

soufre vont de 2,49 à 2,60 Å et admettent pour longueur moyenne 2,56 Å.

L'atome de soufre S(1) présente la coordinence 4-tétraédrique. L'atome S(2), pentacoordiné, est à l'intérieur d'une pyramide à base rectangulaire.

Moyennant un déplacement de l'origine de $-\frac{1}{4}$ suivant z , les positions 4(a) du groupe $Cmc2_1$ conduisent à $R = 0,035$. Autrement dit, les valeurs obtenues pour ce facteur ne permettent pas de choisir entre les deux groupes spatiaux les plus vraisemblables.

Nous remercions vivement M Jerphagnon et ses collaborateurs du Centre National d'Etudes des

Télécommunications pour l'aide qu'ils nous apportée lors de la détermination du groupe spatial.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2614–2616

Tetrathallium(I)-di- μ -thio-tetrathiodigermanat

VON G. EULENBERGER

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Garbenstrasse 30, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. Oktober 1977; angenommen am 10. April 1978)

Abstract. $Tl_4Ge_2S_6$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.717$ (2), $b = 6.749$ (2), $c = 8.448$ (3) Å, $\alpha = 90.28$ (4), $\beta = 111.47$ (4), $\gamma = 113.21$ (4)°, $D_m = 5.83$, $D_x = 5.95$ g cm^{-3} for $Z = 1$. The structure is characterized by $[Ge_2S_6]^{4-}$ anions which are held together by Tl^+ cations. The anions consist of two GeS_4 tetrahedra sharing an edge (mean Ge–S distance 2.219 Å). The Tl atoms are surrounded by seven and eight S atoms, respectively, at distances of 3.024 to 3.734 Å (mean distance 3.378 Å).

Einleitung. Zur Darstellung von $Tl_4Ge_2S_6$ wurde ein Gemenge von Tl_2S und GeS_2 im Molverhältnis 1:1 in einer Quarzampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Das die Ausgangsstoffe enthaltende Ende der Ampulle wurde in einem elektrischen Röhrenofen auf 500°C, das andere auf Raumtemperatur gehalten. In dem so entstandenen Temperaturgefälle sublimierte im Verlauf mehrerer Wochen ein Teil der Substanz. Einkristalle, welche dem tiefgelben Sublimat entnommen werden konnten, erwiesen sich auf Grund von Mikrosondenanalysen und Röntgenbeugungsaufnahmen als identisch mit dem früher beschriebenen Tl_2GeS_3 (Eulenberger & Müller, 1974).

Die Messungen erfolgten an einem Einkristall mit den Abmessungen $0,21 \times 0,11 \times 0,05$ mm mit Hilfe eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers des Typs Syntex $P2_1$ (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å,

Graphitmonochromator). Die Dimensionen der triklinen Elementarzelle wurden nach Zentrierung der 20 stärksten Reflexe im Bereich $15 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden die Intensitäten von 2954 Reflexen (einschliesslich der Friedelschen Äquivalente) in ω -Abtastung ($\Delta\omega = 1^\circ$) gemessen. Zwecks experimenteller Korrektur der Absorptionsfehler [$\mu(Mo K\alpha) = 558,7$ cm^{-1}] wurde eine ψ -Abtastung von sieben geeigneten Reflexen in Intervallen von 10° durchgeführt; der kleinste Wert der dabei erhaltenen Quotienten I_{min}/I_{max} betrug 0,23. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programms *TAPER* aus dem XTL-Programmsystem (Syntex Analytical Instruments, 1976). Nach Mittelung über die Friedelschen Paare und Anwendung des Kriteriums $I_o \geq 1,96\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ -Werte aus der Zählstatistik] verblieben 1178 beobachtete symmetrieunabhängige Reflexe. Die mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigierten $|F_o|$ -Werte wurden nach einer modifizierten K -Kurvemethode normalisiert [Karle, Hauptman & Christ (1958); Programmsystem *SHELX* (Sheldrick, 1975)]. Die $|E|$ -Statistik wies auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums und damit auf die Raumgruppe $P\bar{1}$ hin. Die Tl- und Ge-Positionen konnten nach einer direkten Methode ('multisolution' für zentrosymmetrische Raumgruppen; Programmsystem *SHELX*) unter Kontrolle durch die Patterson-Synthese

