

Durch die organisierte Zusammenlagerung adamantanartiger $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Cluster unter ausgesprochen milden Bedingungen entsteht die Hochtemperatur/Hochdruck-Phase von GeS_2 (δ - GeS_2). Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Struktur von zwei einander durchdringenden, ausgedehnten Cristobalit-Gerüsten aufgebaut wird. Mehr darüber erfahren Sie auf den folgenden Seiten.

Synthese und Kristallstruktur von δ -GeS₂, dem ersten Germaniumsulfid mit ausgedehnter Gerüststruktur**

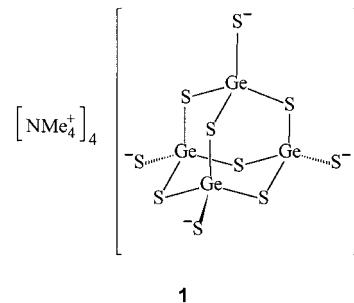
Mark J. MacLachlan, Srebri Petrov, Robert L. Bedard, Ian Manners* und Geoffrey A. Ozin*

Germaniumsulfide sind wegen ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften interessante Materialien.^[1] Potentiell verwendbar sind sie als Speichermedien für Hologramme, als optische Beschichtungen, für Feststoffelektrolyt-Lithium-Batterien und als Halbleiter.^[1-4] Obwohl man erwarten könnte, daß Germaniumsulfide Strukturen einnehmen, die von vielen Silikaten und Alumosilikaten (z.B. Zeolithen) bekannt sind, kennt man bis heute nur kompakte GeS₂-Phasen, die normalerweise unter extremen Bedingungen synthetisiert werden. Wir berichten hier über die Selbstorganisation adamantanartiger [Ge₄S₁₀]⁴⁻-Cluster bei niedrigen Temperaturen unter Bildung einer kristallinen GeS₂-Modifikation mit ausgedehnter Gerüststruktur.

Die beiden bekannten kompakten GeS₂-Phasen sind die α -Modifikation – ein Halbleiter mit Schichtstruktur, der in der monoklinen Raumgruppe *Pc* kristallisiert – und die β -Modifikation, die in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* kristallisiert.^[5] Young und Prewitt beschrieben die kompakte Hochtemperatur- und Hochdruckstruktur von γ -GeS₂, in der GeS₄-Einheiten ein dreidimensionales tetragonales Netz mit Cristobalit-ähnlicher Struktur bilden (Raumgruppe *I42d*).^[6] Weiterhin beschrieben Viaene und Moh die Hochdruck/Hochtemperatur-Struktur von γ -GeS₂, die bei 600 °C und einem Druck > 3 kbar stabil ist und durch Abschrecken als bei Raumtemperatur metastabile Phase erhalten werden kann.^[7] Diese Phase konnte später auch von Wang und Horn durch Hydrothermalsynthese aus α -GeS₂ erhalten werden, das zwei Tage bei einem Druck von 1 kbar bei 840 °C und dann sieben Tage bei 5 kbar und 575 °C umgesetzt wurde.^[8] Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen (ICCD, PDF-2-Datei Nr. 27-0239) wurde festgestellt, daß es sich um eine tetragonale, in der Raumgruppe *I4₁/acd* mit $Z = 32$ kristallisierende Verbindung handelt, die Struktur konnte aber nicht bestimmt werden. Nach 1973 wurde über diese GeS₂-Phase mit unbekannter Struktur nicht mehr berichtet. Obwohl Strukturen anderer Modifikationen beschrieben wurden, gab es keine weiteren Untersuchungen an γ -GeS₂. Disku-

tierte man über GeS₂, so wurde diese Phase dabei entweder nicht erwähnt, oder man nahm an, sie sei mit der von Young et al. beschriebenen Phase identisch. Um Verwechslungen mit dem von Young et al. beschriebenen γ -GeS₂ zu vermeiden, haben wir die von Wang und Horn beschriebene Phase in δ -GeS₂ umbenannt.

