

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ERSTEN INTERALKALI-METALLSULFIDE MIT EINKRISTALLUNTERSUCHUNGEN AN NaLiS, KLiS UND KNaS

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der
Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1983 bis April 1986 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Arbeitsgruppe Festkörperchemie, an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

I. Einleitung

Natürlich vorkommende Chalkogenide haben bereits früh das Interesse der Menschen geweckt, lassen sich doch aus diesen typischen „Erzen“ neben den darin oft enthaltenen Buntmetallen oft seltene und wertvolle Elemente wie die Edelmetalle oder die höheren Chalkogene gewinnen. Bis in den fünfziger Jahren waren es aber hauptsächlich die Mineralogen, Kristallographen, Hüttenleute und Physiker, die sich unter verschiedensten Gesichtspunkten für Festkörper interessierten.

Die Festkörperchemie im heutigen Sinne gab es noch nicht, da zerstörungsfrei anwendbare und gleichzeitig aussagekräftige Untersuchungsmethoden zur Verfolgung von Reaktionen im festen Zustand noch nicht entwickelt waren (Röntgenstrukturanalyse, Suszeptibilitätsmessungen, Festkörper-IR und -NMR). Erst mit der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse als Routinemethode zur Charakterisierung fester Verbindungen interessierten sich auch die Chemiker zunehmend für die Stoffe, über die man mit den klassischen, meist naßchemischen Untersuchungsmethoden nur wenig aussagen kann, was ihren strukturellen Aufbau anbelangt (Ionenverbindungen, intermetallische Phasen).

In dem Maße, wie sich die Festkörperchemie entwickelte, gelang es, in systematischen Untersuchungen eine große Zahl synthetischer ternärer Chalkogenide darzustellen, und so aus der Fülle der experimentellen Einzeltatsachen genauere Kenntnis von Struktur und Bindung zu erhalten. Daß die Festkörper durchaus interessante Stoffe sind, zeigten die in diesem Zusammenhang parallel durchgeführten physikalischen Untersuchungen. Magnetische, optische und elektrische Eigenschaften der synthetischen Chalkogenide eröffneten nicht nur technische Möglichkeiten, sondern sind Ausgangspunkt für die Interpretation der chemischen Bindung.

Vorangige chemische Arbeiten wurden auf dem Gebiet in Frankreich von BERTAUT (1) sowie von SCHOLDER (2) und KLEMM (3) in Deutschland eingeleitet. Weitergeführt wurden sie durch HOPPE (4), HAGENMÜLLER (5), BRONGER (6) u.a. geleistet.

Viele Strukturen der präparierten, meist Übergangsmetallelemente enthaltenden Verbindungen weisen noch Baugruppen auf, die in komplexerer Form bereits in den ihnen zugrundeliegenden binären Übergangsmetallchalkogeniden gefunden werden (6). Als „Trennstellen“ dieser Baugruppen wirken bei den ternären Chalkogeniden oftmals die Hauptgruppenelementkationen aus der Familie der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Beispiele hierfür mögen das LiCrS_2 oder das LiVS_2 sein, die eine durch planare Lithiumschichten aufgefüllte CrS_2 -Struktur bzw. VS_2 -Struktur (CdI_2 -Typ) besitzen (6). Ein anderes Beispiel sind die Alkalimetallthioferrate AFeS_2 (A = Alkalimetall), deren FeS_2 -Teilstruktur mit der Struktur des SiS_2 eng verwandt ist und in das Alkalimetallionen eingelagert sind (6).

Man kann heute feststellen, daß von fast allen Elementen mit Alkalimetallen kombiniert ternäre Chalkogenide bekannt sind.

Bei der mittlerweile fast unübersehbaren Fülle der charakterisierten ternären Chalkogenide fällt um so mehr auf, daß man über die Existenz einfacher Vertreter dieser Verbindungsklasse, nämlich jene der allgemeinen Zusammensetzung ABX (A,B = einwertige Hauptgruppenelemente, X = Chalkogen) nur wenig weiß. Dies gilt besonders für den Fall, bei dem A und B zugleich Alkalimetalle repräsentieren.

Die hier in diesem Zusammenhang interessierenden Verbindungen sind in der Tabelle I.1 aufgeführt.

Tab. I.1 Übersicht der bis zu Beginn dieser Arbeit bekannten ternären Chalkogenide mit zwei einwertigen Kationen

NAME	RG	a	b	c	beta	Z	Lit.
NaTlO	: P63/m	343,6	-----	1151,0	-----	2	(7)
KTlO	: C2/m	1290,0	362,0	629,0	106,5	4	(8)
RbTlO	: C2/m	1342,0	367,6	636,6	106,7	4	(8)
CsTlO	: C2/m	1383,0	380,1	663,0	103,1	4	(9)
AgTlS	: Pna21	832,3	723,8	446,1	-----	?	(10)
Ag3TlS2	: Pcan	872,6	817,0	699,9	-----	?	(10)
KAgO	: I4m2	996,6	-----	548,6	-----	8	(12)
RbAgO	: I4	1010,0	-----	579,0	-----	8	(8)
KCuO	: I4	932,0	-----	546,0	-----	8	(13)
CsAgO	: I4	991,0	-----	546,0	-----	8	(13)
CsAuO	: I4	1016,0	-----	617,0	-----	8	(13)
AgAuS	: ?	838,0	1342,0	909,0	114,4	16	(14)
Ag3AuS2	: P4 ₁ 32	972,0	-----	-----	-----	8	(14)
Ag3AuSe2:	: ?	995,0	-----	-----	-----	8	(14)
Ag3AuTe2:	: ?	1038,0	-----	-----	-----	8	(14)
Na3AgO2	: Ibam	546,0	-----	1090,0	-----	4	(15)
Ag3CsS2	: C2/m	1607,0	432,7	893,4	113,0	4	(16)
Ag3RbS2	: C2/m	?	?	?	?	4	(16)
KCu4S3	: P4/mm	390,0	-----	926,0	-----	1	(17)
RbCu4S3	: P4/mm	392,0	-----	941,0	-----	1	(17)
KNaO	: P4/nmm	400,2	-----	621,4	-----	2	(18)
RbNaO	: P4/nmm	409,3	-----	653,1	-----	2	(18,19)
KLiO	: Cmca	861,8	640,3	641,7	-----	8	(20)

Die Tabelle I.1 zeigt, daß bis zu Beginn dieser Arbeit Interalkalimetallsulfide völlig fehlen. Im Verlauf dieser Arbeit konnten nun erste Interalkalimetallsulfide dargestellt und charakterisiert werden.

Ein Grund für das Fehlen der Interalkalimetallchalkogenide mag von anderer Seite die pessimistische Beurteilung der prinzipiellen Existenz solcher Verbindungen gewesen sein, die eine systematische Suche nach diesen Spezies als wenig aussichtsreich erscheinen ließ.