bestimmt werden; eine Differenz-Fouriersynthese ergab die Positionen der S-Atome. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren unter Anwendung des Programms *XFMS* des XTL-Systems [Inversion der vollständigen Gaußschen Matrix, Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, Gewichte $w = 1/\sigma^2(F)$] ergab $R = 0,092$; vier weitere Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren führten schliesslich auf $R = 0,054$ ($R = 0,067$ für alle gemessenen Reflexe).^{*} Für Thallium wurden die Atomformfaktoren von Cromer & Waber (1965), für die übrigen Atome diejenigen von Doyle & Turner (1968) benutzt. Die Korrekturen für anomale Dispersion sowie die Massenabsorptionskoeffizienten wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Rechnungen wurden teils auf der ICL 1904 A-Anlage des Rechenzentrums der Universität Hohenheim (Programm *SHELX* und eigene Hilfsprogramme), teils am NOVA Strukturrechner des Syntex P₂-Geräts (XTL-System) durchgeführt.

Diskussion. Im System Tl₂S–GeS₂ wurde neben den Thallium(I)-thiogermanaten Tl₄GeS₄ und Tl₄Ge₄S₁₀, über deren Kristallstrukturen bereits berichtet wurde (Eulenberger, 1976, 1977), auch die Verbindung Tl₂GeS₃ nachgewiesen (Eulenberger & Müller, 1974). Im Bereich der wasserfreien Thiogermanate mit einem Ge:S-Verhältnis von 1:3 sind bisher Strukturuntersuchungen am Na₂GeS₃ (Olivier-Fourcade, Philippot, Ribes & Maurin, 1972) sowie an den miteinander isotypen Verbindungen SnGeS₃ (Fenner & Mootz, 1976) und PbGeS₃ (Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1974) durchgeführt worden. In diesen Fällen liegen [GeS₃²⁻]_∞-Ketten vor, die aus eckenverknüpften GeS₄-Tetraedern aufgebaut sind. Es handelt sich um Zweiereinfachketten im Sinne der Systematik von Liebau (1962). Das wasserhaltige Thiogermanat Na₄Ge₂S₆·14H₂O ist durch das Anion [Ge₂S₆]⁴⁻, welches aus zwei kantenverknüpften GeS₄-Tetraedern

^{*} Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33534: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomparameter ($\times 10^4$) von Tl₄Ge₂S₆

Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

	x	y	z
Tl(1)	1151,8 (17)	9390,0 (18)	3273,9 (13)
Tl(2)	2587,0 (15)	6867,8 (18)	8878,9 (12)
Ge	4302 (3)	5476 (4)	3146 (3)
S(1)	2393 (9)	4746 (10)	4955 (7)
S(2)	2415 (9)	2935 (10)	908 (6)
S(3)	4847 (10)	1175 (10)	7319 (8)

aufgebaut ist, charakterisiert (Krebs, Pohl & Schiwy, 1972). Da bei dem vorliegenden Ge:S-Verhältnis grundsätzlich auch Anionen [Ge₂S₆]²ⁿ⁻ mit Ringstrukturen denkbar sind, erschien die Strukturklärung für einen weiteren Vertreter aus dieser Substanzklasse von Interesse.

Wie bei allen bisher beschriebenen Thiogermanatstrukturen sind die Ge-Atome im Tl₄Ge₂S₆ tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben (mittlerer Abstand Ge–S 2,219 Å). Je zwei der GeS₄-Tetraeder sind bei relativ starker Deformation über eine gemeinsame Kante zur Baugruppe [Ge₂S₆]⁴⁻ verknüpft (Tabelle 2, Fig. 1), welche hiermit erstmals bei einem wasserfreien Thiogermanat festgestellt worden ist. Die Tl-Atome sind innerhalb eines Radius von 4 Å von acht bzw. sieben S-Atomen in asymmetrischer Anordnung in Abständen von 3,068 bis 3,734 Å umgeben (Tabelle 2, Fig. 2). Dies spricht wie bei den Thallium(I)-thiogermanaten Tl₄GeS₄ und Tl₄Ge₄S₁₀ für das Vorliegen von Tl⁺-Ionen, wenn man unter Berücksichtigung der Unregelmässigkeit der Koordination der Tl-Atome die Radiensumme des Tl⁺- und des S²⁻-Ions mit 3,24 Å (Pauling, 1960) in Betracht zieht. Die restlichen kürzesten interatomaren Abstände sind: Tl–Tl 3,985, Tl–Ge 3,612, Ge–Ge 3,073 sowie S–S 3,35 Å.