Wir haben jetzt eine Niedertemperatursynthese für δ -GeS₂ entwickelt, die über die Polykondensation von [(CH₃)₄N]₄Ge₄S₁₀ **1** unter sauren Bedingungen verläuft. Eine



repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 50 °C synthetisierten Kristalle ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Material weist die Morphologie von nahezu

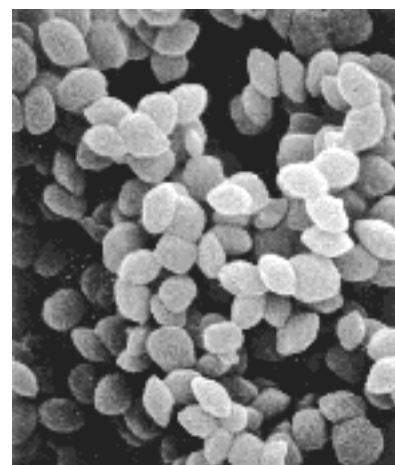


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von kristallinem δ -GeS₂, auf der die weitgehend monodispersen abgerundeten Prismen zu erkennen sind. Durchschnittliche Teilchengröße ca. 200 nm.

monodispersen abgerundeten Prismen auf. Eine Analyse mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ergab die stöchiometrische Zusammensetzung GeS₂. Vergleiche von Raman-Spektren der Vorstufe **1** mit denen des Produktes ergaben, daß im Produkt adamantanartige Cluster vorliegen (Abb. 2). Bemerkenswerterweise sind beide Spektren im Bereich der Gerüstschwingungen (470–140 cm⁻¹) ähnlich, wobei die intensivsten Banden der vollständig symmetrischen Ge-S_t- und Ge-S_b-Streckschwingungen (S_t und S_b = terminales bzw. verbrückendes Schwefelatom) im Produkt um ca. 20 cm⁻¹ blauverschoben sind. Demzufolge sind die Cluster im Produkt intakt und miteinander verknüpft. Ausgesprochen schwache Raman-Banden im Bereich der C-H- und S-H-Schwingungen weisen auf das Vorliegen von Spuren oberflächengebundener organischer Gruppen und Thiolgruppen hin.

[*] Prof. Dr. I. Manners, Prof. Dr. G. A. Ozin, M. J. MacLachlan, Dr. Sr. Petrov
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, M5S 3H6 (Kanada)
E-mail: gozin@alchemy.chem.utoronto.ca
imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

Dr. R. L. Bedard
UOP Research Center
50 East Algonquin, Des Plaines, IL 60017-5017 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) und von UOP (Projekt „Mikroporöse Metallchalkogenide“) gefördert. G.A.O. dankt der Killam Foundation für ein Isaac Walton Killam Research Fellowship (1995–1997). I.M. und M.J.M. danken dem NSERC für ein Steacie Fellowship (1997–1999) bzw. für ein Postdoktorandenstipendium (1995–1999). Wir danken Dr. Neil Coombs für die Hilfe bei der Rasterelektronenmikroskopie.

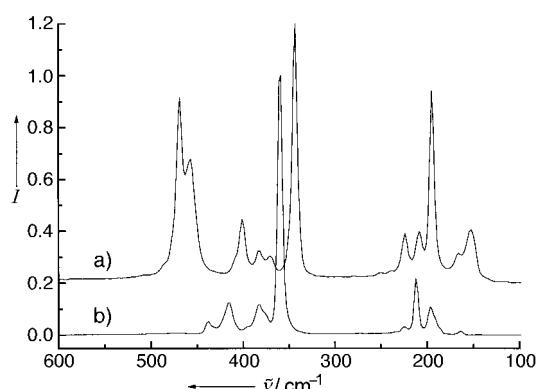


Abb. 2. Raman-Spektren von **1** (a) und kristallinem δ -GeS₂ (b). Im Bereich der Ge-S-Schwingungen sind die Spektren bemerkenswert ähnlich, was das Vorhandensein von [Ge₄S₁₀]-Clustern in δ -GeS₂ bestätigt.