Ein weiterer Grund, weshalb man sich mit solchen Verbindungen nicht beschäftigte, kann in der zweifellos aufwendigen Präparationstechnik zu sehen sein. So muß man bereits bei der Darstellung der binären Alkalimetallsulfide, die in reinster Form vorliegen müssen, nicht nur Spuren von Feuchtigkeit unbedingt ausschließen, sondern auch die Bildung von Polysulfiden unbedingt verhindern. Bei den nachfolgenden Manipulationen zur Darstellung der äußerst hygroskopischen ternären Verbindungen, die ja nicht weiter gereinigt werden können, und besonders bei der Handhabung der Einkristalle darf nicht weniger sorgfältig gearbeitet werden.

Von ausschlaggebender Bedeutung ist ferner das zur Verfügung stehende Tiegelmaterial bei diesen Präparationen, da die Alkalimetall- bzw. Interalkalimetallchalkogenide gegenüber den hier verwendbaren Materialien wie Korund, Silber, Nickel chemisch sehr aggressiv sind und unkontrollierbare Reaktionen eingehen.

Auch wären trotz möglicher präparativer Erfolge bei der Synthese von Interalkalimetallchalkogeniden ohne eine folgende Strukturaufklärung anhand von Einkristallen weitere Untersuchungen (z.B. Pulverdiagramme) in manchen Fällen kaum interpretierbar und daher allein wenig hilfreich zum tieferen Verständnis dieser Verbindungsklasse.

Anstoß für die intensive Beschäftigung mit Interalkalimetallchalkogeniden waren die vor etwa 15 Jahren überraschend bekannt gewordenen Verbindungen mit $KAgO$ -Struktur (12) und die der $KTlO$ -Familie (8) und die prinzipielle Frage nach der Existenz von Interalkalimetallchalkogeniden. Die Struktur von $KAgO$ weist keine strukturellen Gemeinsamkeiten mehr mit den Strukturen des Ag_2O bzw. des K_2O auf, sondern man findet quadratische Ringe mit $(Ag_4O_4)^{4-}$ Baueinheiten. Die Strukturen der Verbindungen $MTlO$ ($M = K, Rb$) zeigen hingegen deutliche Verwandtschaft zum hexagonalen Tl_2O (17).

Die Tatsache, daß sowohl $KAgO$ als auch $KTlO$ nicht einfach Mischkristalle der ihnen zugrundeliegenden binären Oxide darstellen, warf die Frage auf, ob das einwertige Silber Ag in $KAgO$ bzw. das einwertige Thallium in $KTlO$ durch ein zweites Alkalimetallion ersetzt werden könnte, so daß ternäre Oxide vorliegen, die nur aus stark basischen Oxiden hervorgegangen wären.

Eine solche Reaktion zweier Basenanhydride miteinander erscheint ungewöhnlich nach den bisherigen präparativen Erfahrungen. Bisher wurde stets das Konzept verfolgt, nach dem das ternäre Oxid im Sinn einer Neutralisations

reaktion aus einem basischen Oxid und einem sauren bzw. amphoteren Übergangsmetalloxid entsteht.

Die ersten Vertreter der Interalkalimetallchalkogenide waren die salzartigen Verbindungen KNaO und RbNaO , die SABROWSKY und SCHRÖER (18) 1982 darstellten und strukturell charakterisierten.

Diese Strukturen zeigen keine Verwandtschaft mit den Strukturen der bisher bekannten Alkalimetallthallium- bzw. Alkalimetallsilberchalkogenide, wohl aber mit derjenigen der binären Alkalimetalloxide. Beide Interalkalimetalloxide kristallisieren tetragonal im Anti- PbFCl -Typ in der Raumgruppe P4/nmm ($Z=2$), der sich vom CaF_2 -Typ ableitet, in dem die binären Oxide K_2O und Na_2O kristallisieren.

Wenig später wurde im oben genannten Arbeitskreis (20) die neue, farblose und hygroskopische Verbindung KLiO dargestellt und die Struktur bestimmt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmca ($Z=8$). Hier liegt ein neuartiger Typ einer Schichtenstruktur mit $2(\text{LiO})^-$ -Anionen vor, deren Netzverband sich vom hexagonalen Bornitrid ableiten läßt.

Diese Struktur ist außerdem auch deshalb besonders hervorzuheben, da in ihr Lithium in Form eines Dreiecks von Sauerstoff umgeben ist und somit die niedrige Koordinationszahl 3 aufweist, welche erstmalig beobachtet wird.

Ausgehend von diesen ersten Vertretern der Interalkalimetallchalkogenide mit Sauerstoff als Anion stellte sich auch die Frage nach den noch gänzlich unbekanntem Sulfiden, deren Kenntnis nicht nur im Hinblick auf die Erstellung einer Systematik der Interalkalimetallchalkogenide von großem Interesse ist, sondern auch hilft, die chemischen Bindungsverhältnisse und Beziehungen zwischen Struktur und Bindung in solchen Verbindungen mit nur einwertigen Kationen zu klären.

Mit dieser Frage nach der Existenz von ternären Interalkalimetallsulfiden wird detailliert folgender Problemkreis angesprochen :

- Sind die ternären Sulfide in Anlehnung an die Interalkalimetalloxide auch von einfachster stöchiometrischer Zusammensetzung gemäß der Bruttoformel ABS ($\text{A,B} = \text{Alkalimetall}$) ?
- Liegt Isotypie vor bei homologen ternären Sulfiden und Oxiden, d.h., kann man ausgehend von den Strukturen der Interalkalimetalloxide bei gleichen Kationen einfach extrapolieren auf die Strukturen der Sulfide ?
- Existieren speziell im System $\text{K}_2\text{S/Rb}_2\text{S}$ im Vergleich zum System $\text{K}_2\text{O/Rb}_2\text{O}$ nur Mischkristalle $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{S}$ (CaF_2 -Typ) analog $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ oder bilden sich wegen der größeren Polarisierbarkeit von S^{2-} gegenüber O^{2-} ternäre Salze wie z.B. RbKS ?

Im Vordergrund der hier durchgeführten Untersuchungen stand daher die Präparation erster Interalkalimetallsulfide und deren röntgenographische Strukturaufklärung.

Untersuchungen zur Existenz cäsiumhaltiger ternärer Sulfide wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da reines Cäsiumsulfid nicht nur bedeutend schwieriger zu präparieren ist als die übrigen Alkalimetallsulfide, sondern sich diesen auch strukturell (Anti-PbCl₂-Typ) nicht anschließt (50), was eine Diskussion beim Vergleich der Strukturen der Interalkalimetallsulfide zum jetzigen Zeitpunkt noch erschweren würde. Cäsiumhaltige Interalkalimetalloxide sind bislang noch nicht gefunden worden.

Es wird in dieser Arbeit berichtet über die Darstellung und die Strukturbestimmung der ersten Interalkalimetallsulfide NaLiS, KLiS, RbLiS, KNaS, RbNaS und RbKS, wobei sich zeigt, daß diese Interalkalimetallsulfide strukturell zu den homologen ternären Oxiden bei identischen Kationen nicht immer analog sind, obwohl den binären Alkalimetallchalkogeniden (mit Ausnahme der Cäsiumchalkogenide) der CaF₂-Strukturtyp zugrundeliegt.