Beim Anion [Ge₂S₆]⁴⁻ im Tl₄Ge₂S₆ tritt in völliger Analogie zur Ge₂S₆-Gruppe aus Na₄Ge₂S₆·14H₂O

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Valenzwinkel (°) im Tl₄Ge₂S₆

Die Transformationen der Lageparameter werden wie folgt bezeichnet:

(i)	-x, -y, -z	(v)	-x, 1-y, 1-z
(ii)	x, 1+y, z	(vi)	1-x, 1-y, 1-z
(iii)	x, y, 1+z	(vii)	1-x, 1-y, 2-z
(iv)	-x, 1-y, -z		

[Ge₂S₆]⁴⁻-Ion

Ge–S(1)	2,273 (3)	S(1)–S(1 ¹)	3,35 (1)
Ge–S(1 ¹)	2,276	S(1)–S(2)	3,63
Ge–S(2)	2,150	S(1)–S(3)	3,65
Ge–S(3)	2,178	S(1 ¹)–S(2)	3,68
Ge–Ge ¹	3,074 (3)	S(1 ¹)–S(3)	3,64
		S(2)–S(3)	3,69
S(1)–Ge–S(1)	95,0 (2)	S(1 ¹)–Ge–S(3)	109,8 (2)
S(1)–Ge–S(2)	110,4	S(2)–Ge–S(3)	116,8
S(1)–Ge–S(3)	110,3	Ge–S(1)–Ge ¹	85,0
S(1 ¹)–Ge–S(2)	112,5		

Koordinationspolyeder der Tl-Atome (Abstände Tl–S ≤ 4 Å)

Tl(1)–S(3 ^{vi})	3,068 (8)	Tl(2)–S(3 ^{vii})	3,024 (6)
Tl(1)–S(2 ⁱⁱⁱ)	3,183 (6)	Tl(2)–S(2 ⁱⁱⁱ)	3,153 (6)
Tl(1)–S(3 ⁱⁱ)	3,281 (6)	Tl(2)–S(2 ^{vi})	3,244 (7)
Tl(1)–S(2 ^{iv})	3,386 (5)	Tl(2)–S(3 ⁱⁱ)	3,243 (6)
Tl(1)–S(1 ⁱⁱ)	3,533 (6)	Tl(2)–S(1 ⁱ)	3,468 (6)
Tl(1)–S(1 ⁱ)	3,621 (6)	Tl(2)–S(2 ^v)	3,483 (7)
Tl(1)–S(1)	3,711 (7)	Tl(2)–S(1)	3,542 (6)
Tl(1)–S(3 ^v)	3,734 (8)		

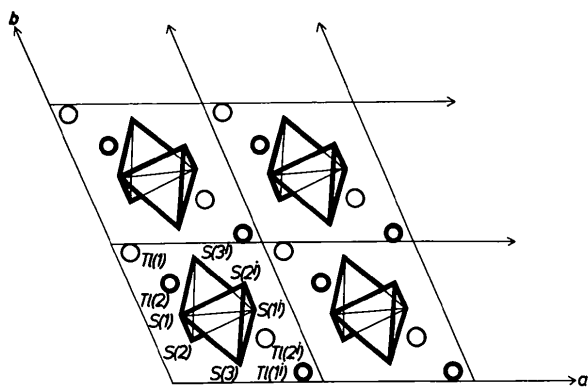


Fig. 1. Projektion von vier Elementarzellen von $Tl_4Ge_2S_6$ parallel zur c -Achse auf die ab -Ebene. Die Ge_2S_6 -Doppeltetraeder sind durch die Positionen der S-Atome dargestellt.

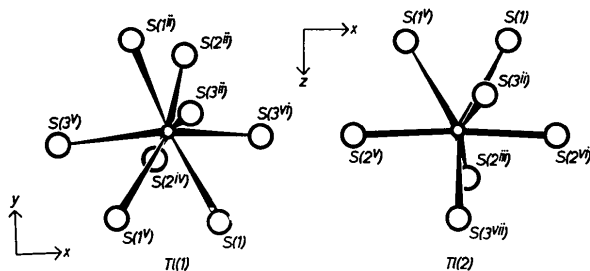


Fig. 2. Koordination der Tl-Atome im $Tl_4Ge_2S_6$. Die Achsen x , y und z bilden ein orthogonales Koordinatensystem; die x -Achse verläuft parallel zur a -Achse, die y -Achse liegt in der ab -Ebene.