Eine detaillierte Untersuchung der 47 unabhängigen Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigte, daß die Verbindung in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) kristallisiert. Neben den für diese Raumgruppe geltenden Auslöschungsbedingungen wurden weitere spezielle Bedingungen festgestellt: $hkl: l, h+k=2n+1$ und $hkl: l=2n, 2k+l=4n$. Demzufolge sollten sich einige Atome auf speziellen Lagen befinden, die die Wyckoff-Bezeichnungen *e* ($x, 0, \frac{1}{4}$) und *d* ($0, \frac{1}{4}, z$) haben. Unter der Annahme, daß wie in allen anderen GeS₂-Strukturen tetraedrisches GeS₄ die Hauptbaueinheit ist, zogen wir den Schluß, daß sich das Ge- sowie ein S-Atom auf allgemeinen Lagen und zwei S-Atome auf speziellen Lagen befinden müßten.

Ein geeignetes Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung von δ -GeS₂ war die Struktur einer extrem hygroskopischen polymorphen Form von ZnI₂, die eine ähnliche Raumgruppe wie δ -GeS₂ aufweist.^[9, 10] Das Ergebnis der qualitativ hochwertigen Rietveld-Verfeinerung ($R_p=0.084$) von δ -GeS₂ ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Atomkoordinaten sowie die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Darstellungen des adamantanartigen [Ge₄S₁₀]-Clusters und des aus 24 Atomen bestehenden Rings, der aus sechs

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{iso} [\text{\AA}^2]$ in δ -GeS₂.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} \times 10^2$
Ge	0.3745(1)	0.3439(2)	0.0604(1)	2.77
S(1)	0.0	0.25	0.0124(2)	1.23
S(2)	0.2876(5)	0.0	0.25	2.18
S(3)	0.0345(3)	1.0166(3)	0.3760(2)	1.84

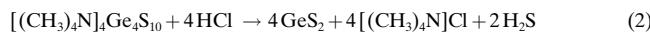
Ge(μ -S)Ge-verbundenen Ge₄S₆S_{4/2}-Clustern gebildet wird, sind in Abbildung 4 a bzw. b wiedergegeben. Die Ge-S-Bindungslängen in dieser Struktur sind mit Werten zwischen 2.194(4) und 2.225(4) Å alle nahezu gleich und stimmen ebenso wie die Bindungswinkel mit den entsprechenden Werten überein, die in anderen auf der Ge₄S₁₀-Baueinheit basierenden Verbindungen vorliegen.^[11–15]

Es gibt eine interessante topologische Beziehung zwischen der γ -GeS₂-Struktur von Young et al. und der der neuen Phase δ -GeS₂. Beide beruhen auf tetraedrischen Baueinheiten: GeS₄ im ersten Fall, Ge₄S₁₀ im zweiten. Zur Veranschaulichung betrachtet man die Strukturen am besten in der Weise, daß man nur die Ge-Atome ansieht und die S-Atome der Übersichtlichkeit halber wegläßt. Ersetzt man das Ge-Atom in γ -GeS₂ durch einen adamantanartigen Ge₄-Cluster und wendet die Symmetriebeziehungen der azentrischen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ von γ -GeS₂ an, so erhält man eines der sich gegenseitig durchdringenden Gerüste von δ -GeS₂ (Abb. 4c, d). Die zweite Gerüsteinheit der δ -Form ist das Enantiomer der ersten; beide Gerüste durchdringen einander und stehen über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung (Abb. 4e, f). Dies wird anhand der tatsächlich vorliegenden zentrischen Raumgruppe der δ -Form ($I4_1/acd$) deutlich. Im wesentlichen ist die neue Struktur eine ausgedehnte Version der früher beschriebenen Cristobalit-ähnlichen Struktur von γ -GeS₂. Es gibt eine interessante Analogie zwischen den Paaren γ -GeS₂/ δ -GeS₂ und Cristobalit/Faujasit in der Siliciumform: Ersetzt man die SiO₄-Tetraeder von Cristobalit durch Si₂₄O₄₈-Sodalithkäfige, so erhält man die Zeolithstruktur.^[16] Durch die Expansion von Ge- auf Ge₄-Baueinheiten entsteht so viel freier Raum, daß ein zweites Gerüst, das Spiegelbild des ersten, darin cokristallisieren kann.

