

Über die Struktur von CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2

Von C. BURSCHKA und W. BRONGER

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Inhaltsübersicht. Die Synthese von CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2 gelingt durch Umsetzungen von Alkalimetallcarbonaten mit Silber und Schwefel in der Schmelze. Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen ergaben, daß die Schichtstruktur dieser beiden isotypen Verbindungen mit der von $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ [1] verwandt ist. In allen drei Thioargentaten fanden wir die gleichen röhrenförmigen Silber-Schwefel-Verbindungen. Durch eine verschiedene Verknüpfung dieser Verbindungen wird der unterschiedlichen Stöchiometrie der Verbindungen Rechnung getragen.

The Crystal Structure of CsAg_3S_2 and RbAg_3S_2

Abstract. Fusion reactions of alkali carbonates with silver and sulfur led to the compounds CsAg_3S_2 and RbAg_3S_2 . X-ray investigations on single crystals revealed that their structure is closely related to that of $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ [1]. A channel-like arrangement in the silver-sulfur network was found in both of the structures. According to the difference in stoichiometry, the compounds show a different type of linkage between these silver-sulfur channels.

1. Darstellung von CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2

Über die Darstellung neuer Alkalithioargentate haben wir bereits vor einiger Zeit berichtet [1]. Die Verbindungen können über Schmelzreaktionen im Korundtiegel unter reiner Argonatmosphäre synthetisiert werden, wenn man Alkali-carbonat, Silber und Schwefel bei 850°C miteinander umsetzt. Wäscht man den erkalteten Schmelzkuchen mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum, erhält man anthrazitfarbene glänzende Kristalle.

Bei Reaktionen mit Rubidiumcarbonat beobachteten wir die Bildung der Phasen $\text{Rb}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ [1] und RbAg_3S_2 . Umsetzungen mit Cäsiumcarbonat führten dagegen stets zu der Verbindung CsAg_3S_2 . Für das Vorkommen weiterer Cäsiumthioargentate mit anderer Stöchiometrie und Struktur fanden wir keinerlei Hinweise. Im Nachfolgenden wollen wir über Strukturuntersuchungen an CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2 berichten.

2. Untersuchungen zur Struktur

CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2 kristallisieren in Form dünner Plättchen und flacher Nadeln. Weißenberg- und Buergeraufnahmen zeigten, daß beide Verbindungen monokline Symmetrie besitzen. Beugungsdiagramme pulverförmiger Präparate (Guinier-Simon-Verfahren, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Standard) konnten störungs-

frei monoklin indiziert werden. Ausgleichsrechnungen (CsAg_3S_2 : 40 Reflexe, RbAg_3S_2 : 23 Reflexe) ergaben folgende Gitterkonstanten:

	a	b	c	β
CsAg_3S_2	16,175(9) Å	4,325(2) Å	8,980(4) Å	113,0(1)°
RbAg_3S_2	16,13 (2) Å	4,306(5) Å	8,77 (1) Å	114,6(1)°

Diffraktometermessungen an einem CsAg_3S_2 -Einkristall erbrachten bezüglich der Gitterkonstanten etwas abweichende Werte. Gefunden wurde eine Elementarzelle mit $a = 16,07$ Å, $b = 4,327$ Å, $c = 8,934$ Å und $\beta = 113,0^\circ$. Die Übereinstimmung zwischen röntgenographisch ermittelten und pyknometrisch bestimmten Dichten ist gut, wenn man bei ersteren annimmt, daß die Zellen 4 Formeleinheiten enthalten.

Dichten [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]:	$\rho_{\text{rönt.}}$	$\rho_{\text{pyk.}}$
CsAg_3S_2	6,01	5,97
RbAg_3S_2	5,67	5,63

Zur Bestimmung der Struktur von CsAg_3S_2 wurden zunächst über integrierte Weißberg- und Buerger-Aufnahmen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter) die Intensitätswerte eines Kristalls mit den Abmessungen $0,3 \cdot 0,06 \cdot 0,01$ mm ermittelt. $h+k = 2n + 1$ war die einzige Regel für die Auslöschung von Reflexen, die höchstsymmetrische Raumgruppe ist demnach $C2/m$. Eine gleiche Intensitätsverteilung innerhalb der reziproken Gitterebenen $h0l$ und $h2l$ ließ erkennen, daß die Beträge der y -Komponenten der interatomaren Vektoren nur ganze Vielfache von $1/2$ annehmen können und somit die wesentlichen Strukturinformationen in den Reflexen $h0l$ und $h1l$ enthalten sind. Für die anschließenden Rechnungen wurden 441 symmetrisch unabhängige Reflexe berücksichtigt. Später hatten wir die Möglichkeit, einen zweiten Kristall (Abmessungen: $0,2 \cdot 0,03 \cdot 0,02$ mm) auf einem Dreikreis-Diffraktometer zu vermessen ($\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Pd-Filter). Die Intensitäten von 1306 Reflexen konnten über 5-Wert-Messungen bestimmt werden. 526 $h0l$ - und $h1l$ -Reflexe wurden als unabhängig angenommen. 989 Strukturamplituden (424 unabhängige) waren größer als die doppelte Standardabweichung und wurden als „beobachtet“ klassifiziert. Die beiden intensivstärksten Reflexe 311 und 020 wurden als extinktionsverfälscht angesehen. Eine Absorptionsrechnung, für die die Gestalt des Kristalls durch 13 Flächen angenähert wurde, ergab eine Änderung des Transmissionskoeffizienten zwischen 0,77 und 0,82 ($\mu = 84,8 \text{ cm}^{-1}$).