Die Präparation der ternären Sulfide gelang durch die Umsetzung zweier binärer Sulfide gemäß einer allgemeinen Reaktionsgleichung (A,B = Alkalimetalle) :



II. Apparativer Teil

1. Röhrenofen

2. Vakuumapparatur

3. Glovebox

4. Differentialthermoanalyse

5. Röntgenographie

6. Einkristallausleseapparatur

7. Dichtemessung

III. Präparativer Teil

1. Darstellung und Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

1.1 Lithiumsulfid

1.2 Natriumsulfid

1.3 Kaliumsulfid

1.4 Rubidiumsulfid

2. Darstellung und Charakterisierung der Interalkalimetallsulfide

2.1 Natriumlithiumsulfid NaLiS

2.2 Kaliumlithiumsulfid KLiS

2.3 Kaliumnatriumsulfid KNaS

2.4 Rubidiumlithiumsulfid RbLiS

2.5 Rubidiumkaliumsulfid RbKS

IV. Zusammenfassung und Diskussion

Die Interalkalimetallsulfide NaLiS, KLiS, KNaS, RbLiS, RbNaS und RbKS wurden als erste Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse dargestellt. Zur Präparation wurden Gemenge der wasserfreien binären Alkalimetallsulfide im den Formeln entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in unter Argon in Glas- bzw. Quarzampullen eingeschlossenen Tiegeln aus Korund bzw. Silber getempert (44-47). KNaS konnte daneben auch durch die Umsetzung der Elemente in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Die Kristallstrukturen der neuen Verbindungen wurden durch röntgenographische Methoden anhand von Einkristalluntersuchungen und an Pulverproben (Guinieraufnahmen) bestimmt.

Während RbLiS bisher nur als graues mikrokristallines Pulver erhalten wurde, gelang es, die anderen Verbindungen in Form durchscheinender, farbloser bis leicht gelblicher, sehr hygroskopischer Kristalle bis zu 0,5 mm Größe darzustellen.

Die Gitterkonstanten der untersuchten Interalkalimetallsulfide sind :

- NaLiS : tetragonal a = 402,6 pm, c = 649,5 pm , Z = 2
- KLiS : tetragonal a = 431,8 pm, c = 696,2 pm , Z = 2
- RbLiS : tetragonal a = 442,8 pm, c = 723,6 pm , Z = 2
- RbNaS : tetragonal a = 471,1 pm, c = 756,0 pm , Z = 2
- KNaS : orthorhombisch a = 770,3 pm, b = 460,4 pm, c = 829,3 pm , Z = 4
- RbKS : orthorhombisch a = 822,2 pm, b = 504,3 pm, c = 945,2 pm , Z = 4

Die Strukturen von NaLiS, KLiS und KNaS wurden an Einkristallen nach Intensitätsdatensammlung auf dem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX R3 bzw. ENRAF-NONIUS CAD-4) aufgeklärt.

Von RbLiS, RbNaS und RbKS wurden die Strukturen durch Pulverintensitätsrechnungen gelöst, wobei der Vergleich mit den anderen ternären Sulfiden eine Abschätzung der dazu notwendigen Lageparameter erlaubte.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen sind :

NaLiS, KLiS, RbLiS und RbNaS kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe P4/nmm mit Z = 2 im Anti-PbFCl-Gittertyp. Sie schließen sich strukturell den Oxiden KNaO und RbNaO an. Es gibt keine strukturelle Analogie zwischen KLiS und KLiO. Ein dem NaLiS homologes NaLiO ist noch unbekannt.

KNaS und RbKS sind antiisotyp zu PbCl₂. Die Struktur von KNaS wird in der Raumgruppe Pnma (Z=4) beschrieben. Der PbCl₂-Typ stellt nach dem PbFCl- und dem KLiO-Typ den dritten Strukturtyp dar, der bei den Interalkalimetallchalkogeniden beobachtet wird.

Was die Isotypie anbelangt, ist bemerkenswert, daß RbNaS nicht isotyp ist mit KNaS, was beim Vergleich von K- und Rb-Verbindungen der allgemeinen Erfahrung widerspricht, denn bei den Interalkalimetalloxiden wird sehr wohl Isotypie zwischen RbNaO und KNaO gefunden.

Besonders auffällig ist, daß RbKS nicht Mischkristalle $Rb_{1-x}K_xS$ mit Calcium-flouridstruktur bildet, wie eine solche als $Rb_{1-x}K_xO$ aufgrund von Temperversuchen für das System K_2O/Rb_2O gefunden wird (18), sondern RbKS stellt eine ternäre Verbindung dar und schließt sich strukturell dem KNaS an, das im $PbCl_2$ -Typ kristallisiert.

Ein dem Strukturtyp des KLiO entsprechender Typ wurde im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen bei den Sulfiden bisher nicht gefunden.

Zusammengefaßt ergeben sich unter Berücksichtigung der bereits bekannten ternären Oxide folgende Isotypiebeziehungen :

1. $PbFCl$ -Typ : NaLiS, KLiS, RbLiS, RbNaS, KNaO, RbNaO
2. $PbCl_2$ -Typ : KNaS, RbKS
3. KLiO-Typ : KLiO

Die Untersuchungen zeigen, daß zwei binäre Alkalimetallsulfide aus der Reihe von Li_2S bis Rb_2S miteinander unter Bildung von salzartigen, ternären Sulfiden reagieren. Dabei entstehen ausschließlich Phasen allgemeinen Zusammensetzung ABS (A,B= Alkalimetalle, S = Schwefel). Diese einfache Zusammensetzung wird ebenfalls bei den bekannten Interalkalimetalloxiden nur gefunden. Mischkristallbildung $A_{1-x}B_xS$ wird in keinem Fall beobachtet.

In präparativer Hinsicht ist interessant, daß KNaS nicht nur durch Tempern von Substanzgemengen bei Temperaturen kurz unterhalb des Zersetzungspunkts (975 K) gelingt, sondern auch bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen, wie hier in flüssigem Ammoniak. Diese Präparationstechnik bei tiefen Temperaturen läßt sich möglicherweise auch zur Darstellung der übrigen Verbindungen anwenden, jedoch neigt Lithium zur Bildung des Polysulfids Li_2S_2 .

Diese neue Klasse von Verbindungen ist für die Struktursystematik der ternären Chalkogenide von Bedeutung, da hier nun auch die Anfangsglieder dieser seit Jahrzehnten untersuchten ternären Chalkogenide vorliegen.

Obgleich die ternären Interalkalimetallverbindungen von einfacher Zusammensetzung sind, findet man wie oftmals bei den ternären Chalkogeniden mit höherwertigem zweiten Kation keine trivialen Strukturen. Die zugrundeliegenden Ionen besitzen zwar Edelgaskonfiguration, ordnen sich aber nicht einfach gemäß einem Modell starrer Kugeln zu Kombinationen hochsymmetrischer Kugelpackungen an, sondern erreichen unter Symmetrieverlust eine noch bessere Raumerfüllung.

Diese dichte Packung ist sicherlich nicht allein auf das Vorliegen von Ionen mit drei unterschiedlichen Radien zurückzuführen. Da eine Tendenz zu Ausbildung von Schichtenstrukturen erkennbar ist (Na-Na-Doppelschicht im NaLiS), können hier auch homöopolare Bindungsanteile neben den reinen Coulombwechselwirkungen eine Rolle spielen.