Wir postulieren, daß sich δ -GeS₂ in wässriger, saurer Lösung über eine bimolekulare nucleophile (S_N2-artige) Substitution bildet, bei der protonierte [Ge₄S₁₀]⁴⁺-Cluster eine Kondensations-Polymerisations-Reaktion eingehen [Gl. (1)].



So entsteht durch organisierte Zusammenlagerung von [Ge₄S₁₀]⁴⁺-Clustern unerwartet das kristalline Produkt δ -GeS₂ [Gl. (2)] und nicht etwa ein amorphes Netz mit Querverknüpfungen, das man bei einer zufallsartigen Polymerisation der Cluster erwarten würde.



Bei hohen Temperaturen in situ aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramme deuten darauf hin, daß die δ -GeS₂

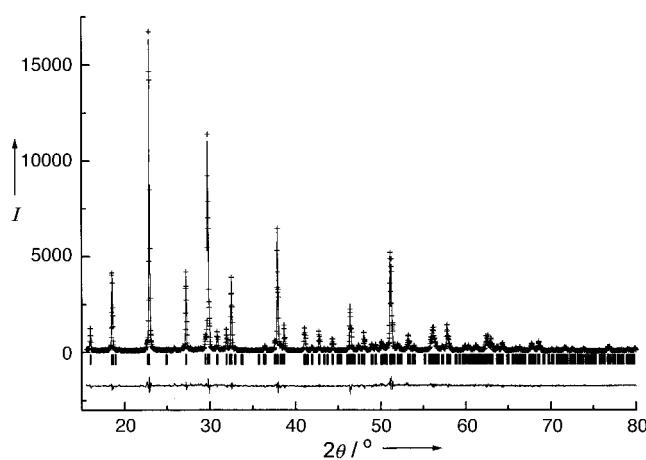


Abb. 3. Gemessene (+) und nach der Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiagramms berechnete Reflexprofile (durchgezogene Linie) von δ -GeS₂ sowie Differenzprofil (durchgezogene Linie unterhalb der Reflexe). I = Intensität in willkürlichen Einheiten.

