

$\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ – ein Thiocuprat mit unverknüpften $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -Ketten

$\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ – a Thiocuprate with Isolated $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -Chains

Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Z. Naturforsch. **34b**, 396–397 (1979); eingegangen am 23. November 1978

Crystal Structure, Ternary Sulfides

$\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ can be prepared by fusion reaction of copper with Na_2CO_3 and sulfur at 600°C . The structure (orthorhombic, Pbam, $a = 14,624(6)$, $b = 7,163(3)$, $c = 3,771(1)$ Å; $Z = 2$) solved from x-ray diffractometer data ($R = 0,024$; 391 obs. reflections) shows unlinked copper-sulfur chains of the kind already observed in two-dimensional copper-sulfur networks.

1. Darstellung

Es ist bekannt, daß durch Schmelzen von Gemengen aus Alkalicarbonat, Kupfer und Schwefel Alkalithiocuprate erhalten werden können [1–3]. Von den denkbaren Verbindungen mit Natrium als Alkalikomponente wird in der Literatur jedoch nur die Phase $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{S}_3$ erwähnt [1, 2]. Durch einstündiges Erhitzen auf 600°C gelang jetzt die Synthese von $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$, ausgehend von einem Gemenge der genannten Komponenten im Gewichtsverhältnis 6:1:6. Die Reaktionen wurden im Korundtiegel unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Nach Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser blieben schwarzblaue glänzende Nadeln zurück, die mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Flammenemissionsspektrometrische Analysen ergaben für den Gehalt an Natrium und Kupfer folgende Mittelwerte:

Ber.	Na 15,28	Cu 56,31,
Gef.	Na 15,8	Cu 56,0.

2. Röntgenbeugungsuntersuchungen und Aufklärung der Struktur

Filmaufnahmen von $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ -Pulver (Guinier-Simon-Verfahren, Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung) zeigten, daß die Präparate röntgenographisch rein waren. Das Diagramm konnte störungsfrei rhombisch indiziert werden unter Zuhilfenahme der Gitterkonstanten, die über Diffraktometermessungen an einem $0,03 \times 0,04 \times 0,4$ mm großen Einkristall ermittelt wurden. Die Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 14,624(6)$, $b = 7,163(3)$, $c = 3,771(1)$ Å und bietet

Raum für 2 Formeleinheiten ($\rho_{\text{r6}} = 3,80$ g/cm³, $\rho_{\text{pykn}} = 3,71$ g/cm³). Least-square-Rechnungen mit Diffraktometerdaten und mit Pulverdaten ergaben gleiche Gitterkonstanten.

Der Strukturaufklärung lag ein Datensatz von 409 symmetrieunabhängigen Reflexen zugrunde, von denen 392 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 \geq 3 \sigma_{I_0}$, Syntex-P2₁-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, Mo- $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, ω -scan). Mit Hilfe eines an 11 Reflexen aufgenommenen ψ -scans wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu_{\text{Mo}} = 121,1$ cm⁻¹). Auf Grund der regelmäßigen Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $h = 2n + 1$ und $0kl$ mit $k = 2n + 1$ wurde angenommen, daß die Raumgruppe Pbam (Nr. 55) vorliegt. Über direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturparameter (Multan), sowie anschließende Fourier- und Differenzfouriersynthesen ließ sich ein Strukturmodell gewinnen, das mit Hilfe von least-square-Rechnungen bis zu einem konventionellen R -Wert von $R = 0,024$ verfeinert werden konnte (391 Reflexe, 23 Parameter). Der intensitätsstärkste Reflex 002 wurde bei der Verfeinerung ausgeschlossen. Die bei diesem Stand erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. I enthalten, eine Auswahl der interatomaren Abstände zeigt Tab. II. Die beiden höchsten Restmaxima (0,5 bis 1,0 e/Å³) einer abschließenden Differenzfouriersynthese lassen noch eine schwache anisotrope Temperaturbewegung des Atoms S1 erkennen. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Syntex-XTL auf einem Nova 1200-Rechner (Data General) durchgeführt.

3. Beschreibung der Struktur und Diskussion

Der Aufbau der Verbindung $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ist charakterisiert durch eindimensional unendliche ketten-

Tab. I. Strukturparameter von Na₃Cu₄S₄ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B [Å ²]
Cu 1	0,4067(0)	0,0795(1)	0,5000(0)	
Cu 2	0,0647(0)	0,3321(1)	0,0000(0)	
S 1	0,1532(1)	0,2834(1)	0,5000(0)	1,10(2)
S 2	0,4119(1)	0,2514(1)	0,0000(0)	1,14(2)
Na 1	0,2666(1)	0,5155(2)	0,0000(0)	1,85(4)
Na 2	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,63(4)
	B 11	B 22	B 33	B 12
Cu 1	1,86(3)	1,07(3)	1,18(3)	—0,15(2)
Cu 2	1,50(3)	2,03(3)	1,20(3)	—0,04(2)

