

## Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Synthetischer Argyrodit

Von

Günther Eulenberger

Institut für Chemie, Universität Hohenheim, Stuttgart,  
Bundesrepublik Deutschland

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Dezember 1976)

*The Crystal Structure of the Low Temperature Form of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$   
(Synthetic Argyrodite)*

The low temperature form of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (synthetic argyrodite) is orthorhombic, space group  $\text{Pna}2_1$ , with  $a = 15.149$  (1),  $b = 7.476$  (2),  $c = 10.589$  (1), and  $Z = 4$ . The crystal structure has been determined from 2-circle diffractometer data by means of direct methods and refined to  $R = 0.081$  for 3431 intensities. The structure consists of slightly distorted isolated  $\text{GeS}_4$  tetrahedra (mean Ge—S bond length 2.212 Å) and two further sulphur atoms without bonds to the germanium atoms. The  $\text{GeS}_4$  tetrahedra and the S atoms are connected by the Ag atoms to form a three-dimensional framework. Three types of Ag coordination by S atoms are encountered. Three Ag positions have a strongly distorted tetrahedral environment, four Ag positions an approximately planar threefold coordination, while one Ag atom is almost linearly coordinated by two S atoms. The Ag—S distances are 2.56–2.94 Å, 2.49–2.76 Å, and 2.42–2.44 Å, resp. All Ag atoms have at least one near Ag neighbour between 2.93 and 3.11 Å.

Eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ist seit längerer Zeit als Mineral unter der Bezeichnung Argyrodit bekannt. Hiller<sup>1</sup> gab für Argyrodit eine orthorhombische Elementarzelle mit  $a = 14,93$ ,  $b = 12,22$  und  $c = 6,81$  Å an, während unabhängig davon Palache, Berman und Frondel<sup>2</sup> eine innenzentrierte kubische Zelle mit  $a = 21,11$  Å bestimmten. Über die Synthese einer Serie von Verbindungen des Typs  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  mit  $M = \text{Si, Ge, Sn}$  und  $X = \text{S, Se}$  berichteten Hahn, Sechser und Schulze<sup>3</sup>, die dem synthetischen  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ebenfalls eine

kubische Elementarzelle mit  $a = 21,19 \text{ \AA}$  und  $Z = 32$  zugeschrieben. Diese Serie wurde von *Gorochov* und *Flahaut*<sup>4</sup> durch die Telluride  $\text{Ag}_8\text{MTe}_6$  mit  $M = \text{Si}$  und  $\text{Ge}$  erweitert. Auf differentialthermoanalytischem und pulverröntgenographischem Wege wurde die Polymorphie dieser Serie eingehend untersucht<sup>5</sup>. Dabei wurden 7 verschiedene Strukturtypen aufgefunden, von welchen 6 als Überstrukturen des kubisch-flächenzentrierten  $\gamma$ -Typs mit  $a \approx 11 \text{ \AA}$ , der bei allen Verbindungen des Typs  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  als Hochtemperaturform auftritt, angesehen wurden. Jede dieser Verbindungen zeigt eine oder zwei polymorphe Umwandlungen, welche rasch und reversibel verlaufen. Die Tieftemperaturformen von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  werden dem  $\alpha''$ -Typ zugeordnet. Die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungen wurden von *Pistorius* und *Gorochov*<sup>6</sup> untersucht.

Die in der Literatur für  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  angegebenen Elementarzellen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden; es kann jedoch über die pseudokubische Gittermetrik der tatsächlich vorhandenen orthorhombischen Zelle ein Zusammenhang mit der bisher angenommenen kubischen Zelle hergestellt werden. Da bisher keine Untersuchungen an Einkristallen von natürlichem Argyrodit durchgeführt werden konnten, ist die Identität des in dieser Arbeit untersuchten  $\alpha''$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  mit dem Mineral nicht völlig gesichert, jedoch als äußerst wahrscheinlich zu betrachten. Da zu Beginn der Arbeiten keine Angaben über Strukturen von Verbindungen des Typs  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  vorlagen, diese aber sowohl wegen der ungewöhnlichen Stöchiometrie als auch der ausgeprägten Polymorphie von großem Interesse sind, wurde im Rahmen systematischer Untersuchungen an Thiogermanaten eine Röntgenstrukturanalyse von  $\alpha''$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Verbindung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  wurde ein stöchiometrisches Gemenge von elementarem Silber, Germanium und Schwefel unter Vak. in einer zugeschmolzenen Quarzglasampulle langsam innerhalb von 5 Tagen bis auf  $860^\circ\text{C}$  erhitzt, 6 Tage bei dieser Temperatur gehalten und in 2 Tagen auf Raumtemp. abgekühlt. Aus dem kristallinen, metallglänzend dunkelgrauen Reaktionsprodukt konnte ein lattenförmiger Einkristall mit den Dimensionen  $0,24 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}$  isoliert werden. Aus Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter) ergab sich eine orthorhombische Elementarzelle. Die systematischen Auslöschungen (Reflexe  $0kl$  nur mit  $k + l = 2n$ , Reflexe  $h0l$  nur mit  $h = 2n$  vorhanden) waren mit den Raumgruppen  $\text{Pnam}$  und  $\text{Pna}2_1$  vereinbar. Der Einkristall wurde auf einem automatischen Zweikreis-Einkristalldiffraktometer (STADI-2) mit der  $b$ -Achse (Längsachse des Kristalls) als Drehachse montiert. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  wurden durch Bestimmung der Lage des Reflexmaximums durch  $\omega$ -Abtastung von 24 Reflexen  $h0l$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ver-

feinert. Zur Verfeinerung der  $b$ -Konstante wurden die  $\mu$ -Winkel mehrerer Reflexe  $0k0$  genau ermittelt (Tab. 1). Die Intensitätsmessung wurde mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, Szintillationszählrohr) in  $\omega$ -Abtastung mit  $\Delta\omega [^\circ] = 1,0 + 0,5 \sin \mu/\tan \theta$  durchgeführt; die Meßzeit pro Meßschritt ( $0,01^\circ$ ) betrug 0,5 Sek. Auf diese Weise wurden 7164 Reflexe der 0. bis 12. Schichtlinie vermessen und wie üblich der Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. Eine Absorptionskor-