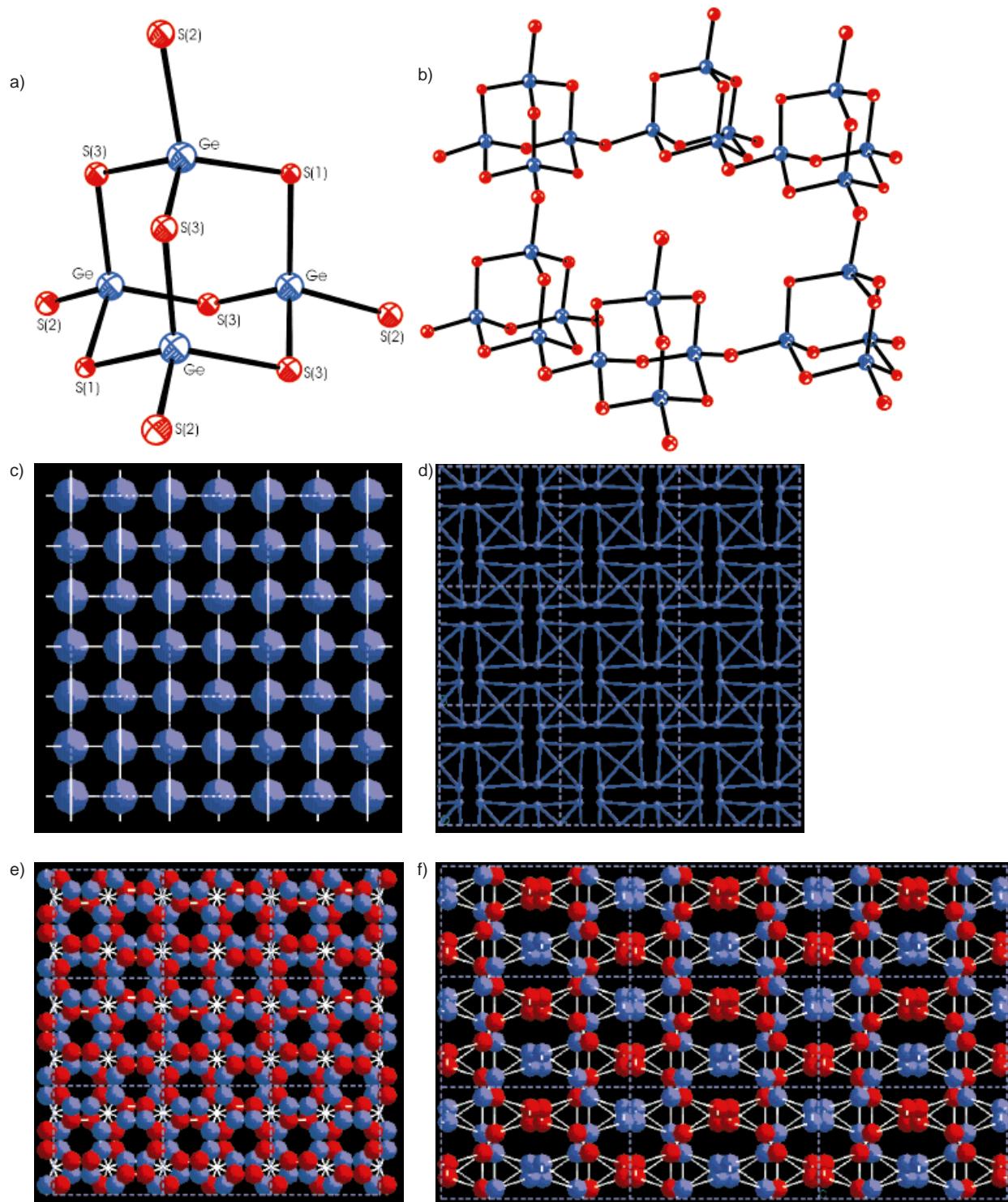


Abb. 4. a) Ansicht des adamantartigen $[Ge_4S_{10}]$ -Clusters in $\delta\text{-GeS}_2$, der als Sekundärbaueinheit fungiert. b) Ansicht des größten, aus 24 Atomen bestehenden $[Ge_{12}S_{12}]$ -Rings in den beiden einander durchdringenden Netzen von $\delta\text{-GeS}_2$, der aus sechs $Ge(\mu\text{-S})Ge$ -verbrückten $[Ge_4S_6S_{42}]$ -Clustern besteht. c) Projektion der Struktur des von Young und Prewitt beschriebenen $\gamma\text{-GeS}_2$ auf die ab -Ebene. d) Projektion der Struktur eines der sich gegenseitig durchdringenden Cristobalit-artigen Netze in $\delta\text{-GeS}_2$ auf die ab -Ebene. e) Projektion der beiden sich gegenseitig durchdringenden Cristobalit-artigen Netze in $\delta\text{-GeS}_2$ auf die ab -Ebene. Die beiden Teilgerüste stehen über ein Symmetriezentrum miteinander in Beziehung, woraus sich einander durchdringende enantiomere Netze ergeben. f) Wie e), nur ist die Projektionsfläche hier die ac -Ebene. (Die S-Atome sind der Übersichtlichkeit halber in c)–f) nicht dargestellt.)

Phase noch bei Temperaturen von über 620°C stabil ist. Das Volumen der Elementarzelle nimmt dabei kontinuierlich bis zum Erreichen dieser Temperatur zu, während die Zellachse c etwas kürzer wird. Differentielle Ausdehnungs/Kontraktions-

Effekte dieser Art sind bei uniaxialen Kristallsystemen wohlbekannt, deren Gitter aus vierfach verknüpften, dreidimensional vernetzten Baueinheiten bestehen.^[17] Der Grund für dieses Phänomen sind thermisch induzierte Änderungen der

Bindungswinkel zwischen den tetraedrischen Baueinheiten, die zu einer Entzerrung des gesamten Gerüsts führen.

