

CsNaS – das erste Interalkalimetallsulfid mit Cäsium

CsNaS – the First Inter Alkali Metal Sulfide with Cesium

Horst Sabrowsky*, Elisabeth Feldbaum-Möller, Volker Winter, Petra Vogt

Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Festkörperchemie, Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum

Z. Naturforsch. **48b**, 1839–1840 (1993); eingegangen am 20. August 1993

Inter Alkali Metal Sulfide, Cesium

The grey compound CsNaS has been prepared. The characterization by X-ray powder methods leads to a tetragonal lattice ($P4/nmm$) with $a = 482.1(1)$, $c = 785.6(2)$ pm and $Z = 2$. The structure is related to the PbFCl structure type.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen zur Existenz von Interalkalimetallchalkogeniden der Zusammensetzung $MM'X$ ($M, M' =$ verschiedene Alkalimetalle, $X =$ Chalkogen) konnten wir eine Fülle von Verbindungen mit $M, M' = Li, Na, K, Rb$ [1–3] darstellen und strukturell charakterisieren. Die Verbindungen treten mit Ausnahme von $KLiO$ im PbFCl- oder $PbCl_2$ -Strukturtyp auf. In Weiterführung dieser Arbeiten war die Darstellung von ternären Chalkogeniden mit Cäsium von großem Interesse. Als ersten Vertreter erhielten wir kürzlich CsNaSe, das tetragonal im PbFCl-Strukturtyp kristallisiert [4]. Mit CsNaS gelang es uns nun, das erste Interalkalimetallsulfid mit Cäsium darzustellen. CsNaS ist isotyp zu CsNaSe und kristallisiert somit ebenfalls tetragonal im PbFCl-Strukturtyp.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von CsNaS gelang durch dreitägiges Tempern äquimolarer Gemenge aus Na_2S und Cs_2S bei 773 K in verschlossenen Silbertiegeln, die sich unter Argon in abgeschmolzenen Quarzglasampullen befanden. Die Verbindung fällt als graue, polykristalline, sehr hygroscopische Spezies mit typischer neuer Reflexabfolge ihrer Guinieraufnahmen an. Geeignete Einkristalle zur Strukturklärung konnten bislang noch nicht erhalten werden. Unter der Annahme, daß es sich bei der neuen Verbin-

dung um einen Vertreter des PbFCl-Typs handelt, wurde eine Intensitätsrechnung in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit abgeschätzten z -Parametern für Cäsium und Schwefel durchgeführt (Tab. I).

Tab. I. Tetragonale Indizierung und beobachtete Reflexintensitäten (I_o) einer repräsentativen Guinieraufnahme ($CuK_{\alpha 1}$) von CsNaS. Für die Intensitätsrechnung (I_c) wurden in der Raumgruppe $P4/nmm$ die Punktlagen folgendermaßen belegt: 2 Na^+ in 2a; 2 Cs^+ in 2c mit $z = 0,65$; 2 S^{2-} in 2c mit $z = 0,21$; $a = 482,1(1)$, $c = 785,6(2)$ pm.

| h | k | l | $\sin^2\theta_o \times 10^5$ | $\sin^2\theta_c \times 10^5$ | I_o | I_c |
|-----|-----|-----|------------------------------|------------------------------|-------|-------|
| 0 | 0 | 1 | 954 | 961 | 2 | 2,08 |
| 1 | 0 | 1 | 3512 | 3513 | 6 | 5,28 |
| 0 | 0 | 2 | 3841 | 3845 | 1 | 0,52 |
| 1 | 1 | 0 | 5113 | 5104 | 6 | 6,65 |
| 1 | 1 | 1 | 6071 | 6065 | 4 | 4,61 |
| 1 | 0 | 2 | 6391 | 6397 | 10 | 10,00 |
| 0 | 0 | 3 | 8625 | 8651 | 4 | 1,31 |
| 1 | 1 | 2 | 8920 | 8949 | 4 | 2,89 |
| 2 | 0 | 0 | 10194 | 10209 | 7 | 4,74 |
| 1 | 0 | 3 | 11173 | 11204 | 2 | 0,96 |
| 1 | 1 | 3 | 13726 | 13756 | 3 | 1,03 |
| 0 | 0 | 4 | 15369 | 15381 | 1 | 0,15 |
| 2 | 1 | 2 | 16592 | 16606 | 7 | 5,27 |
| 1 | 0 | 4 | 17953 | 17933 | 4 | 1,32 |
| 2 | 0 | 3 | 18863 | 18861 | 3 | 1,78 |
| 1 | 1 | 4 | 20479 | 20485 | 3 | 1,28 |
| 2 | 1 | 3 | 21416 | 21413 | 1 | 0,76 |
| 0 | 0 | 5 | 24043 | 24033 | 1 | 0,06 |
| 2 | 0 | 4 | 25571 | 25590 | 2 | 0,33 |
| 1 | 0 | 5 | 26556 | 26585 | 3 | 1,39 |
| 3 | 0 | 2 | 26828 | 26815 | 2 | 1,38 |
| 2 | 1 | 4 | 28168 | 28142 | 2 | 1,45 |
| 1 | 1 | 5 | 29093 | 29137 | 1 | 0,02 |
| 3 | 1 | 2 | 29326 | 29368 | 1 | 1,06 |
| 2 | 0 | 5 | 34234 | 34242 | 1 | 0,15 |
| 3 | 2 | 2 | 36974 | 37025 | 4 | 2,00 |
| 3 | 0 | 4 | 38408 | 38351 | 1 | 0,54 |
| 1 | 1 | 6 | 39738 | 39712 | 1 | 0,34 |
| 3 | 1 | 4 | 40981 | 40904 | 3 | 1,18 |

Ergebnisse und Diskussion

CsNaS stellt das erste Interalkalimetallsulfid mit Cäsium dar. Die Guinieraufnahme der neuen Phase läßt sich vollständig tetragonal mit $a = 482,1(1)$, $c = 785,6(2)$ pm ($Z = 2$) indizieren. Das Molvolumen ($V_M = 55,0$ cm³) stimmt gut mit dem für CsNaS aus den Biltzschenschen Volumeninkrementen zu $V_B = 61,5$ cm³ und dem aus der Summe der Molvolumina der binären Komponenten ($V_K = 56,1$ cm³) gemittelten überein. Die unter Annahme des PbFCl-Typs mit geschätzten Parametern durchgeführte Intensitätsrechnung korrespondiert gut mit den aus Pulveraufnahmen ermittelten Reflexintensitäten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/93/1200-1839/\$ 01.00/0



Somit schließt sich CsNaS strukturell den Homologen KLiSe, RbNaSe [5] und CsNaSe [4] an. Mit der Präparation von Einkristallen und mit der Darstellung weiterer Cäsiumverbindungen sind wir beschäftigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.

-
- [1] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, Z. Naturforsch. **40b**, 733 (1985).
[2] R.-D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. **44b**, 1602 (1989).
[3] H. Sabrowsky, P. Vogt, Z. Anorg. Allg. Chem. **553**, 226 (1987).

- [4] H. Sabrowsky, V. Winter, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, Z. Naturforsch. (1993), im Druck.
[5] K. Hippler, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. **44b**, 1607 (1989).