Tabelle 1. *Kristallographische Daten für  $\alpha'$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$* 

Orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  (Nr. 33)  
 $a = 15,149$  (1),  $b = 7,476$  (2),  $c = 10,589$  (1) Å  
 $V = 1199,2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$   
 $D_m = 6,21$  g cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 6,25$  g cm<sup>-3</sup>  
 $\mu$  ( $\text{MoK}\alpha$ ) =  $160,1$  cm<sup>-1</sup>

rektur wurde mit Hilfe der *Gauß*schen Integrationsmethode berechnet, wobei die Kristallform durch 8 Ebenen in guter Näherung erfaßt werden konnte ( $\mu = 160,1$  cm<sup>-1</sup>); die Werte der Transmissionsfaktoren lagen zwischen 0,28 und 0,55. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe (jedoch nicht über *Friedelsche* Paare) und Anwendung des Kriteriums  $I_0 \geq 3\sigma(I)$  zur Definition beobachteter Reflexe verblieben 3471 symmetrieunabhängige beobachtete Reflexe. Die  $\sigma(I)$ -Werte wurden aus der Zählstatistik bestimmt.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die  $|F_0|$ -Werte wurden nach einer modifizierten *K*-Kurvenmethode normalisiert<sup>7</sup>. Die Statistik der normalisierten Strukturformfaktoren sprach für die Abwesenheit eines Symmetriezentrums und damit für das Vorliegen der Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ .

Die Lösung der Struktur wurde durch ein „multisolution“-Verfahren erreicht, welches in wesentlichen Zügen dem „MULTAN“-Prozeß von *Germain, Main* und *Woolfson*<sup>8</sup> entspricht („General Direct Methods“ des Programmsystems SHEL-X<sup>9</sup>). Unter Benutzung von 348 Reflexen mit  $|E| \geq 1,55$  und 3473  $\Sigma_2$ -Beziehungen wurde zunächst eine „convergence list“ erstellt. Unter den Reflexen mit den höchsten  $|E|$ - und  $\alpha$ -Werten wurden drei geeignete Reflexe zur Festlegung des Ursprungs, ein Reflex zur Fixierung des Enantiomorphs sowie drei weitere als „multisolution“-Reflexe ausgewählt, wobei sich folgender Startsatz ergab:  $\varphi_{1841} = 0$ ,  $\varphi_{817}$ ,  $\varphi_{593} = 45, 315^\circ$  (Ursprungsdefinition),  $\varphi_{424} = 45, 135^\circ$  (Enantiomorph) sowie  $\varphi_{048}$ ,  $\varphi_{213} = 45, 135, 225$  und  $315^\circ$  und  $\varphi_{1240} = 0, 180^\circ$  („multisolution“-Reflexe). Unter Anwendung der gewichteten Tangensformel wurden 256 phasiierte *E*-Sätze entwickelt. Zur Auswahl der „besten“ Lösungen durch Prüfung der inneren Konsistenz wurde die Gütezfiffer  $R_\alpha = [(\sum_h A_h \alpha_h)^2 / \sum_h A_h^2] \sum_h \alpha_h^2$  berechnet, wobei die Summation über alle  $|E| < 0,2$  und  $|E| > 1,5$  erfolgte;  $\alpha$  und  $A$  (geschätzte  $\alpha$ -Werte) sind entsprechend *Germain, Main & Woolfson*<sup>10</sup> definiert. Ein Ähnlichkeitstest<sup>9</sup> ermöglichte die Eliminierung von *E*-Sätzen, welche ähnliche *E*-Syn-

thesen wie diejenigen von  $E$ -Sätzen mit kleinerem  $R_a$ -Wert ergaben, wodurch insgesamt fünf  $E$ -Synthesen resultierten. Da die  $E$ -Synthese mit dem kleinsten  $R_a$ -Wert auch durch eine große Zahl äquivalenter  $E$ -Synthesen ausgezeichnet war, wurde die Liste der 25 stärksten Maxima dieser  $E$ -Synthese den weiteren Bemühungen zugrunde gelegt. Durch Berechnung der Abstände dieser Maxima voneinander und Vergleich mit den zwischen den Atomarten Ge, Ag und S möglichen interatomaren Abständen konnten die falschen Maxima identifiziert werden und die 13 restlichen den Atomsorten Ge, Ag und S zugeordnet werden. Die Reihenfolge der Maxima der  $E$ -Synthese entsprach dabei nicht derjenigen der Ordnungszahlen der zugeordneten Atome, vielmehr stand die Ge-Position an erster Stelle, die Ag- und die S-Positionen folgten abwechselnd mit einer Anhäufung der Ag-Positionen zum Ende der Liste hin. Das auf diese Weise erhaltene Strukturmodell wurde mit isotropen Temperaturfaktoren und Einheitsgewichten durch 3 Zyklen einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis  $R = 0,20$  verbessert. Einer Differenz-Fouriersynthese auf der Grundlage der verfeinerten Parameter konnten die noch fehlenden Positionen S (5) und S (6) entnommen werden; das vervollständigte Modell wurde unter den genannten Bedingungen in 5 Zyklen bis  $R = 0,16$  verfeinert. Anschließend erbrachten 6 Zyklen der „kleinste Quadrate“-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren und Gewichten  $w = k [\sigma^2(F) + 0,005 |F|^2]$  einen  $R$ -Wert von 0,100, weitere 3 Zyklen unter Variation der relativen Skalierungsfaktoren der einzelnen Schichten führten auf  $R = 0,082$  (im letzten Zyklus  $k = 0,49$ ). Zur Verfeinerung wurden 3431 beobachtete Intensitäten eingesetzt und die Funktion  $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert. Die Atomformfaktoren wurden analytisch dargestellt als  $f(\sin \theta/\lambda) = \sum_{i=1}^{i=4} a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta/\lambda) + c$ , wobei