Wir haben erstmals eine in wäßriger Lösung unter milden Bedingungen durchführbare Synthese der Hochdruck/Hochtemperatur-Phase δ -GeS₂ vorgestellt. Dieses sehr schonende Sol-Gel-Verfahren bietet einen neuen Zugang zu einem neuartigen binären Metall dichalkogenid vom M^{IV}Y^{VI}₂-Typ, dessen Struktur auf zwei einander durchdringenden ausgedehnnten Cristobalit-Gerüsten beruht. Diese Struktur könnte auch als Modell für andere ausgedehnte XY₂-Phasen dienen. Wir glauben, daß sich mit einem geeigneten Templat oder Solvens die Durchdringung der Gerüste aufheben läßt, so daß man eine neue Gruppe kristalliner Germaniumsulfide mit offenen Gerüststrukturen erhält, die sich für viele Anwendungen in den Materialwissenschaften eignen könnten.

Experimentelles

[(CH₃)₄N]₄Ge₄S₁₀ **1** wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[12] δ-GeS₂ wurde nach zwei verschiedenen Methoden synthetisiert: a) 9.6 mL 0.22 M Salzsäure (2.1 mmol) wurden unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung aus **1** (343 mg, 0.38 mmol) in 8.0 mL Wasser gegeben. Die Lösung trübe sich, wurde viskos, und es wurde H₂S freigesetzt. Nach 24 h bei 50 °C wurde der weiße Niederschlag abzentrifugiert und mit Wasser, THF und Aceton gewaschen. Man erhielt 44 mg (22%) des Produkts. b) In einem teflonbeschichteten Gefäß wurden **1** (579 mg, 0.638 mmol), H₂O (1 mL) sowie 0.25 M Salzsäure (10 mL, 2.5 mmol) gegeben, wobei eine weiße, trübe Mischung entstand. Das Gefäß wurde in einen Stahlautoklaven zur Hydrothermalsynthese eingesetzt und 24 h auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der weiße Niederschlag mit einem Büchner-Trichter abgetrennt und mit Wasser, THF und Aceton gewaschen. Man erhielt 157 mg (44%) δ-GeS₂. Mit Röntgenpulverdiffraktometrie wurde nachgewiesen, daß die nach beiden Synthesevarianten erhaltenen Proben kristallin waren.

Die röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen von δ-GeS₂ wurden an einem Siemens-D5000-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-θ/2θ-Geometrie ausgeführt. Die verwendete CuK_α-Strahlung ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) wurde an einer intensitätsstarken Kupferröhre erzeugt, und der Sekundärstrahl wurde an einem Kevex-Feststoffdetektor monochromatisiert. Das Beugungsmuster wurde zunächst mit dem Programm ITO^[18] indiziert, und man erhielt eine tetragonale Elementarzelle mit innenzentriertem Gitter. Die anschließenden Gitterverfeinerungen wurden mit dem Appleman-Evans-Programm^[19] unter Verwendung der ersten 51 gemessenen Reflexe (34 unabhängige) im Meßbereich $14^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ durchgeführt. Die Verfeinerung [$M_{20} = 23.3$, $F_{30} = 27.5$ (0.012, 89)] ergab die Raumgruppe I4₁/acd (Nr. 142). Diese Zuordnung basiert sowohl auf allgemeinen als auch auf speziellen Bedingungen für systematisch abwesende/ausgelöschte Reflexe, wie bereits besprochen wurde. Mehrere ähnliche Raumgruppen wurden wegen möglicherweise vorhandener Unter- oder Übergitter ebenfalls ausprobiert, Verfeinerungen in diesen Raumgruppen waren aber nicht erfolgreich. Abschließend wurden die Atomparameter mit dem Programm GSAS-6.0 (PC-Version)^[20] verfeinert und das Strukturmodell dann beurteilt. Es wurden folgende kristallographische Daten erhalten: I4₁/acd, $a = 11.0650(1)$, $c = 18.7178(2) \text{ \AA}$, $V = 2291.71 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.17 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 32$, $R_{wp} = 0.1159$, $R_p = 0.0842$, $R_{Bragg} = 0.0927$, $\chi^2 = 4.351$, Meßbereich $12^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, 3400 Meßpunkte, 372 gemessene Reflexe, 34 verfeinerte Parameter. Die Reflexprofile wurden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion^[21] angepaßt, und es wurde eine Finger-Cox-Jephcoat-Asymmetriekorrektur verwendet.^[22]