Bei allen Interalkalimetallsulfiden und den Oxiden KNaO und RbNaO wird beobachtet, daß die Bildung der Verbindung unter Volumenkontraktion von bis zu 15 % erfolgt.

Diese Volumenkontraktion geht auf folgender Beobachtung hervor :

- die aus röntgenographischen Daten berechneten Molvolumina der ternären Sulfide sind geringer als die Molvolumina der binären Sulfide ;
- in der ersten Koordinationsphäre sind die mittleren Abstände in den ternären Chalkogeniden gegenüber denen in den binären Chalkogeniden verkürzt;
- die Packungsdichte der ternären Sulfide ist höher als das arithmetische Mittel der Packungsdichten der binären Sulfide;
- die Koordinationszahlen steigen.

Die Tabelle IV.1 stellt die nach unterschiedlichen Gesichtspunkten abgeschätzten Molvolumina in cm^3/mol dar. Die Werte der ersten Zeile (Metrik) enthalten die aus den Gitterkonstanten über das Zellvolumen erhaltenen Molvolumina. Die 2. Zeile (Biltz) enthält die aus den Biltz'schen Inkrementen berechneten Molvolumina. Die 3. Zeile (Sulfide) enthält die aus den Molvolumina der binären Sulfide berechneten Molvolumina. In der letzten Zeile sind die prozentualen Differenzen zwischen den Werten der Zeilen 1 und 3 (% Kontraktion) aufgeführt.

Tabelle IV.1 Beobachtete und abgeschätzte Molvolumina (in cm^3/mol) der Interalkalimetallchalkogenide

KNaO	RbNaO	NaLiS	KLiS	KNaS	RbLiS	RbNaS	RbKS		
Metrik		59,9	65,9	32,4	39,1	44,3	42,7	50,5	59,1
Biltz		67	75	37	47	51	50	55	65
Sulfide		65,9	72,3	35,5	44,9	52,0	49,8	56,9	66,3
% Kontraktion		-9,1	-8,8	-8,7	-12,9	-14,8	-14,2	-11,2	-10,9

Die aus der Tabelle IV.1 zu entnehmende Volumenkontraktion wird plausibel durch die Erhöhung der Koordinationszahl des Schwefels von 8 in den ternären Alkalimetallsulfiden (Anti- CaF_2 -Typ) auf 9 in den ternären Interalkalimetallsulfiden. Dies hat aufgrund der nun dichteren Packung gleichzeitig eine Verkürzung des Schwefel-Schwefel-Abstandes gegenüber demjenigen in den binären Sulfiden zur Folge.

Gleichzeitig erhöht sich die Koordinationszahl des größeren Kations von 4 (im binären Sulfid) auf 5, während die Koordinationszahl des Kations mit dem kleineren Radius unverändert 4 bleibt.

In der folgenden Tabelle IV.2 werden in pm die Abstände der Teilchen in den binären Sulfiden und in den ternären Sulfiden aufgeführt. Den Abständen der ternären Sulfide sind die prozentualen Abweichungen zu den äquivalenten Abständen in den binären Sulfiden gegenübergestellt. Die Abweichungen der S-S-Abstände beziehen sich auf die entsprechenden gemittelten S-S-Abstände der jeweils zugrundeliegenden binären Sulfide. Sie sind mit „*“ gekennzeichnet.

Tabelle IV.2 Abstände in den binären und ternären Sulfiden (pm)

Li ₂ S		Na ₂ S		K ₂ S		Rb ₂ S	
Li-Li	: 286,5	Na-Na	: 328,0	K - K	: 371,2	Rb-Rb	: 389,5
S - S	: 405,2	S - S	: 463,8	S - S	: 524,9	S - S	: 550,9
Li- S	: 248,2	Na- S	: 284,1	K - S	: 321,5	Rb- S	: 337,3

NaLiS	%	KLiS	%	KNaS	%
Na-Na	: + 5	K - K	: + 1	K - K	: + 3
Li-Li	: - 1	Li-Li	: + 6	Na-Na	: + 5
S - S	: - 8	S - S	: -13	S - S	: -10
Na- S	: - 1	K - S	: 0	K - S	: - 2
Li- S	: - 1	Li- S	: + 2	Na- S	: - 1

Wie die Tabelle IV.2 zeigt, sind die Schwefel-Schwefel-Abstände in den ternären Sulfiden deutlich kleiner als man es anhand der Abstände in den binären Sulfiden vermutet. Demgegenüber sind die Abstände der Kationen zu den Anionen annähernd konstant geblieben. Die Volumenkontraktion ist also im wesentlichen auf die in den ternären Verbindungen dichtere Schwefelpackung zurückzuführen.

Da der Schwefel bei den betrachteten Verbindungen den größten Ionenradius aufweist, ist der Beitrag zur Volumenkontraktion bei Verkleinerung des S-S-Abstandes beträchtlich, obschon gleichzeitig die Kation-Kation-Abstände aufgeweitet sind. Diese Aufweitung der Kationenabstände wird verständlich, weil gleichzeitig mit der Verringerung der Schwefel-Schwefel-Abstände die Kationen entweder aus dem Mittelpunkt ihres Koordinationspolyeders herausgerückt sind (Kalium im KLiS oder im KNaS) oder die Symmetrie des Koordinationspolyeders durch Verzerrung erniedrigt worden ist (Natrium im KNaS, Lithium im KLiS) Diese Vergrößerung der Kation-Kation-Abstände verringert dabei die Destabilisierung der Strukturen durch abstoßende Coulombkräfte.

In der Tabelle IV.3 sind die Packungsdichten (prozentuale Raumerfüllung) der binären und ternären Chalkogenide gegenübergestellt.

Tabelle IV.3 Packungsdichten (Prozent Raumerfüllung)

Li ₂ S	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S			
	64,1	48,7	43,3	42,5		
	NaLiS	KLiS	RbLiS	KNaS	RbNaS	RbKS
berechnet (%) :	63,1	58,4	59,4	54,8	52,8	50,2
erwartet (%) :	56,4	53,7	53,3	46,0	45,6	42,9
Differenz (%) :	6,7	4,7	6,1	8,8	7,2	7,3

Die zur Berechnung der Raumerfüllung notwendigen Kugelvolumina wurden unter Zugrundelegung der Ionenradien nach PAULING (48) und Korrektur auf die jeweilige Koordinationszahl nach GELLER (49) ebgeschätzt. Die experimentell gefundenen Kation-Anion-Abstände sowohl der binären als auch in den ternären Sulfiden stimmen gut (+/- 1%) mit den Summen der so erhaltenen korrigierten Ionenradien überein.

Die graphische Gegenüberstellung (Abb. IV.1) der jeweils auf eine Formeleinheit reduzierten röntgenographisch ermittelten Molvolumina zur Summe der Molvolumina der binären Sulfide (schwarze Kreise) zeigt, daß eine solche oben erwähnte dichte Raumerfüllung nicht nur an einen Strukturtyp gebunden ist, sondern unabhängig von der Art und der Verknüpfung der Koordinationspolyeder sein kann.