im Falle von Ag und Ge die Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  von Doyle und Turner<sup>11</sup>, im Falle von S diejenigen von Cromer und Mann<sup>12</sup> benutzt wurden. Die Korrekturen für anomale Dispersion sowie die linearen Absorptionskoeffizienten wurden den International Tables for X-ray Crystallography<sup>13</sup> entnommen. Die Rechnungen wurden an der ICL 1904 A-Anlage des Rechenzentrums der Universität Hohenheim unter Benutzung des Programmsystems SHEL-X<sup>9</sup> sowie von Hilfsprogrammen des Autors durchgeführt\*.

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In Abb. 1 und 2 sind Projektionen der Kristallstruktur auf die (010)- bzw. (001)-Ebene dargestellt. Die Struktur von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ist durch das Auftreten isolierter  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder sowie von S-Atomen, welche keine Bindungen zu den Ge-Atomen ausbilden, gekennzeichnet. Die anionischen Bestandteile  $\text{GeS}_4$  und S werden durch die Ag-Atome zu einem dreidimensionalen Gerüst zusammengefaßt. Einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau mit isolierten  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern, zusätzlichen S-Atomen

\* Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann beim Autor angefordert werden.

und La bzw. Cd an Stelle von Ag zeigen die Thiogermanate  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ <sup>14</sup> und  $\text{La}_2\text{GeS}_5$ <sup>15</sup>.

Die orthorhombische Elementarzelle von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  weist pseudokubische Metrik auf; die Gittertranslationen der zugeordneten kubischen Elementarzelle  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  resultieren aus jenen der orthorhombischen Zelle durch die Transformationen  $\vec{a}_1 \approx \vec{c}$ ,  $\vec{a}_2 \approx \vec{a}/2 + \vec{b}$ ,  $\vec{a}_3 \approx \vec{a}/2 - \vec{b}$ . Das Ge—S-Teilgitter von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  kann als eine ortho-

Tabelle 2. *Atomparameter* ( $\times 10^4$ ) *und Temperaturfaktoren* ( $\times 10^4$ ) von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ag (1)	1270 (1)	2231 (4)	3766 (2)	328 (9)	781 (15)	233 (8)	1 (9)	—3 (7)	91 (10)
Ag (2)	622 (2)	2257 (2)	8373 (2)	562 (11)	335 (8)	261 (8)	20 (6)	—26 (3)	28 (8)
Ag (3)	4323 (2)	617 (3)	190 (3)	629 (13)	341 (8)	323 (9)	111 (7)	—138 (9)	—90 (9)
Ag (4)	2763 (1)	5000 (3)	822 (3)	391 (10)	394 (9)	580 (14)	252 (9)	—184 (10)	—146 (8)
Ag (5)	4187 (1)	908 (3)	6964 (3)	580 (12)	457 (10)	324 (9)	—253 (8)	—21 (9)	36 (9)
Ag (6)	2727 (1)	3842 (3)	6874 (3)	400 (9)	388 (8)	349 (9)	—68 (7)	—50 (8)	30 (8)
Ag (7)	169 (2)	104 (3)	6025 (3)	487 (11)	393 (9)	523 (13)	228 (9)	—251 (11)	—166 (8)
Ag (8)	2588 (1)	1277 (4)	9059 (4)	330 (9)	770 (18)	786 (20)	289 (16)	11 (11)	—256 (10)
Ge	3757 (1)	2285 (2)	3520	113 (6)	112 (5)	91 (6)	2 (5)	9 (6)	8 (5)
S (1)	1225 (3)	4900 (5)	9750 (4)	163 (15)	132 (14)	157 (16)	28 (13)	—29 (15)	—15 (13)
S (2)	—46 (3)	2700 (5)	2320 (4)	150 (16)	162 (15)	140 (16)	9 (13)	11 (13)	—16 (13)
S (3)	3726 (3)	4684 (5)	4766 (4)	226 (17)	104 (12)	127 (15)	—22 (11)	—1 (15)	26 (13)
S (4)	2582 (3)	2335 (6)	2300 (4)	162 (17)	214 (17)	137 (16)	15 (14)	—25 (13)	—10 (14)
S (5)	3864 (3)	3131 (5)	8655 (4)	178 (17)	171 (14)	153 (17)	—34 (13)	43 (13)	—5 (12)
S (6)	1224 (3)	2668 (6)	6115 (5)	225 (18)	205 (15)	206 (17)	—16 (15)	31 (18)	—21 (15)

