$ mit 3,07 Å deutlich kleiner als die $\text{Ti}-\text{S}$ -Abstände zu den Atomen der Basisfläche ist. Die Koordinationsfigur um $\text{Ti}(2)$ läßt sich als ein verzerrtes, durch die Atome $\text{S}(3)$, $\text{S}(3^{\text{x}})$, $\text{S}(4)$ und $\text{S}(4^{\text{iv}})$ definiertes Tetraeder auffassen, das zusätzlich von $\text{S}(3^{\text{v}})$ und $\text{S}(1)$ überdacht wird. Die ausgeprägt polare Umgebung der Thalliumatome scheint auf eine stereochemische Aktivität des „einsamen“ Elektronenpaares am Ti^+ hinzuweisen.

Die Anordnung der Oktaederketten in der Kristallstruktur ist aus Abb. 2 ersichtlich. Jeweils drei Ketten werden pro Translationseinheit durch zwei

Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von Ti_2TiS_4 entlang $[001]$. Die TiS_4 -Ketten sind durch Verbindungslinien zwischen den S-Atomen hervorgehoben. Die Kristallstruktur kann formal auf ein Stapelsystem von gemischten Thallium-Schwefel-Schichten unterschiedlicher Geometrie (A, B) zurückgeführt werden, die näherungsweise entlang der Ebenen $(\frac{2n+1}{16} \ 0 \ 0)$ verlaufen.

Thalliumionen ($\text{Ti}(1)$ oder $\text{Ti}(2)$) miteinander verknüpft. Es liegt eine verzerrt hexagonale Packung der Ketten vor. Der kürzeste $\text{S}-\text{S}$ -Abstand zwischen den Ketten beträgt 3,60 Å.

Die Kristallstruktur von Ti_2TiS_4 läßt sich auf eine gemischte Packung von Thallium- und Schwefelatomen zurückführen, in der die Titanatome die ausschließlich von S-Atomen umgebenen Oktaederlücken besetzen. Wie Abb. 2 zeigt, läßt sich die Atom-anordnung in gewellte Schichten der Zusammensetzung TiS_2 zerlegen, die entlang der Ebenen $(\frac{2n+1}{16} \ 0 \ 0)$ verlaufen. Es liegen zwei Schichttypen unterschiedlicher Geometrie vor. Der durch $\text{Ti}(1)$, $\text{S}(1)$ und $\text{S}(2)$ definierten Schicht (Typ A) liegt ein $4^2 3^3 + 3^6(2:1)$ -Netz (Abb. 3a) zugrunde. Die Quadrate dieses Netzes verlaufen parallel zu $[001]$, ihre Eckpunkte werden alternierend von $\text{Ti}(1)$ und $\text{S}(1)$ besetzt. Die von $\text{Ti}(2)$, $\text{S}(3)$ und $\text{S}(4)$ aufgebaute Schicht (Typ B) ist durch ein verzerrtes 3^6 -Netz charakterisiert (Abb. 3c). Hier bilden die $\text{Ti}(2)$ -Atome eine parallel zu $[001]$ verlaufende Zick-zack-Kette.

Die Stapelfolge ist derart, daß Schichten vom A- und B-Typ jeweils paarweise abwechseln (Abb. 2). Somit ist jede Schicht von zwei untereinander ungleichen Nachbarschichten umgeben. Die Stapelung der B-Schichten entspricht einer dichten Packung, wobei von den theoretisch möglichen Stapelpositionen diejenige realisiert wird, die einen möglichst großen Abstand zwischen den $\text{Ti}(2)$ -Ketten der benachbarten Schichten gewährleistet. Benachbarte A-Schichten sind um $b/2$ gegeneinander verschoben, so daß die Knotenpunkte des 3^6 -Partialnetzes ($\text{S}(2)$) die quadratischen Flächen jeweils überdachen. Auch bei dieser Stapelung wird eine möglichst große Separation der Thalliumionen erreicht. Bei der Stapelung von Schichten unterschiedlichen Typs (Abb. 3b) ist dies hingegen nicht mehr der Fall. Hier sind die $\text{Ti}(2)$ -Ionen um *ca.* $c/4$ versetzt über den $\text{Ti}(1)$ -Ionen angeordnet. Ein zu kurzer Kation–Kation-Abstand zwischen $\text{Ti}(1)$ und $\text{Ti}(2)$ wird durch die Auslenkung der $\text{Ti}(2)$ aus der Ebene vermieden. (Die Auslenkung der $\text{S}(1)$ - und $\text{S}(4)$ -Atome aus ihren Schichten ist durch die Ausbildung der S–S-Bindung bedingt.) Wie die Abb. 3 zeigt, kommt es nur bei der „AB“-Stapelung zur Bildung von ausschließlich von Schwefelatomen umgebenen Oktaederlücken. Diese werden zur Gänze von den Titanatomen besetzt.