Raman-Spektren wurden an einem Bomems-MB-157-FT-Spektrometer mit einem InGaAs-NIR-Laser (100 mW) aufgenommen. Das Spektrometer wurde im 180°-Rückstreumodus verwendet, und die Proben befanden sich in verschlossenen Glaskapillaren. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen, und zum Erreichen eines sehr guten Signal-Rausch-Verhältnisses wurden ca. 100 Scans aufgenommen.

Stichwörter: Cluster • Festkörperstrukturen • Germanium • Schwefel • Sol-Gel-Verfahren

- [1] a) M. Saji, H. Kubo, *Nagoya Kogyo Daigaku Gakuhō* **1981**, 32, 213; b) Z. G. Ivanova, *Thin Solid Films* **1995**, 256, 257; c) A. A. Lavrentyev, A. N. Gusatinskii, I. Y. Nikiforov, N. Y. Safontseva, *Physica B* **1995**, 209, 344; d) D. R. Simons, A. J. Faber, H. Dewaal, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 185, 283; e) D. Marchese, G. Kakarantzas, A. Jha, B. N. Samson, J. Wang, *J. Mod. Optics* **1996**, 43, 963.
- [2] P. P. Pogoretskii, E. N. Sal'kova, M. S. Soskin, D. I. Blestkan, I. F. Kopinets (Institut für Physik, Akademie der Wissenschaften, Ukrainerische S.S.R.), SU-B 453976, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, 85, 134491z].
- [3] M. Haase, H. Bechtel, W. Czarnojan, D. Waedow (Philips Electronics N.V.), EP-B 714966, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 99556v].
- [4] S. Kondo, K. Takada (Matsushita Electric Ind. Co. Ltd.), JP-B 05205741, **1993** [*Chem. Abstr.* **1994**, 120, 34524k].
- [5] a) G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1188; b) G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 2060; c) D. I. Blestkan, I. M. Mitrovtsev, V. A. Stefanovich, M. V. Potorii, Yu. V. Voroshilov, V. Yu. Slivka, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1987**, 32, 224.
- [6] C. T. Prewitt, H. S. Young, *Science* **1965**, 149, 535.
- [7] W. Viaene, G. H. Moh, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **1973**, 119, 113.
- [8] N. Wang, E. Horn, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1973**, 413.
- [9] P. P. H. Fourcroy, D. Carré, J. Rivet, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 3160.
- [10] Andere Strukturen mit ähnlichen Gerüsten sind bekannt. So kann man etwa aus den Elementen die Zintl-Phase Na₂SnAs₂ herstellen, die isostrukturell und isoelektronisch mit δ-GeS₂ ist: M. A. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 452.
- [11] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807.
- [12] C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, Sr. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1995**, 129, 283.
- [13] C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 807.
- [14] T. Kemin, A. Darovsky, J. B. Parise, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7039.
- [15] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 448.
- [16] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, Toronto, **1992**.
- [17] D. Taylor, *Br. Ceram. Trans. J.* **1992**, 9, 217.
- [18] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [19] D. E. Appleman, H. T. Evans, Jr., Job 9214, U.S. Geol. Surv. **1973** NTIS, Doc. PB2-16188. – Überarbeitete PC-Version von P. H. Benoit, **1987**.
- [20] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [21] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [22] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.

Eingegangen am 22. Januar 1998 [Z11391]