rhombsche Deformation eines kubischen Ge—S-Grundgitters mit der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschrieben werden, welches aus dem  $\text{GeS}_4$ -Teilgitter einer hypothetischen Spinellstruktur  $X_2\text{GeS}_4$  hergeleitet werden kann. Die Atome X in den oktaedrischen Lücken dieser Struktur spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle. Die Zentren der  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder besetzen die Punktlage 8 (a) der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  mit 0,0,0, 1/4,1/4,1/4 (F. C.). Der Übergang zur Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  läßt sich durch Ersatz der Hälfte der  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder durch S-Atome in den Tetraederzentren, d. h. der Punktlage 4 (a) 0,0,0 (F. C.) der letzteren Raumgruppe sowie Einbau eines weiteren S-Atoms in 4 (d) 3/4, 3/4, 3/4 erreichen. Die Positionen der Atome S (1), S (2), S (3) und S (4), welche die Eckpunkte der  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder definieren, entsprechen somit einer deformierten kubisch-dichtesten Packung, aus der jedes zweite S-Atom entfernt ist. In der Umgebung

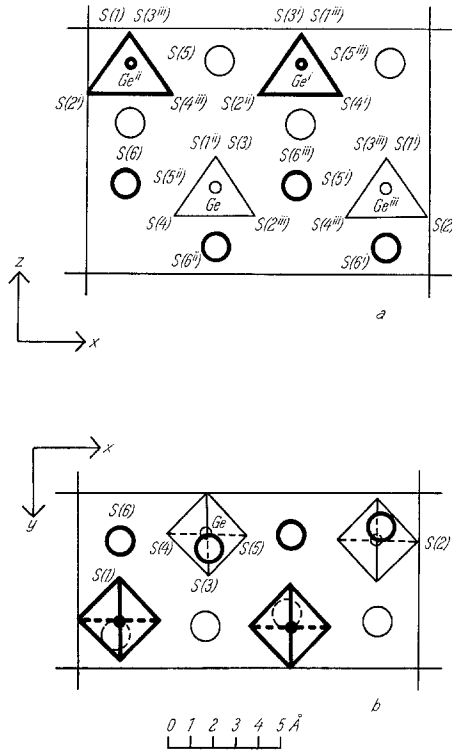


Abb. 1. a) Projektion des Ge—S-Teilgitters von  $Ag_8GeS_6$  parallel zur  $b$ -Achse. Die Atome S (1), S (2), S (3) und S (4) befinden sich an den Eckpunkten der eingezeichneten  $GeS_4$ -Tetraeder. b) Projektion des Ge—S-Teilgitters von  $Ag_8GeS_6$  parallel zur  $c$ -Achse

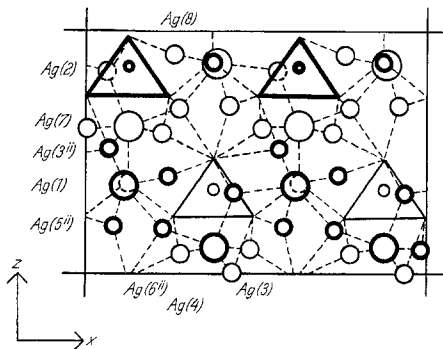


Abb. 2. Projektion der vollständigen Struktur von  $Ag_8GeS_6$  parallel zur  $b$ -Achse

dieser S-Atome befinden sich somit 6 weitere der gleichen Gruppe in Abständen von 3,577 bis 4,050 Å. Die Position S (6) entwickelt sich aus 4 (a) 0,0,0 (F. C.) des Ge—S-Grundgitters und ist angenähert tetraedrisch von 4  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern umgeben. S (5) entspricht 4 (d)  $3/4, 3/4, 3/4$  und ist angenähert oktaedrisch von 6  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern umgeben. Die Abstände der S (5) bzw. S (6) nächstliegenden S-Atome betragen 4,091 bzw. 4,099 Å.

Im kubischen  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$  <sup>16</sup> (Raumgruppe  $\bar{F}43m$ ) liegt ein analoges Teilgitter aus  $\text{GeTe}_4$ -Tetraedern und Te-Atomen unverzerrt vor, wobei allerdings bei Te (2), welchem im  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  die Position S (5) entspricht, eine statistische Verteilung über eine in der Nähe von 4 (d)  $3/4, 3/4, 3/4$  gelegene allgemeine Punktlage auftritt. Die Ag-Atome verteilen sich statistisch über 6 verschiedene Positionen. Nach *Gorochov* <sup>5</sup> existiert eine isotype kubische  $\gamma$ -Form von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , welche sich bei 223 °C rasch und reversibel in die  $\alpha$ -Form umwandelt. Es ist anzunehmen, daß auch beim Sulfid in der  $\gamma$ -Form eine statistische Verteilung der Ag-Atome vorliegt. Bei Umwandlung in die Tieftemperaturform erfolgt Ausbildung einer Fernordnung der Ag-Atome unter Symmetrieverlust und Deformation des stabilen Germanium—Chalkogen-Teilgitters.

Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt. In den  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern beträgt der mittlere Ge—S-Abstand 2,212 Å. Dieser Wert stimmt gut mit den bei anderen Strukturen mit isolierten  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern bestimmten überein: 2,20 Å im  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  <sup>17</sup>,  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$  <sup>18</sup>,  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  <sup>14</sup> und  $\text{La}_2\text{GeS}_5$  <sup>15</sup>, 2,21 im  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  <sup>19</sup>, 2,216 Å im  $\text{Tl}_4\text{GeS}_4$  <sup>20</sup> sowie 2,222 Å im  $\text{Fe}_2\text{GeS}_4$  <sup>21</sup>. Die nach *Schomaker* und *Stevenson* korrigierte Summe der Tetraeder-Kovalenzradien <sup>22</sup> beträgt 2,20 Å. Die  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder weisen sowohl hinsichtlich der Abweichungen der Ge—S-Abstände vom Mittelwert als auch der S—Ge—S-Bindungswinkel vom Tetraeder-Idealwert einen nur geringfügigen Deformationsgrad auf.

Die  $\text{AgS}_n$ -Koordinationspolyeder können auf drei Grundtypen aufgeteilt werden (Tab. 3, Abb. 3). Bei Ag (1), Ag (4), Ag (5) und Ag (7) besteht eine deformiert trigonal-planare Koordination mit Ag—S-Abständen zwischen 2,491 und 2,755 Å, je ein weiteres S-Atom befindet sich ungefähr senkrecht zur Koordinationsebene im Abstand von 3,074 bis 3,386 Å. Eine in grober Näherung tetraedrische Koordination besteht bei Ag (2), Ag (3) und Ag (6), wobei die Ag—S-Abstände zwischen 2,551 und 2,944 Å variieren. Die Bindungswinkel S—Ge—S der beiden S-Atome mit den jeweils kürzesten Abständen sind stark aufgeweitet, wobei mit zunehmender Aufweitung die beider weiter entfernten S-Atome vom Ag-Atom abrücken, so daß ein Übergang zur linearen Zweierkoordination bemerkbar wird. Dies tritt be-

Tabelle 3. *Interatomare Abstände ( $\leq 3,5 \text{ \AA}$ ) und Bindungswinkel im  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6^{\text{a}}$*

$\text{GeS}_4$ -Tetraeder

Ge—S (1 <sup>ii</sup> )	2,208 (4) $\text{\AA}$	S (1 <sup>ii</sup> )—Ge—S (2 <sup>iii</sup> )	109,4 (2) $^\circ$
Ge—S (2 <sup>iii</sup> )	2,214	S (1 <sup>ii</sup> )—Ge—S (3)	107,5
Ge—S (3)	2,227	S (1 <sup>ii</sup> )—Ge—S (4)	111,7
Ge—S (4)	2,200	S (2 <sup>iii</sup> )—Ge—S (3)	110,7
		S (2 <sup>iii</sup> )—Ge—S (4)	109,0
S (1 <sup>ii</sup> )—S (2 <sup>iii</sup> )	3,609 (6) $\text{\AA}$	S (3)—Ge—S (4)	108,5
S (1 <sup>ii</sup> )—S (3)	3,577		
S (1 <sup>ii</sup> )—S (4)	3,647		
S (2 <sup>iii</sup> )—S (3)	3,653		
S (2 <sup>iii</sup> )—S (4)	3,593		
S (3)—S (4)	3,592		

Koordination von Ag (1)

Ag (1)—S (2)	2,538 (5) $\text{\AA}$	S (2)—Ag (1)—S (4)	104,1 (2) $^\circ$
Ag (1)—S (4)	2,523	S (2)—Ag (1)—S (6)	123,9
Ag (1)—S (6)	2,510	S (4)—Ag (1)—S (6)	129,0
Ag (1)—S (5 <sup>ii</sup> )	3,074	S (2)—Ag (1)—S (5 <sup>ii</sup> )	93,6
		S (4)—Ag (1)—S (5)	93,4
Ag (1)—Ag (3 <sup>ii</sup> )	3,080 (4) $\text{\AA}$	S (5)—Ag (1)—S (6)	99,6
Ag (1)—Ag (4 <sup>ii</sup> )	3,109		
Ag (1)—Ag (7)	3,322		
Ag (1)—Ag (5 <sup>ii</sup> )	3,417		

Koordination von Ag (2)

Ag (2)—S (6)	2,577 (5) $\text{\AA}$	S (6)—Ag (2)—S (3 <sup>ii</sup> )	118,5 (2) $^\circ$
Ag (2)—S (3 <sup>ii</sup> )	2,618	S (6)—Ag (2)—S (1)	107,6
Ag (2)—S (1)	2,620	S (6)—Ag (2)—S (5 <sup>iii</sup> )	117,7
Ag (2)—S (5 <sup>iii</sup> )	2,696	S (3 <sup>ii</sup> )—Ag (2)—S (1)	96,3
		S (3 <sup>ii</sup> )—Ag (2)—S (5 <sup>iii</sup> )	103,4
Ag (2)—Ag (5 <sup>iii</sup> )	2,973 (4) $\text{\AA}$	S (1)—Ag (2)—S (5 <sup>iii</sup> )	111,3
Ag (2)—Ag (7)	3,040		
Ag (2)—Ag (8)	3,152		
Ag (2)—Ag (3 <sup>iii</sup> )	3,179		

Koordination von Ag (3)