In der Kristallstruktur erfolgt der Übergang zwischen benachbarten A-Schichten (AA^{g}) durch eine *b*-Gleitspiegelebene, jener zwischen benachbarten B-Schichten (BB^{h}) jedoch über ein Inversionszentrum. Dementsprechend sind entlang $[100]$ insgesamt acht Stapelschritte erforderlich, um wieder kristallographische Identität zu erreichen.

Obwohl zahlreiche ternäre Chalkogenide mit eindimensional unendlichen Komplexanionen bekannt sind, wurden erst in jüngster Zeit mit TiBS_3 [18] und K_2GeTe_4 [19] Verbindungen gefunden, in denen Chalkogenpaare am Aufbau der anionischen Ketten beteiligt sind. In beiden Verbindungen liegen Tetraederketten vor. In TiBS_3 werden S–S-Bindungen zwischen den terminalen S-Atomen benachbarter (eckenverknüpfter) Tetraeder gebildet, in K_2GeTe_4 werden hingegen an sich isolierte GeTe_4 -Tetraeder über Te–Te-Bindungen miteinander verbunden. In beiden Ketten sind die Chalkogenpaare jeweils „end on“ an zwei Zentralatome angelagert. Demnach stellt die in den Oktaederketten von Ti_2TiS_4 auftretende „side on“-Koordination der S_2 -Gruppe an ein Ti-Atom ein für den Bereich der ternären Chalkogenide neuartiges Bauprinzip dar.

Abb. 3. Geometrie und Stapelung der gemischten Thallium-Schwefel-Schichten in Ti_2TiS_4 . Thallium und Schwefelatome sind durch große bzw. mittlere Kreise angedeutet, die Titanatome sind durch kleine Kreise dargestellt; Projektion entlang der *a*-Achse.

- (a) Die durch $4^23^3 + 3^6(2:1)$ -Netze charakterisierten Schichten (Typ A) und ihre Stapelung AA^{g} ;
- (b) Stapelung zweier Schichten unterschiedlichen Typs (AB);
- (c) die durch verzerrte 3^6 -Netze charakterisierten Schichten (Typ B) und die Stapelung BB^{h} .

- [1] A. Clearfield, *Acta Crystallogr.* **16**, 134 (1963).
- [2] J. Huster, *Z. Naturforsch.* **35b**, 775 (1980).
- [3] H. Hahn und U. Mutschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 269 (1956).
- [4] P. Colombet, M. Danot, J.-C. Jumas und E. Philippot, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **287**, 411 (1978).
- [5] W. Mark, O. Lindqvist, J.-C. Jumas und E. Philippot, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 2620 (1974).
- [6] H. D. Rad und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1184 (1978).
- [7] K. O. Klepp und G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* **39b**, 705 (1984).
- [8] K. Klepp und H. Boller, *J. Solid State Chem.* **48**, 488 (1983).
- [9] H. Boller und K. Klepp, *Mater. Res. Bull.* **18**, 437 (1983).
- [10] K. Klepp, Sixth European Crystallographic Meeting, Barcelona Collected Abstracts, p. 93 (1980).
- [11] The X-RAY System (1976), Techn. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD, U.S.A.
- [12] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [13] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [14] U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 532 (1981).
- [15] M. Elder und B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* **5**, 1197 (1966).
- [16] R. Hoppe und P. Panek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 13 (1972).
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.
- [18] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95**, 113 (1983).
- [19] B. Eisenmann, H. Schrod und H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **19**, 293 (1984).