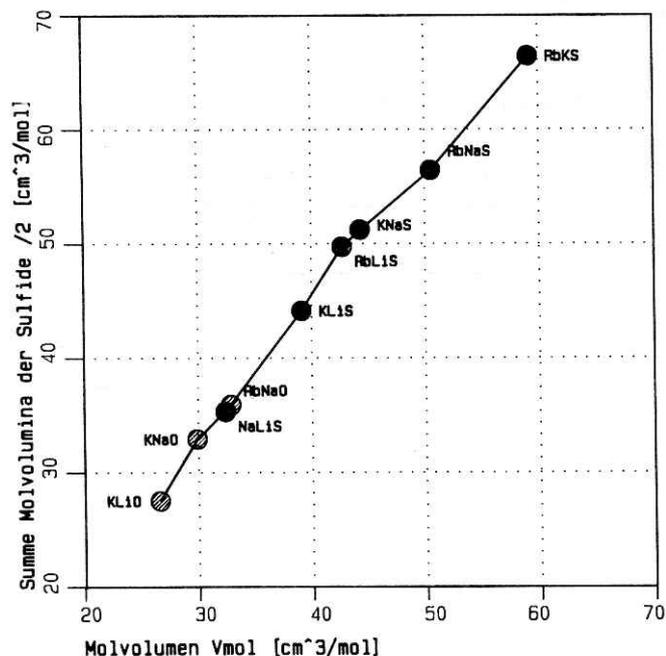


Abb. IV.1 Zusammenhang zwischen beobachtetem und erwartetem Molvolumen

Zusätzlich sind der Abb. IV.1 die Molvolumina der bislang bekannten Interkalimetalloxide (schraffierte Kreise) aufgetragen. Die Volumenkontraktion für beide Substanzklassen verläuft annähernd linear, obwohl KLiO bei den Oxiden als auch KNaS bei den Sulfiden in einem völlig anderen Strukturtyp kristallisieren als die übrigen im PbFCl-Typ auftretenden Verbindungen. Stets sind die aus Röntgendaten berechneten Molvolumina kleiner als die einfache Summe der Molvolumina der binären Sulfide.

Ein gleichwertiges Bild erhält man, wenn die Summen der Biltz'schen Inkremente gegen die Molvolumina aufgetragen werden (Abb. IV.2).

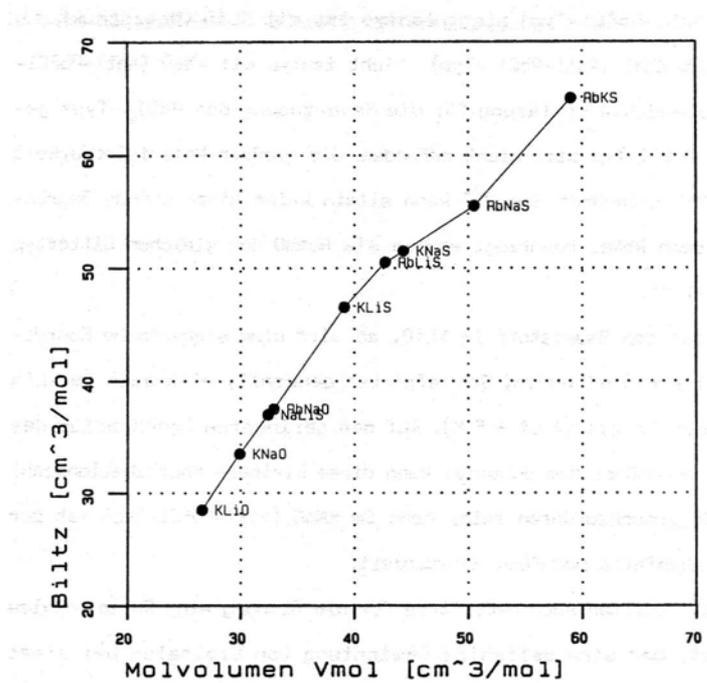


Abb. IV.2 Zusammenhang zwischen beobachtetem Molvolumen und Biltz'schen Inkrement

Die Summe der Inkremente für die jeweilige Verbindung ist stets größer als das anhand der Strukturdaten errechnete Molvolumen. Auch bei dieser Auftragung fällt auf, daß Oxide und Sulfide auf einer gemeinsamen Geraden liegen. Diese Volumenkontraktion äußert sich schließlich in der thermischen Stabilität der ternären Chalkogenide gegenüber dem Zerfall in die binären Sulfide, wie die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen zeigen, welche insbesondere für die ternären Sulfide im Bereich nur wenig unterhalb derjenigen der binären Chalkogenide liegen.

In struktureller Hinsicht fällt bei Vergleich der ternären Sulfide mit den Oxiden auf, daß z.B. RbNaS isotyp ist mit RbNaO (Anti-PbFCl-Typ), aber KLiS (Anti-PbFCl-Typ) nicht isotyp ist mit KLiO (Netzstruktur). Weiterhin ist KNaS (Anti-PbCl₂-Typ) nicht isotyp mit KNaO (Anti-PbFCl-Typ). Eine plausible Erklärung für die Bevorzugung des PbCl₂-Typs gegenüber dem PbFCl-Typ wird nicht gefunden. Die größere Polarisierbarkeit des Anions S²⁻ gegenüber

dem O^{2-} kann allein keine hinreichende Begründung sein, denn $RbNaS$ bevorzugt ebenso wie $RbNaO$ den gleichen Gittertyp (Anti-PbFCl-Typ).

Betrachtet man den Sauerstoff im $KLiO$, so wird eine siebenfache Koordination (4 Li + 4 K) gefunden, Schwefel ist generell, also auch im $KLiS$ neunfach koordiniert (4 Li + 5 K). Auf den geringeren Ionenradius des Sauerstoffs gegenüber dem Schwefel kann diese kleine Koordinationszahl nicht allein zurückzuführen sein, denn im $KNaO$ (Anti-PbFCl-Typ) ist der Sauerstoff ebenfalls neunfach koordiniert.

Hier beim s^2 - dürften auch d -Orbitale für die Bindung eine Rolle spielen. Hinzu kommt, daß eine beliebige Gewichtung von Orbitalen bei einer Hybridisierung denkbar ist, was natürlich Einfluß auf die räumliche Lage der Orbitale hat. Die Möglichkeit, d -Orbitale zur Hybridisierung einzusetzen, läßt eine Fülle von geometrischen Anordnungen zu.

Die bis jetzt von dieser neuen Verbindungsklasse der Interalkalimetallchalkogenide gesammelten Daten führen zu einer Reihe von Befunden, die sich nicht in einfacher Weise als die Folge von nur einer Ursache interpretieren lassen. Faktoren wie Ionengrößen, Kugelpackungen von drei Teilchen unterschiedlicher Größe, Polarisierung, Hybridisierung, kovalente Bindungsanteile spielen bei der Diskussion der Strukturen eine noch längst nicht im Detail geklärte Rolle. An einer weiteren Beschäftigung mit diesen Substanzen, insbesondere an der Präparation ternärer Verbindungen mit höheren Chalkogenen, besteht daher großes Interesse und sie wird möglicherweise zu weiteren erstaunlichen Ergebnissen führen.