Ag (3)—S (6 <sup>ii</sup> )	2,551 (5) $\text{\AA}$	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (3)—S (5)	141,6 (2) $^\circ$
Ag (3)—S (5)	2,580	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (3)—S (2 <sup>iii</sup> )	101,1
Ag (3)—S (2 <sup>iii</sup> )	2,754	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (3)—S (1 <sup>iii</sup> )	105,4
Ag (3)—S (1 <sup>iii</sup> )	2,944	S (5)—Ag (3)—S (2 <sup>iii</sup> )	106,1
		S (5)—Ag (3)—S (1 <sup>iii</sup> )	105,1
Ag (3)—Ag (8)	2,929 (4) $\text{\AA}$	S (2 <sup>iii</sup> )—Ag (3)—S (1 <sup>iii</sup> )	81,4
Ag (3)—Ag (1 <sup>ii</sup> )	3,080		
Ag (3)—Ag (5 <sup>i</sup> )	3,151		
Ag (3)—Ag (2 <sup>iii</sup> )	3,179		

Koordination von Ag (4)

Ag (4)—S (6 <sup>ii</sup> )	2,536 (5) $\text{\AA}$	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (4)—S (4)	127,2 (2) $^\circ$
Ag (4)—S (4)	2,548	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (4)—S (1)	128,3
Ag (4)—S (1)	2,593	S (4)—Ag (4)—S (1)	98,6
Ag (4)—S (5)	3,163	S (6 <sup>ii</sup> )—Ag (4)—S (5)	96,7
		S (4)—Ag (4)—S (5)	99,0
Ag (4)—Ag (1 <sup>ii</sup> )	3,109 (4) $\text{\AA}$	S (1)—Ag (4)—S (5)	98,3
Ag (4)—Ag (7 <sup>ii</sup> )	3,142		
Ag (4)—Ag (6 <sup>ii</sup> )	3,159		
Ag (4)—Ag (5 <sup>i</sup> )	3,262		



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Koordination von Ag (5)			
Ag (5)—S (5)	2,491 (5) Å	S (5) —Ag (5)—S (1 <sup>ii</sup> )	144,4 (2)°
Ag (5)—S (1 <sup>ii</sup> )	2,540	S (5) —Ag (5)—S (2 <sup>ii</sup> )	125,1
Ag (5)—S (2 <sup>ii</sup> )	2,755	S (1 <sup>ii</sup> )—Ag (5)—S (2 <sup>ii</sup> )	89,1
Ag (5)—S (6 <sup>iii</sup> )	3,386	S (5) —Ag (5)—S (6 <sup>iii</sup> )	99,0
		S (1 <sup>ii</sup> )—Ag (5)—S (6 <sup>iii</sup> )	94,1
Ag (5)—Ag (2 <sup>ii</sup> )	2,973 (4) Å	S (2 <sup>ii</sup> )—Ag (5)—S (6 <sup>iii</sup> )	83,1
Ag (5)—Ag (6)	3,117		
Ag (5)—Ag (3 <sup>i</sup> )	3,151		
Ag (5)—Ag (4 <sup>ii</sup> )	3,262		
Ag (5)—Ag (8)	3,295		
Ag (5)—Ag (1 <sup>i</sup> )	3,417		
Ag (5)—Ag (3)	3,429		
Ag (5)—Ag (7 <sup>iii</sup> )	3,477		
Koordination von Ag (6)			
Ag (6)—S (6)	2,560 (5) Å	S (6) —Ag (6)—S (5)	137,2 (2)°
Ag (6)—S (5)	2,629	S (6) —Ag (6)—S (4 <sup>ii</sup> )	103,4
Ag (6)—S (4 <sup>ii</sup> )	2,696	S (6) —Ag (6)—S (3)	109,0
Ag (6)—S (3)	2,746	S (5) —Ag (6)—S (4 <sup>ii</sup> )	100,4
		S (5) —Ag (6)—S (3)	105,7
Ag (6)—Ag (8)	3,034 (4) Å	S (4 <sup>ii</sup> )—Ag (6)—S (3)	91,0
Ag (6)—Ag (5)	3,117		
Ag (6)—Ag (4 <sup>ii</sup> )	3,159		
Koordination von Ag (7)			
Ag (7)—S (6)	2,498 (5) Å	S (6) —Ag (7)—S (2 <sup>i</sup> )	131,8 (2)°
Ag (7)—S (2 <sup>i</sup> )	2,512	S (6) —Ag (7)—S (3 <sup>iii</sup> )	121,2
Ag (7)—S (3 <sup>iii</sup> )	2,565	S (2 <sup>i</sup> ) —Ag (7)—S (3 <sup>iii</sup> )	105,8
Ag (7)—S (5 <sup>ii</sup> )	3,260	S (6) —Ag (7)—S (5 <sup>ii</sup> )	95,1
		S (2 <sup>i</sup> ) —Ag (7)—S (5 <sup>ii</sup> )	94,3
Ag (7)—Ag (2)	3,040 (4) Å	S (3 <sup>iii</sup> )—Ag (7)—S (5 <sup>ii</sup> )	90,6
Ag (7)—Ag (4 <sup>ii</sup> )	3,142		
Ag (7)—Ag (1)	3,322		
Ag (7)—Ag (5 <sup>iii</sup> )	3,477		
Koordination von Ag (8)			
Ag (8)—S (5)	2,416 (5) Å	S (5) —Ag (8)—S (3 <sup>ii</sup> )	171,1 (2)°
Ag (8)—S (3 <sup>ii</sup> )	2,438	S (5) —Ag (8)—S (1)	93,8
Ag (8)—S (1)	3,484	S (5) —Ag (8)—S (4)	116,6
Ag (8)—S (4)	3,496	S (3 <sup>ii</sup> )—Ag (8)—S (1)	80,3
		S (3 <sup>ii</sup> )—Ag (8)—S (4)	72,0
Ag (8)—Ag (3)	2,929 (4) Å	S (1) —Ag (8)—S (4)	67,6
Ag (8)—Ag (6)	3,034		
Ag (8)—Ag (2)	3,152		
Ag (8)—Ag (5)	3,295		
Ag (8)—Ag (4)	3,362		

<sup>a</sup> Die Transformationen werden wie folgt bezeichnet:

- i  $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z,$
- ii  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z,$
- iii  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z.$

sonders ausgeprägt bei Ag (3) in Erscheinung. Eine analoge Tendenz zur Koordinationszahl 2 besteht auch bei Ag (5) mit planarer Koordination. Bei Ag (8) liegt eine gute Annäherung an eine lineare Zweierkoordination vor (Mittelwert Ag—S 2,427 Å, Winkel S—Ag—S 171,1°).