Wegen der größeren Luftempfindlichkeit und der leichten mechanischen Verformbarkeit erwies sich die Isolierung eines für die Strukturaufklärung geeigneten RbAg_3S_2 -Einkristalles als schwierig. Schließlich gelang es, von einer sehr flachen Nadel mit den ungefähren Abmessungen $0,2 \cdot 0,02 \cdot 0,001$ mm Weißberg- und Buergeraufnahmen herzustellen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter). Sie zeigten die gleiche Symmetrie und die gleiche Auslöschungsregel wie die entsprechenden Aufnahmen von CsAg_3S_2 . Reziproke Gitterebenen, die bezüglich k die gleiche Parität hatten, wiesen wiederum die gleiche Intensitätsverteilung auf. Darüberhinaus hatten die Intensitätsprofile von CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2 große Ähnlichkeit, was auf eine Isotypie der beiden Verbindungen hinwies.

Die Ermittlung der genauen Atomanordnung gelang sowohl mittels einer Differenzpattersonsynthese als auch über direkte Methoden.

Eine Diskussion der erstellten dreidimensionalen Patterson-Synthesen ergab unter Berücksichtigung der zu erwartenden Atomabstände, daß in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ als einzig mögliche Punktlage für alle Atome die Position 4i in Frage kommt. Eine weitergehende Interpretation war erst möglich, nachdem unter Zugrundelegung der Filmdaten von CsAg_3S_2 und RbAg_3S_2 eine Differenzpattersonsynthese erstellt worden war. In ihr traten die Vektoren zwischen den Alkalimetallatomen verstärkt hervor, wodurch die Festlegung der Positionen der Alkalimetallatome möglich wurde. Danach gelang es, an Hand von Fouriersynthesen die Parameter der Silberatome und schließlich auch die der Schwefelatome zu ermitteln.

Eine Strukturbestimmung über direkte Methoden gelang mit Hilfe des Programms LSAM¹⁾ unter Zugrundelegung sowohl der Film- als auch der Diffraktometerdaten. Unter den berechneten Vorzeichensätzen befand sich in jedem der beiden Fälle einer, der nur richtig bestimmte Vorzeichen enthielt. Die daraus erstellten E-maps ließen die Struktur ohne Schwierigkeit erkennen und zeigten keine falschen Peaks.

Eine Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells gelang mit den Diffraktometerdaten bis zu einem R-Wert von 0,06. In die Verfeinerung wurden 989 ungewichtete F_o-Werte miteinbezogen. Bei Verwendung von F_o-Werten, die mit 1/σ gewichtet waren, sank der R-Wert auf 0,037. Es ergaben sich die in Tab. 1 angegebenen Atomparameter. Eine Tabelle mit den F_o- und F_c-Werten kann auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt werden.

Tabelle 1 Atomparameter der Verbindung CsAg₃S₂

	x	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃
Cs	0,1356(1)	0,0428(1)	0,021(0)	0,022(0)	0,019(0)	0,006(0)
Ag1	0,5954(1)	0,6473(1)	0,029(1)	0,030(1)	0,029(0)	0,014(0)
Ag2	0,6886(1)	0,4248(1)	0,025(1)	0,056(1)	0,049(1)	0,020(1)
Ag3	0,0564(1)	0,3972(1)	0,043(1)	0,021(1)	0,028(0)	0,017(0)
S1	0,1924(2)	0,6833(3)	0,011(1)	0,017(2)	0,019(1)	0,006(1)
S2	0,5215(2)	0,2342(3)	0,012(1)	0,011(2)	0,015(1)	0,004(1)

Zur Berechnung der Strukturparameter von RbAg₃S₂ wurden Filmdaten verwendet. Least-square-Verfeinerungen unter Einbeziehung von 290 unabhängigen Reflexen führten zu den in Tab. 2 angegebenen Parametern bei einem R-Wert von 0,17. Sie bestätigen die Isotypie von RbAg₃S₂ und CsAg₃S₂.

