NOTIZEN

Über Thiotitanate(IV): Synthese und Struktur von $Cs_2[TiS_3]$ [1]

On Thiotitanates(IV): Synthesis and Structure of $Cs_2[TiS_3]$ [1]

H. D. Rad und R. Hoppe

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen

Z. Naturforsch. **33b**, 1184–1185 (1978); eingegangen am 13. Juli 1978

Thiotitanate(IV), Synthesis, Structure

Cs_2TiS_3, black single crystals, dark red transparent, $a = 12.51_8$, $b = 9.03_6$, $c = 6.55_0$ Å, $Z = 4$.

[$Cmc2_1$, 4-circle-diffractometer $4° \leq \omega \leq 30°$, Mok_α, $R = 5.68$, $R_w = 5{,}12\%$] is isotypic with Cs_2PbO_3, exhibiting Coord. Number 5 of Ti^{4+}.

Obwohl TiS_2 [2] lange bekannt ist, sind Angaben über Thiotitanate spärlich und unsicher: Definierte Thiotitanate der Alkalimetalle sind unbekannt [3]. $SrTiS_3$ und $BaTiS_3$ sind isotyp [4] und werden nach qualitativen Pulverdaten zum $BaNiO_3$-Typ gerechnet [5], der inzwischen neu belegt wurde [6]. Von $PbTiS_3$ [7] ist die Struktur unbekannt.

Erstmals erhielten wir fast schwarze, in Durchsicht tiefrote Einkristalle von $Cs_2[TiS_3]$ durch Synthese aus binären Sulfiden, nämlich Cs_2S [8] und a) TiS_2 [2] bzw. b) TiS_3 [9]:

Innige Gemenge von Cs_2S mit a) TiS_2 bzw. b) TiS_3 mit $Cs:Ti = 2{,}10:1$ wurden in evakuierten Röhrchen aus Supremax- oder Quarzglas getempert [a) 600 °C, b) 550 °C, jeweils 14–20 d].

Der Temperaturgradient war bei Verwendung von TiS_3 so, daß thermisch abgespaltener Schwefel an der kälteren Stelle des hier längeren Reaktionsrohres kondensierte. Reaktion mit der Wand wurde nicht beobachtet.

Homogene schwarze Pulver von Cs_2TiS_3 entstehen so bereits nach 2–3 d. Sie sind wie die Einkristalle gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich; unter Hydrolyse wird H_2S entwickelt. Es entstehen zunächst graue, später farblose, schmierige Produkte – im bemerkenswerten Gegensatz zu TiS_2, das mit Wasser kaum reagiert.

Die vollständige Strukturaufklärung mittels 4-Kreis-Diffraktometerdaten (Philips PW 1100, $4 \leq \omega \leq 30°$, $R = 5{,}68$ und $R_w = 5{,}12\%$) zeigt, daß die orthorhombische Raumgruppe $Cmc2_1$ (C_{2v}^{12}) vorliegt mit $a = 12{,}51_8$, $b = 9{,}03_6$, $c = 6{,}55_0$ Å, $Z = 4$ (Guinier–Simon-Daten, CuK_α). Cs_2TiS_3 ist mit Cs_2PbO_3 [10–12] isotyp. Es liegt die für Ti^{4+} seltene Koordinationszahl 5 vor, jedoch nicht wie bei $K_2Ti_2O_5$ [13] als trigonale Bipyramide, sondern als tetragonale Pyramide wie bei K_2TiO_3 [14] gemäß $^1_\infty[TiO_{4,2}O_{1,1}]$. Tab. I gibt die Lageparameter der anisotropen Verfeinerung an. Die Abstände Ti-S [$2{,}23_2$ terminal; $2{,}40_1$ bzw. $2{,}40_7$ Å verbrückend, (je $2\times$)] entsprechen der Erwartung [bei TiS_2: $2{,}42_8$ ($6\times$), hier Mittelwert der ‚Brückenabstände': $2{,}40_4$ Å]. Cs^+ hat 7 Nachbarn S^{2-} [$3{,}38_0$; $3{,}46_9$; $3{,}47_9$; $3{,}59_9$; $3{,}61_5$; $3{,}79_0$; $3{,}84_1$; nächster Abstand: $4{,}55_2$ Å], die Effektive Koordinationszahl ist $ECoN = 7{,}2$ [15].

Analysen

Ti (verd. HCl) und S (nach Peroxid-Aufschluß) wurden gravimetrisch als Oxinat bzw. Sulfat, Cs flammenphotometrisch bestimmt.

	Ber.	Probe nach a)	Probe nach b)
Cs	64,84	63,9	64,0
Ti	11,68	11,8	11,7
S	23,46	23,2	22,6

Die pyknometrisch ermittelte Dichte von 3,63 g/cm³ (Probe nach a)) stimmt recht gut mit der röntgenographischen Dichte von $3{,}67_2$ g/cm³ überein.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Hoppe, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen, *D-6300 Gießen*.

Tab. I. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren[a] für Cs_2TiS_3 (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,1560(1)	0,1611(1)	0,262(1)	0,0259(9)	0,0284(5)	0,0287(6)	0,000(1)	0,000(1)	0,0060(5)
Ti	0,0	0,5775(5)	0,255(2)	0,017(1)	0,020(1)	0,010(2)	0,14(4)	0,0	0,0
S_1	0,3711(3)	0,008(1)	0,0	0,015(1)	0,022(2)	0,007(2)	0,005(2)	0,003(2)	0,001(3)
S_2	0,0	0,8245(7)	0,258(3)	0,039(3)	0,019(2)	0,028(3)	−0,009(7)	0,0	0,0

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor besitzt die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \cdots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

[1] Teil der Dissertation H. D. Rad, Univ. Gießen, i. Vorb.
[2] Vgl. bei W. Biltz u. P. Ehrlich, Z. Anorg. Allg. Chem. **234**, 97 (1937).
[3] A. Clearfield, U.S. 3, 148, 998 (cl. 106–299).
[4] H. Hahn u. U. Mutschke, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 269 (1956).
[5] A. Clearfield, Acta Crystallogr. **16**, 134 (1963).
[6] Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada u. M. Koizumi, Acta Crystallogr. **B32**, 2464 (1976).
[7] W. Sterzel, Naturwissenschaften **53**, 199 (1966).
[8] H. Sommer u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 118 (1977).
[9] H. Hahn u. B. Harder, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 241 (1956).
[10] C. Fouassier, M. Tournoux u. P. Hagenmuller, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1811 (1964).
[11] R. Hoppe u. H. Stöver, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[12] P. Panek u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 13 (1972).
[13] S. Anderson u. A. D. Wadsley, Nature (London) **185**, 915 (1960).
[14] M. Tournoux u. M. Devalette, Bull. Soc. Chim. Fr. **8**, 2337 (1965).
[15] G. Meyer u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **424**, 249 (1976).