(Krebs *et al.*, 1972) in dem durch die Tetraeder-Verknüpfung gebildeten Vierring aus Ge- und S-Atomen eine Verkleinerung der Bindungswinkel an den Ge-Atomen auf $95,0^\circ$ ein. Einer Verlängerung der Abstände Ge—S(1) bzw. Ge—S(1') auf im Mittel $2,275 \text{ \AA}$ im Vergleich zur korrigierten Summe der Tetraeder-Kovalenzradien von $2,24 \text{ \AA}$ (Pauling, 1960) steht eine Verkürzung des mittleren Abstandes der endständigen S-Atome [S(2), S(3')] auf $2,164 \text{ \AA}$ gegenüber, welche hauptsächlich auf stärkere $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ge- und S-Atomen zurückzuführen ist (Cruikshank, 1961). In der Kristallstruktur des HT- GeS_2 (Dittmar & Schäfer, 1975) treten neben Ketten eckenverknüpfter GeS_4 -Tetraeder auch kantenverknüpfte Ge_2S_6 -Doppeltetraeder auf, die jedoch über die freien Ecken weiter vernetzt sind.

Hinsichtlich der Zahl der S-Atome in den Umgebungen der Tl-Atome nimmt $Tl_4Ge_2S_6$ eine Mittelstellung zwischen Tl_4GeS_4 und $Tl_4Ge_4S_{10}$ mit den entsprechenden Koordinationszahlen sechs bzw. neun ein, so dass erwartungsgemäss das Tl:S-Verhältnis massgebend für die Koordinationszahl des Thalliums erscheint. Die auch hier zu beobachtende Asymmetrie der Koordinationspolyeder der Tl-Atome und die auffallend grosse Variationsbreite der Tl—S-Abstände wurde bereits für eine Reihe von Strukturen sulfidischer Tl(I)-

Verbindungen hervorgehoben (Eulenberger, 1976, 1977). Die sieben S-Atome in der Umgebung von Tl(2) bilden eine deformierte pentagonale Bipyramide, die acht S-Atome um Tl(1) ein stark deformiertes Dodekaeder. Dieses Koordinationspolyeder enthält näherungsweise ebenfalls eine pentagonal-bipyramidale Teilkonfiguration, die allerdings wesentlich stärker als im Fall von Tl(2) verzerrt ist. Eine pentagonal-pyramidale Teilkoordination von Thallium(I) im $Tl_4Ge_2S_6$ sowie weitere vergleichbare Konfigurationen wurden von Eulenberger (1976) diskutiert.

Die S-Atome in den Umgebungen der Tl-Atome im $Tl_4Ge_2S_6$ gehören zu je fünf Ge_2S_6 -Gruppen, welche mit den Tl—S-Polyedern über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind. Analog dem Verhalten der Brückenschwefelatome des $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ions im $Tl_4Ge_4S_{10}$ beteiligt sich das Brückenschwefelatom S(1) nicht an kurzen Tl—S-Bindungen [mittlerer Abstand S(1)—Tl = $3,575 \text{ \AA}$ im Gegensatz zu S(2)—Tl = $3,289$ bzw. S(3)—Tl = $3,267 \text{ \AA}$].

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe, Herrn Dr W. Schwarz für seine wertvolle Hilfe bei der Arbeit am Vierkreisdiffraktometer sowie Herrn Dr R. Wurster für die Mikrosondenanalysen.

Literatur

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 CRUIKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486–5504.
 DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2060–2064.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 EULENBERGER, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3059–3063.
 EULENBERGER, G. (1977). *Z. Kristallogr.* **145**, 427–436.
 EULENBERGER, G. & MÜLLER, D. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 118.
 FENNER, J. & MOOTZ, D. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 123–130.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV, S. 55–60, 149–150. Birmingham: Kynoch Press.
 KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 757–761.
 KREBS, B., POHL, S. & SCHIWY, W. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241–252.
 LIEBAU, F. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 481.
 OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E., RIBES, M. & MAURIN, M. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 757–770.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1391–1395.
 SHELDRICK, G. M. (1975). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 Syntax Analytical Instruments (1976). *XTL/E-XTL Structure Determination System Operation Manual*. Cupertino, California, USA.