Tabelle 2 Atomparameter der Verbindung RbAg₃S₂

	x	z		x	z
Rb	0,134(0)	0,044(1)	Ag3	0,056(0)	0,397(1)
Ag1	0,598(0)	0,654(1)	S1	0,198(1)	0,698(2)
Ag2	0,688(0)	0,421(1)	S2	0,517(1)	0,224(2)

Den verhältnismäßig schlechten R-Wert führen wir allein auf Fehler im Datensatz zurück. Es zeigte sich, daß besonders intensitätsstarke Reflexe auf dem Film zu schwach beobachtet wurden. Außerdem ist das Auftreten von erheblichen Absorptionsfehlern wahrscheinlich. Darauf deuten auch die isotropen Temperaturfaktoren hin, für die Werte um null gefunden wurden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß wir bei der Auswertung der Filmdaten von CsAg₃S₂ die gleichen Effekte fanden. Hier führte eine Verfeinerung zu einem R-Wert von 0,2 und im übrigen zu Ortsparametern, die sich von den in Tab. 1 angegebenen nur geringfügig unterscheiden.

3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Aufbau der isotypen Verbindungen CsAg₃S₂ und RbAg₃S₂ enthält wesentliche Strukturelemente des K₂Ag₄S₃-Typs. Hier wie dort bilden Schwefel und Silber schichtartige Verbände. Im CsAg₃S₂-Typ verlaufen die Schichten parallel (001), im K₂Ag₄S₃-Typ parallel (100). Zwischen den Schichten befinden sich in beiden Fällen die Alkalimetallatome. Der innere Aufbau der Schichten ist jedoch unterschiedlich (vgl. Abb. 1).

¹⁾ LSAM, ein Programm für die automatische Lösung von Kristallstrukturen, aufgestellt von P. MAIN, M. GERMAIN und M. M. WOOLFSON.

Ein Vergleich der interatomaren Silber–Schwefel-Abstände in CsAg_3S_2 (Tab. 3) zeigt, daß sich ein Silberatom – nämlich Ag2 – bezüglich seiner Schwefelumgebung von den anderen beiden – nämlich Ag1 und Ag3 – deutlich unterscheidet. Letztere haben drei nächste Schwefelliganden mit ähnlichem Abstand und liegen nur wenig außerhalb der Ebene des sie umgebenden Schwefeldreiecks. Das Atom Ag2 hat dagegen nur zwei Schwefelnachbarn, die zusammen mit zwei weiter entfernten Schwefelatomen ein leicht verzerrtes Tetraeder bilden.