Ein weiteres Merkmal der Struktur von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  besteht im Auftreten von kurzen Ag—Ag-Abständen. In der Umgebung jedes Ag-

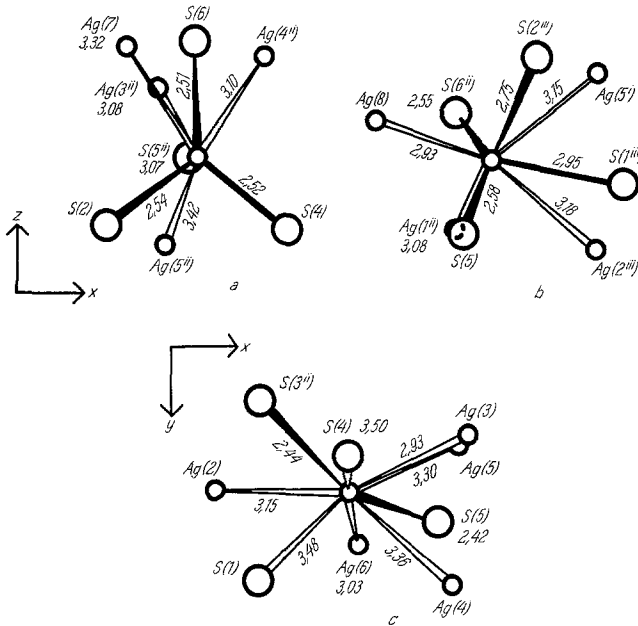


Abb. 3. Umgebungen ausgewählter Silberatome in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Alle Atome mit Abständen  $\leq 3,5$  Å berücksichtigt. a) Ag (1): dreifache Koordination durch S-Atome. b) Ag (2): stark verzerrte tetraedrische Koordination durch S-Atome. c) Ag (3): zweifache Koordination durch S-Atome

Atoms befindet sich mindestens ein Ag-Nachbar in einem Abstand von 2,929 bis 3,109 Å. Bei Beachtung einer allerdings willkürlichen Abstandsgrenze von etwa 3,5 Å ist jedes Ag-Atom mit Ausnahme von Ag (5) von 4 Ag-Atomen, Ag (5) hingegen von 8 Ag-Atomen umgeben. In den Koordinationssphären von S (1), S (2), S (3) und S (4) befinden sich je 1 Ge- und 4 Ag-Atome, bei S (4) nur 3 Ag-Atome. S (5) ist in der ersten Koordinationssphäre von 5, S (6) hingegen von 6 Ag-Atomen umgeben.

Die für  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  charakteristische Koordination der Ag-Atome ist auch aus anderen Silbersulfiden, insbesondere aus den natürlich vorkommenden sogenannten Sulfosalzen bekannt. So tritt die gestreckte

Zweierkoordination zusammen mit anderen Koordinationstypen in folgenden Verbindungen auf: Akanthit  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}^{23}$ , Proustit  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und Pyrargyrit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ <sup>24</sup>, Pyrostilpnit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ <sup>25</sup>, Miargyrit  $\text{AgSbS}_2$ <sup>26</sup> sowie  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ <sup>27</sup>. Die Ag—S-Abstände am zweifach koordinierten Silber variieren dabei von 2,36 bis 2,52 Å, der Mittelwert für die genannten Strukturen beträgt 2,44 Å in guter Übereinstimmung mit 2,427 Å im  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

Eine Reihe von Silbersulfiden weist deformierte trigonal-planare Koordination des Silbers auf, wobei im Extremfall die  $\text{AgS}_3$ -Anordnung praktisch völlig eben ist. Als Maß für die Planarität kann die Summe der S—Ag—S-Bindungswinkel benutzt werden. Ungefähr senkrecht zur Dreiecksebene tritt häufig ein weiterer S-Nachbar in Erscheinung, dessen Abstand sich mit abnehmender Planarität verringert, so daß schließlich eine deformierte tetraedrische Koordination erreicht wird. Ausgeprägte Planarität der  $\text{AgS}_3$ -Anordnung tritt im Stephanit  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ <sup>28</sup>, Xanthokon  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ <sup>29</sup> und Pyrostilpnit<sup>25</sup> auf. Die Extremwerte der Ag—S-Abstände sind hier 2,46 und 2,60 Å; der Mittelwert für die genannten Sulfide beträgt 2,519 Å, für  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  2,551 Å. Im letzteren Fall ist die Planarität allerdings weniger gut ausgeprägt, das 4. Ag-Atom aber mehr als 3 Å entfernt.