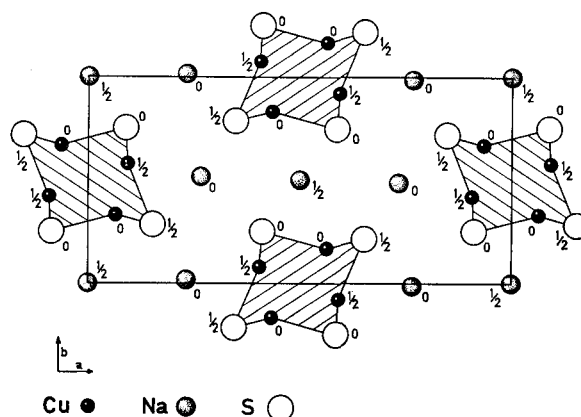
Tab. II. Auswahl der interatomaren Abstände [Å] in der Struktur von Na₃Cu₄S₄ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern).

Cu 1–S 1	2,295(1)	Na 1–S 1	2,933(2) 2 ×
–S 2	2,251(1) 2 ×	–S 1	3,010(2) 2 ×
Cu 2–S 1	2,312(1) 2 ×	–S 2	2,846(2)
–S 2	2,312(1)	–S 2	3,109(2)
Cu 1–Cu 1	2,955(1)	Na 2–S 1	3,023(1) 2 ×
Cu 2–Cu 2	3,060(1)	–S 2	2,894(1) 4 ×
Cu 1–Cu 2	2,619(1) 2 ×		
–Cu 2	3,046(1) 2 ×		

bzw. röhrenförmige Kupfer-Schwefel-Verbände, die in Richtung der kürzesten kristallographischen Achse [001] verlaufen. Sowohl Kupfer als auch Schwefel besetzen je einmal die Punktlagen 4g und 4h der Raumgruppe Pham. Die Natriumatome, die die Lage 4g und 2b besetzen, sind zwischen den Ketten angeordnet und werden von je 6 Schwefelatomen in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben. Benachbarte Oktaeder sind in den Richtungen [100] und [001] über gemeinsame Kanten, in Richtung [010] über gemeinsame Flächen verknüpft. Die Anordnung der Schwefelatome für sich genommen gleicht einer hexagonal dichten Kugelpackung, wobei 3/4 der vorhandenen oktaedrischen Lücken von den Alkaliatomen besetzt sind.

Für Kupfer ergibt sich bezüglich Schwefel eine

annähernd trigonal planare Koordination. Die Kupferatome sind aus der Ebene des umgebenden Schwefeldreiecks um 0,26 Å (Cu 1) bzw. 0,44 Å (Cu 2) verschoben. Auf Grund der Verknüpfung der Schwefeldreiecke untereinander entstehen die genannten kettenförmigen Verbände. Sie sind in der Abbildung durch Schraffierung hervorgehoben. Baugleiche Verbände dieser Art wurden in ternären Sulfiden der Münzmetalle schon mehrfach beobachtet, jedoch bisher ausschließlich mit zusätzlicher Verknüpfung, die meist zur Ausbildung einer Schichtenstruktur führt, so z. B. bei den Verbindungen BaCu₄S₃ [6], K₂Ag₄S₃ [5], KCu₃S₂ [3], Rb₃Cu₈S₆ [4] und NH₄Cu₇S₄ [7]. Bezüglich des Valenzzustandes von Kupfer legt die Stöchiometrie Na₃Cu₄S₄ zwar das Vorhandensein zweier verschiedener Oxidationsstufen nahe, jedoch spricht die gleichförmige Umgebung der Kupferatome dafür, daß es sich, ähnlich wie bei KCu₄S₃ [2], um eine elektrisch leitende Verbindung handelt. Die Kupfer-Schwefel-Verbände mit Cu 1–Cu 2-Abständen von 2,62 Å lassen darüber hinaus überwiegend eindimensionale Leitfähigkeit in Richtung [001] vermuten.

Abb. Die Struktur von Na₃Cu₄S₄, Projektion nach [001].

- [1] R. Schneider, J. Pract. Chem. **108**, 16 (1865).
 [2] W. Rüdorff, H. G. Schwarz u. M. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 141 (1952).
 [3] Ch. Burschka u. W. Bronger, Z. Naturforsch. **32b**, 11 (1977).
 [4] Ch. Burschka, unveröffentlicht.

- [5] W. Bronger u. Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 109 (1976).
 [6] J. E. Iglesias, K. E. Pachali u. H. Steinfink, Mat. Res. Bull. **7**, 1247 (1972).
 [7] G. Gattow, Acta Crystallogr. **10**, 549 (1957).