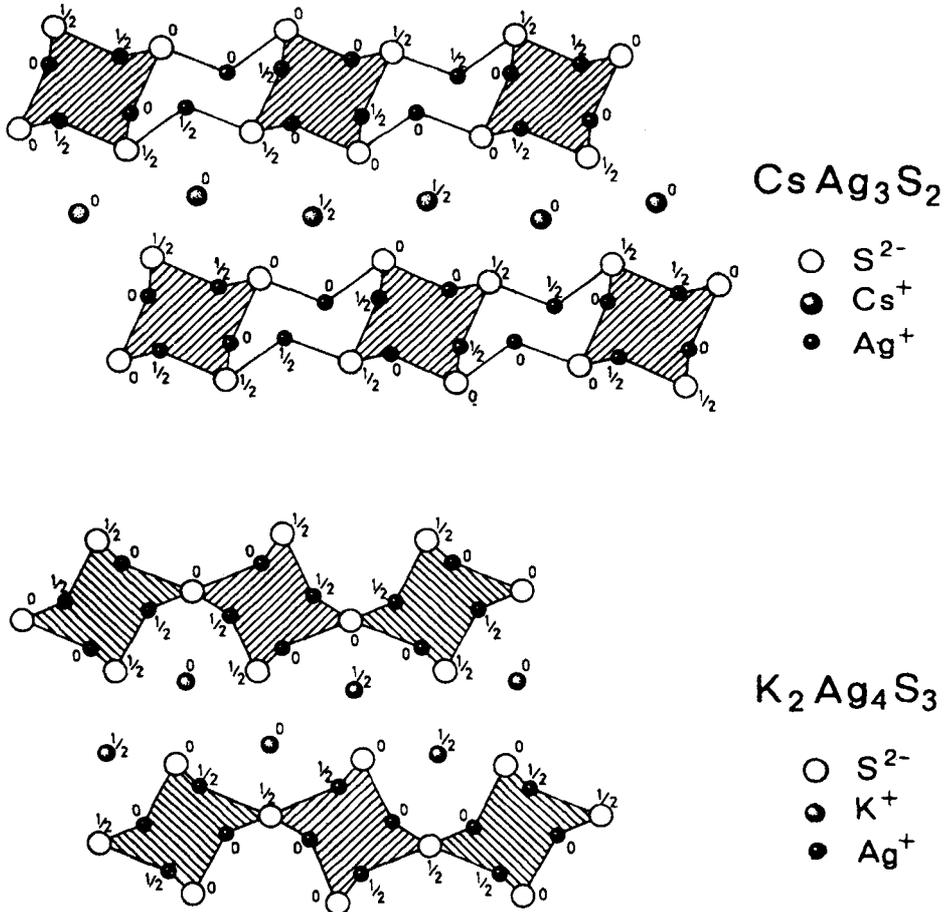


Abb. 1 Projektionen der Strukturen von CsAg_3S_2 und $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ entlang den b-Achsen

Die Atome Ag1 und Ag3 und ihre Schwefelliganden nehmen eine Formation ein, wie sie im $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Typ auch zu finden ist. Die Abbildung zeigt, daß der Schwefel–Silber-Verband im $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ -Typ aus zwei sehr ähnlichen, kristallographisch aber verschiedenen Gruppierungen aufgebaut ist (in der Abbildung verschieden schraffiert). Diese Gruppierungen folgen in Richtung $[001]$ aufeinander und sind über gemeinsame Schwefelatome verknüpft. Die entsprechende

Tabelle 3 Interatomare Abstände in CsAg₃S₂ [Å]^{a)}

Cs—2 S2	3,51	Ag1— S2	2,49	Ag2— S1	2,46	Ag3—2 S2	2,55
2 S2	3,66	2 S1	2,61	S2	2,56	S1	2,64
2 S1	3,61	S2	3,41	2 S1	3,15	S1	3,78
S1	3,67	Ag2	2,92	2 Ag2	2,88	2 Ag2	2,97
2 Ag2	3,85	2 Ag3	3,00	Ag1	2,92	2 Ag1	3,00
Ag3	3,85	2 Ag3	3,17	2 Ag3	2,97	Ag3	3,04
Ag3	3,94	Ag1	3,17	Ag3	3,77	2 Ag1	3,17
2 Ag1	3,98	2 Cs	3,98	2 Cs	3,85	Cs	3,85
Ag1	4,12	Cs	4,12			Cs	3,94

^{a)} Die Standardabweichung ist stets kleiner als 0,006 Å.

Projektion von CsAg₃S₂ läßt nur eine einzige derartige Anordnung erkennen. Benachbarte Gruppierungen dieser Art sind innerhalb derselben Schicht über zusätzliche Silberatome (Ag2) miteinander verbunden. Für sie gibt es im K₂Ag₄S₃-Typ kein entsprechendes Pendant.

Für das Atom Ag2 ergaben sich vergleichsweise hohe Temperaturfaktoren U₂₂ und U₃₃. Dies erscheint plausibel, da das Atom Ag2 nicht in ein Schwefeldreieck „eingespannt“ ist und in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie seiner beiden nächsten Schwefelnachbarn freier schwingen kann. Bei der Verbindung RbAg₃S₂ fanden wir bezüglich des Atoms Ag2 einen ähnlichen Effekt, der in einer Differenzfouriersynthese, nach Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren, erkennbar ist.

Die Umgebung der Alkalimetallatome innerhalb der CsAg₃S₂-Struktur bezüglich ihrer sieben nächsten Schwefelnachbarn läßt sich als trigonales Prisma beschreiben, über dessen größter Rechteckfläche das 7. Schwefelatom angeordnet ist. Das Alkalimetallatom liegt nahezu in der Mitte dieser Rechteckfläche. Die Umgebung der beiden Schwefelatome bezüglich ihrer Metallnachbarn ist verschieden. Das Atom S2 ist von einem leicht verzerrten tetragonalen Antiprisma umgeben, dessen Viereckflächen von je 4 Alkalimetall- bzw. 4 Silberatomen gebildet werden. Die Umgebung des Atoms S1 läßt sich als trigonales Prisma beschreiben, über dessen Rechteckflächen zusätzlich Metallatome angeordnet sind.

Vor kurzem gelang uns die Synthese der Verbindung KCu₃S₂. Strukturuntersuchungen, die in Kürze veröffentlicht werden sollen, zeigten, daß sie mit den hier beschriebenen Silberverbindungen isotyp ist.

Dem Fonds der Chemie und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] W. BRONGER u. C. BURSCHKA, Z. anorg. allg. Chem. **425**, 109 (1976).

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. W. BRONGER und Dr. C. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. RWTH, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1