Die deformierte tetraedrische Koordination ist bei den vergleichbaren Silbersulfiden am weitesten verbreitet und durch große Variabilität der Bindungsabstände und -winkel ausgezeichnet. So tritt dieser Koordinationstyp neben den bereits beschriebenen Koordinationstypen im Akanthit<sup>23</sup>, Stephanit<sup>28</sup>, Xanthokon<sup>29</sup> und Pyrostilpnit<sup>25</sup> auf (Extremwerte Ag—S 2,48 und 3,00 Å, Mittelwert 2,679 Å, diese Arbeit 2,664 Å). Für die 6 deformiert-tetraedrisch koordinierten Ag-Positionen im  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ <sup>27</sup> beträgt die Variationsbreite der Ag—S-Abstände 2,503 bis 2,805 Å, der Mittelwert 2,633 Å.

Auch kurze Ag—Ag-Abstände sind aus metallreichen Silbersulfiden bereits bekannt. Die kürzesten Ag—Ag-Abstände betragen für Akanthit 3,04 Å, Stephanit 2,91 Å, Xanthokon 2,95 Å und Pyrostilpnit 3,03 Å. In Anbetracht des im metallischen Silber auftretenden Ag—Ag-Abstandes von 2,889 Å wurden diesen Abständen Metall—Metall-Bindungen zugeordnet<sup>25, 28</sup>. Es ist jedoch zu beachten, daß z. B. in den Alkalihalogeniden KF, KCl, KBr und RbCl die Metall—Metall-Abstände kleiner als jene in den entsprechenden Metallen sind, obwohl Metall—Metall-Bindungen auszuschließen sind (vgl. auch *Hesse* und *Nilson*<sup>30</sup>). Auch im Fall von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  dürften die kurzen Ag—Ag-Abstände als Folgeerscheinung der Stöchiometrie der Verbindung zu interpretieren sein; für die Existenz von Metall—Metall-Bindungen gibt insbesondere die Verteilung der Valenzelektronen keinen Anhaltspunkt.

Nach Abschluß der Arbeit wurde der Autor über eine unveröffentlichte Strukturbestimmung der Tieftemperaturform von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  informiert<sup>21</sup>. Ein Vergleich der Atomparameter ergab vollständige Isotypie zwischen  $\alpha'$ - $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  und  $\alpha''$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

### Literatur

- <sup>1</sup> J. E. Hiller, Zbl. Min. Geol. **A 138**, 224 (1940).
- <sup>2</sup> C. Palache, H. Berman und C. Frondel, *Danas System of Mineralogy*, 7. Aufl., Vol. 1, S. 356. New York: Wiley, 1944.
- <sup>3</sup> H. Hahn, H. Schulze und L. Sechser, *Naturwissensch.* **52**, 451 (1965).
- <sup>4</sup> O. Gorochov und J. Flahaut, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris* **264 C**, 2153 (1967).
- <sup>5</sup> O. Gorochov, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 2263.
- <sup>6</sup> C. W. F. T. Pistorius und O. Gorochov, *High Temperatures—High Pressures* **2**, 31 (1970).
- <sup>7</sup> J. Karle, H. Hauptman und C. L. Christ, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **11**, 757 (1958).
- <sup>8</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 26**, 274 (1970).
- <sup>9</sup> G. M. Sheldrick, *SHEL-X*, Program System for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, 1975.
- <sup>10</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **A 27**, 368 (1971).
- <sup>11</sup> P. A. Doyle und P. S. Turner, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **A 24**, 390 (1968).
- <sup>12</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **A 24**, 321 (1968).
- <sup>13</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press, 1974.
- <sup>14</sup> K. Susa und H. Steinjink, *Inorg. Chem.* **10**, 1754 (1971).
- <sup>15</sup> A. Mazurier und J. Etienne, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 29**, 817 (1972).
- <sup>16</sup> N. Rysanek, P. Laruelle und A. Katty, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 32**, 692 (1976).
- <sup>17</sup> E. Philépot, M. Ribes und M. Maurin, *Rév. Chim. min.* **8**, 99 (1971).
- <sup>18</sup> K. Susa und H. Steinjink, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
- <sup>19</sup> E. Parthé, K. Yvon und R. H. Deitch, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 25**, 1164 (1969).
- <sup>20</sup> G. Eulenberger, Third European Crystallographic Meeting, Zürich, 6.—10. September 1976.
- <sup>21</sup> H. Vincent, E. F. Bertaut, W. H. Baur und R. D. Shannon, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **B 32**, 1749 (1976).
- <sup>22</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1960.
- <sup>23</sup> A. J. Frueh, jr., *Z. Kristallogr.* **110**, 136 (1958).
- <sup>24</sup> P. Engel und W. Nowacki, *Neues Jb. Min., Mh.* 181 (1966).
- <sup>25</sup> A. Kutoglu, *Neues Jb. Min., Mh.* 145 (1968).
- <sup>26</sup> C. R. Knowles, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **17**, 847 (1964).

- <sup>27</sup> *J. Mandt* und *B. Krebs*, *Z. anorg. allg. Chem.* **420**, 31 (1976).  
<sup>28</sup> *B. Ribár* und *W. Nowacki*, *Acta cryst. [Kopenhagen]* **B 26**, 201 (1970).  
<sup>29</sup> *P. Engel* und *W. Nowacki*, *Acta cryst. [Kopenhagen]* **B 24**, 77 (1968).  
<sup>30</sup> *R. Hesse* und *L. Nilson*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 825 (1969).  
<sup>31</sup> *J. Mandt* und *B. Krebs*, persönliche Mitteilung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. G. Eulenberger*  
*Institut für Chemie*  
*Universität Hohenheim*  
*Garbenstraße 30*  
*D-7000 Stuttgart 70*  
*Bundesrepublik Deutschland*