Es seien die Gitterkonstanten in pm und die Raumgruppen aller wichtigen Sulfide und Oxide nochmals angeführt, wobei in Spalte „Biltz“ die Summen der Biltz'schen Inkremente aufgelistet sind :

NAME	RG	a	b	c	beta	Vmol	Biltz	Z
Li2O	: Fm3m	461,0	-----	-----	-----	14,7	14,0	4
Na2O	: Fm3m	555,0	-----	-----	-----	25,7	24,0	4
K2O	: Fm3m	644,0	-----	-----	-----	40,2	43,0	4
Rb2O	: Fm3m	674,0	-----	-----	-----	46,1	51,0	4
Cs2O	: R3m	425,6	-----	1899,0	-----	59,4	63,0	3
Ag2O	: Pn3	472,0	-----	-----	-----	31,7	29,0	2
Cu2O	: Pn3	426,9	-----	-----	-----	23,4	21,0	2
Tl2O	: C2/m	608,2	352,0	1224,0	108,2	40,5	48,0	4
Li2S	: Fm3m	573,1	-----	-----	-----	28,2	32,0	4
Na2S	: Fm3m	656,0	-----	-----	-----	42,5	42,0	4
K2S	: Fm3m	742,4	-----	-----	-----	60,0	61,0	4
Rb2S	: Fm3m	779,1	-----	-----	-----	71,2	69,0	4
Cs2S	: Pnma	857,1	538,3	1038,5	-----	72,1	81,0	4
Ag2S	: Pn3	488,0	-----	-----	-----	35,0	47,0	2
Cu2S	: P6/mcm	396,1	-----	672,2	-----	27,5	39,0	2
Tl2S	: R3	1220,0	-----	1817,0	-----	52,2	66,0	27
NaTlO	: P63/m	343,6	-----	1151,0	-----	35,5	36,0	2
KTlO	: C2/m	1290,0	362,0	629,0	106,5	42,4	45,5	4
RbTlO	: C2/m	1342,0	367,6	636,6	106,7	45,3	49,5	4
CsTlO	: C2/m	1383,0	380,1	663,0	103,1	51,2	55,5	4
KLiO	: Cmca	861,8	640,3	641,7	-----	26,6	28,5	8
KNaO	: P4/nmm	400,2	-----	621,4	-----	29,9	33,5	2
RbNaO	: P4/nmm	409,3	-----	653,1	-----	32,9	37,9	2
NaLiS	: P4/nmm	402,6	-----	649,5	-----	32,4	37,0	2
KLiS	: P4/nmm	431,8	-----	696,2	-----	39,1	46,5	2
RbLiS	: P4/nmm	442,9	-----	723,6	-----	42,7	50,5	2
KNaS	: Pnma	781,5	459,7	832,9	-----	44,3	51,5	4
RbNaS	: P4/nmm	471,1	-----	756,0	-----	50,5	55,5	2
RbKS	: Pnma	822,2	504,3	945,2	-----	59,0	65,0	4
KAgO	: I4m2	996,6	-----	548,6	-----	41,0	36,0	8

V. Literatur

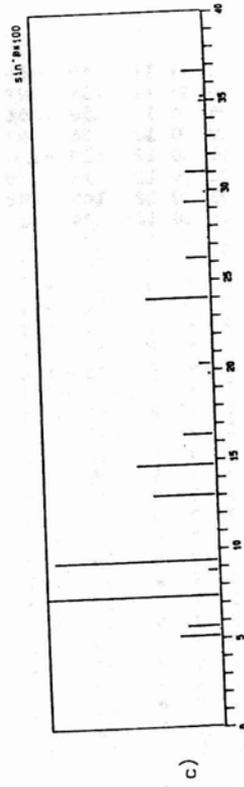
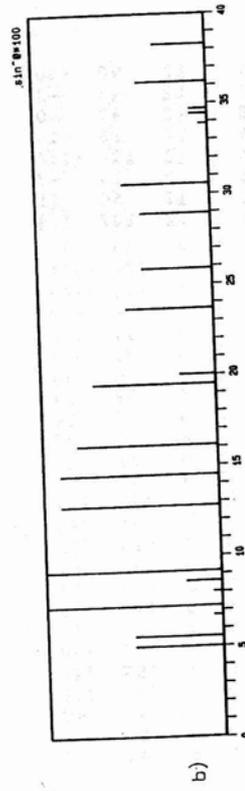
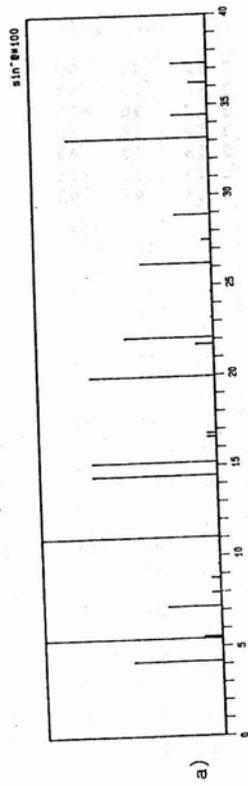
- (1) F. Bertaut, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 257, 867 (1963)
- (2) R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958)
- (3) W. Klemm, Angew. Chem. 58, 1 (1943)
- (4) R. Hoppe, Angew. Chem. 92, 106 (1980)
- (5) P. Hagenmüller, Preparative Methods in Solid State Chemistry, Academic Press, New York 1975
- (6) W. Bronger, Angew. Chem. 93, 12 (1981)
- (7) M. Blumenberg, Dissertation Blumenberg, Ruhr-Universität Bochum, 1975
- (8) H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 146 (1969)
- (9) H. Sabrowsky und M. Blumenberg, Dissertation Blumenberg, Bochum 1976
- (10) K. Klepp, J. Less Common Metals 107, 139 (1985)
- (11) M. Souldard und M. Tourneaux, C.R. Acad. Sci. Pasis, Ser. C 273, 1251 (1971)
- (12) H. Sabrowsky und R. Hoppe, Naturwiss. 19, 501 (1966)
- (13) H. Sabrowsky und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968)
- (14) T.J.M. Smit u.a., J. Solid State Chem. 2, 309 (1970)
- (15) F. Schenk und R. Hoppe, Naturwiss. 56, 414 (1968)
- (16) J. Eyck, C. Burschka und W. Bronger, Naturwiss. 60, 518 (1973)
- (17) W. Rüdorff u.a., Z. Anorg. Allg. Chem. 269, 141 (1952)
- (18) H. Sabrowsky und U. Schröer, Z. Naturforsch. 37b, 818 (1982)
- (19) H. Sabrowsky, P. Vogt-Mertens und A. Thimm, Z. Naturforsch. 40b, 1761 (1985)
- (20) H. Sabrowsky, P. Mertens und A. Thimm, Z. Krist. 171, 1 (1985)
- (21) H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 381, 266 (1971)
- (22) A. Guinier, C.R. Acad. Sci. Paris 204, 1114 (1937)
- (23) G. Sheldrick, SHELX76, Program for crystal structure determination, Vers. 1, 1976
- (24) POWD, Pulverintensitäten-Programm, Version 1985, Programmbibliothek Festkörperchemie, Ruhr-Universität Bochum
- (25) ASIN, Pulverdaten-Least-Squares-Programm, Version 6, 1980, , Programmbibliothek Festkörperchemie, Ruhr-Universität Bochum
- (26) SINA, Pulverdaten-Programm, Programmbibliothek Anorgan. Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
- (27) G. Jander und E. Blasius, Lehrbuch der analytischen u. präparativen anorgan. Chemie 10. Aufl. Hirzel Verlag Stuttgart 1976, S. 477
- (28) T.G. Pearson und P.L. Robinson, J. Chem. Soc. 1931, 413
- (29) J.S. Thomas und H.J. Jones, J. Chem. Soc. 125, 2207 (1924)
- (30) G. Courtois, Compt. Rend. 207, 1220 (1938)
- (31) C. Hugot, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 129, 388 (1899)

- (32) R.W.G. Wykoff, *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 1, NY-London-Sydney 299 (1963)
- (33) J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 9, 124 (1974)
- (34) G. Savelsberg und H. Schäfer, *J. Less Common Metals* 80, 59 (1981)
- (35) W. Klemm, H. Sodomann und P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 241, 281 (1939)
- (36) H. Bärnighausen, W.E. Klee und H. Wondratschek, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen*, Summer School, Karlsruhe (1975 und 1977)
- (37) R.W.G. Westgren und G. Phragmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156, 27 (1926)
- (38) K.E. Fylking, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* 118, 6 (1934)
- (39) H. Bärnighausen, *Match* 9, 139 (1980)
- (40) K. May, *Z. Kristallogr.* 94A, 412 (1936)
- (41) H. Sommer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429, 118 (1977)
- (42) S. Rundqvist, P.C. Nawapong, *Acta Chem. Scand.* 20, 2250 (1966)
- (43) W. Jeitschko, *Acta Cryst.* B24, 930 (1968)
- (44) H. Sabrowsky und A. Thimm, *Naturwissenschaften* 71, 635 (1984)
- (45) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, *Z. Naturforsch.* 40b, 733 (1985)
- (46) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, B. Harbrecht, *Z. Naturforsch., in Vorbereitung*
- (47) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens, *Z. Naturforsch.* 40b, 1759 (1985)
- (48) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- (49) S. Geller, *Acta Cryst.* 10, 248 (1957)
- (50) S. Sommer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429, 118 (1977)
- (51) M.I. Kay, *Acty Cryst.* 14, 66 (1961)

Die zur Strukturaufklärung notwendigen Daten wurden entnommen aus :
International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I-IV, The Kynoch Press, Birmingham (England), 1972

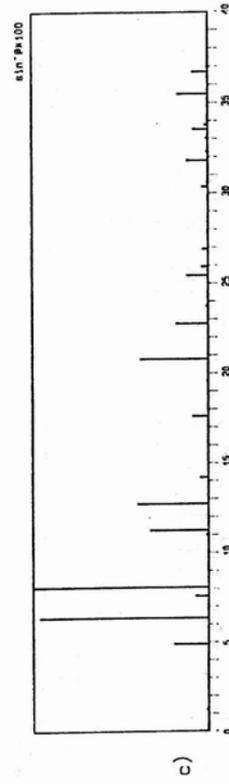
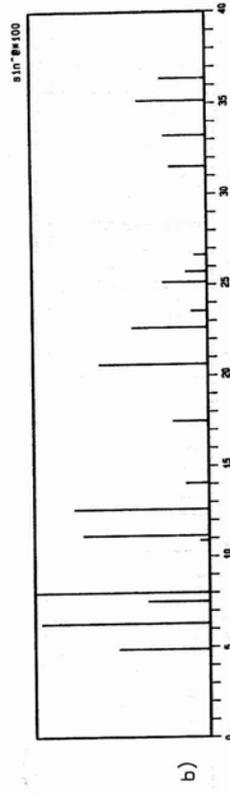
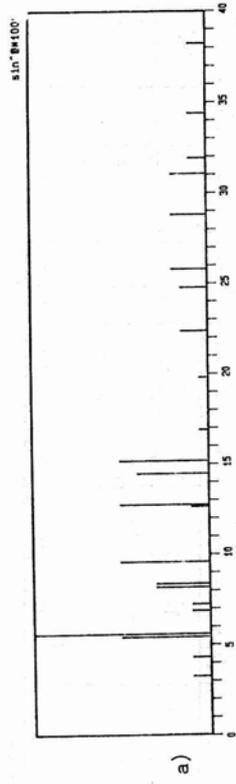
Pulverintensitätsdiagramme für NaLiS ($\lambda = 154.051$ pm)

- a) Gemisch aus Na_2S und Li_2S
- b) beobachtete Intensitäten für NaLiS
- c) berechnete Intensitäten für NaLiS (Programm POWD)



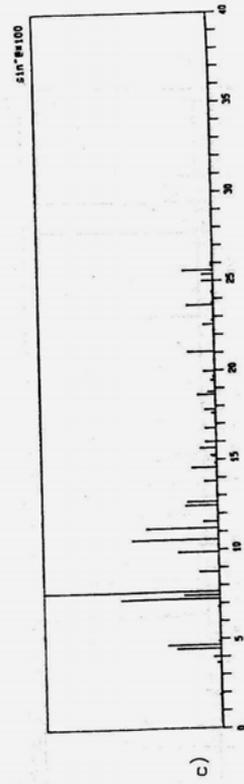
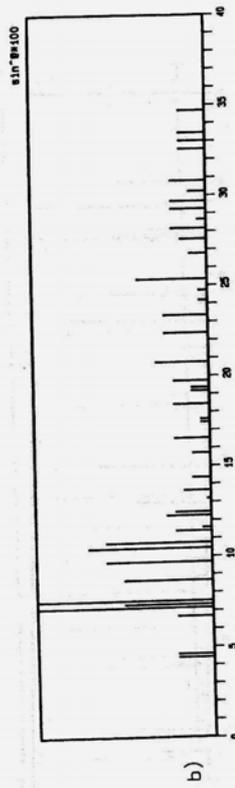
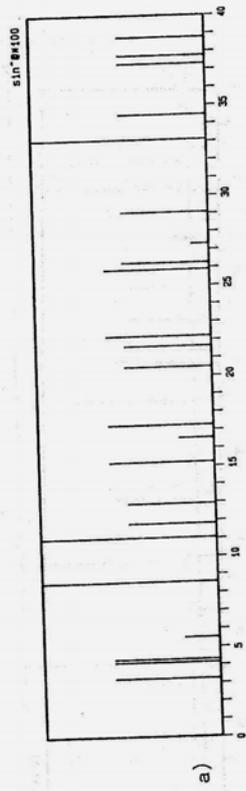
Pulverintensitätsdiagramme für KLIS ($\lambda = 154.051$ pm)

- a) Gemisch aus K_2S und Li_2S
- b) beobachtete Intensitäten für KLIS
- c) berechnete Intensitäten für KLIS (Programm POWD)



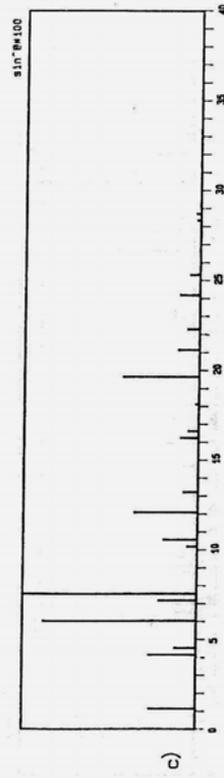
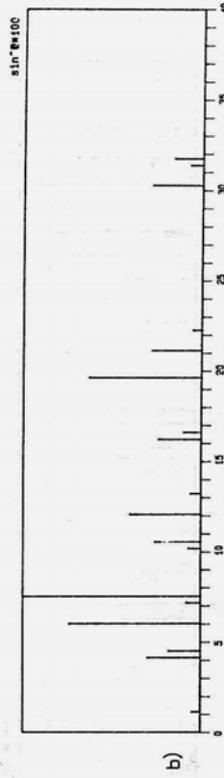
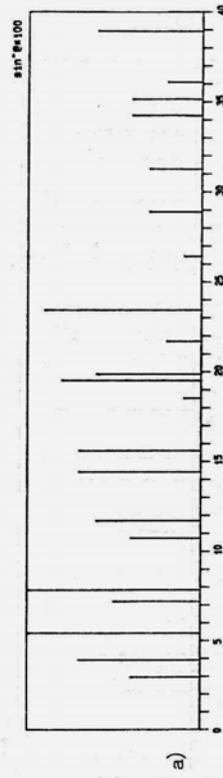
Pulverintensitätsdiagramme für KNaS ($\lambda = 154.051$ pm)

- a) Gemisch aus K_2S und Na_2S
- b) beobachtete Intensitäten für KNaS
- c) berechnete Intensitäten für KNaS (Programm POWD)



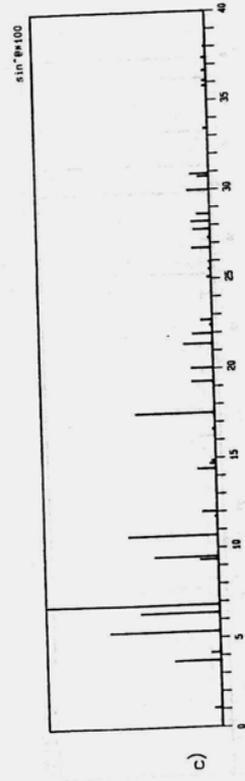
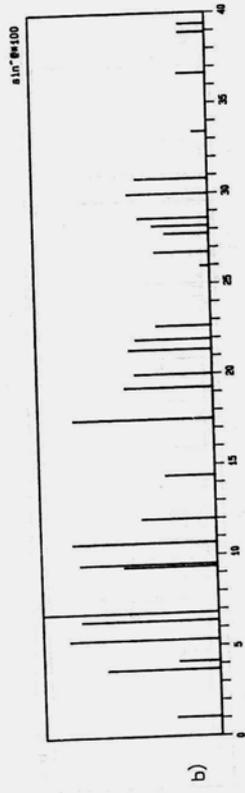
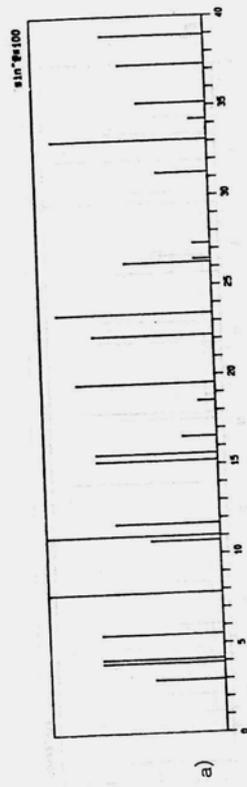
Pulverintensitätsdiagramme für RbLiS ($\lambda = 154.051$ pm)

- a) Gemisch aus Rb_2S und Li_2S
- b) beobachtete Intensitäten für RbLiS
- c) berechnete Intensitäten für RbLiS (Programm POWD)



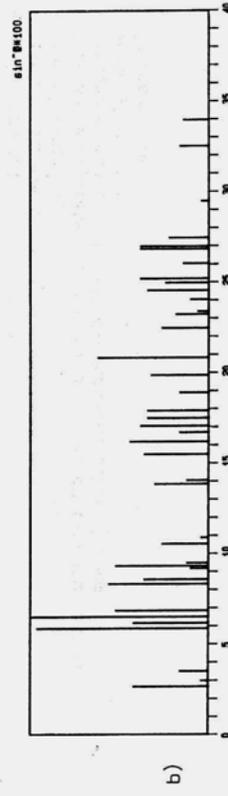
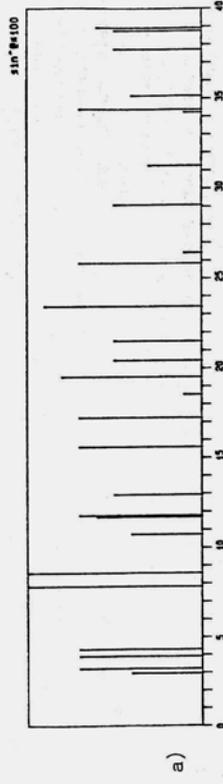
Pulverintensitätsdiagramme für RbNaS ($\lambda = 154,051$ pm)

- a) Gemisch aus Rb_2S und Na_2S
- b) beobachtete Intensitäten für RbNaS
- c) berechnete Intensitäten für RbNaS (Programm POWD)



Pulverintensitätsdiagramme für RbKS ($\lambda = 154,051$ pm)

- a) Gemisch aus Rb_2S und K_2S
- b) beobachtete Intensitäten für RbKS
- c) berechnete Intensitäten für RbKS (Programm POWD)



Geräteliste :

- Quarz- und Duranglasampullen
- Korund- bzw. Silbertiegel
- Umfüllapparaturen
- Schweißbrenner
- Röhrenofen
- Vakuumapparatur
- Glovebox
- Anlage zur Differentialthermoanalyse
- Mikrowaage (ablesbar auf 0,1 mg)
- Einkristallausleseapparatur
- Stereolupe
- Pyknometer
- Röntgengeneratoren (2 kW Leistung)
- Weissenberg-Kamera
- Präzessions-Kamera
- Guinier-Kamera
- Einkristall-Vierkreisdiffraktometer
- Markröhrchen (Durchmesser 0,3 und 0,1 mm)
- Röntgenfilmauswertelupe
- Photometer zur Intensitätsmessung
- Ammoniak (in Druckgasflasche, 99,8%)
- Argon (in Druckgasflasche, 99,998%)
- Schwefel (kristallin, 99%)
- Kalium (doppelt destilliert)
- Lithium (Stangen, 98%)
- Natriumsulfid (kristallwasserhaltig)
- Ethanol (absolut)
- Diverse Laborgeräte (Kolben, Kühler, Thermometer, Heizhauben)
- Großrechenanlage CYBER 185 der Ruhr-Universität Bochum
- Personalcomputer
- Taschenrechner