

Faserförmige Erdalkali-thioferrate

Herbert Boller

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 11. Oktober 1977)

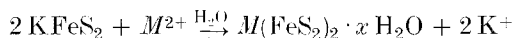
Fibrous Alkaline Earth Thioferrates

Potassium in KFeS_2 is easily substituted by Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} in aqueous solution. During this topochemical reaction the (FeS_2) -chains existing in KFeS_2 remain unchanged. The following phases have been prepared: $\text{Ca}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$, $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$, $\beta\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$, $\text{Ba}_{19}(\text{FeS}_2)_{36}$, and $\text{Ba}_{12}(\text{FeS}_2)_{11}$. The crystal structures of $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$ ($a = 7.917$, $c = 5.505$ Å, P4b2 , partially ordered defect TlSe type), $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ ($a = 8.111$, $c = 5.590$ Å, I4/mcm , disordered defect TlSe type), and $\beta\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ ($a = 7.716$, $c = 5.357$ Å, I4/m) are determined from fibre diagrams. $\beta\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ is the parent phase of the quasi continuous series of phases $\text{Ba}_p(\text{FeS}_2)_{2q}$.

KFeS_2 , dessen Kristallstruktur aus Ketten von kantenverknüpften $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern mit dazwischen eingelagerten Kaliumatomen besteht¹, setzt sich mit verschiedenen Kationen in wäßriger Lösung um. Dabei wird, ähnlich wie bei einem Ionenaustauscher, das Kalium — allerdings irreversibel — ausgetauscht. Die Reaktionsprodukte stehen in einem deutlich topochemischen Zusammenhang mit der Ausgangssubstanz. Die Umsetzung von KFeS_2 mit $\text{Cu}(\text{I})$ oder $\text{Ag}(\text{I})$ zu Chalkopyrit bzw. dessen Silberanalogen wurde bereits von *Schneider*² beobachtet. *O'Daniel* wies den topochemischen Zusammenhang zwischen Ausgangs- und Endprodukt nach³. Dabei findet allerdings eine grundlegende Änderung des strukturellen Aufbaus statt. Bei den hier zu beschreibenden Umsetzungen von Kalium-thioferrat mit Erdalkalitionen bleiben hingegen die $[\text{FeS}_2]$ -Ketten erhalten.

Die Umsetzung von KFeS_2 mit Erdalkalitionen

In wäßrigen Lösungen von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} aufgeschlämmtes, festes KFeS_2 tauscht das Kalium praktisch quantitativ gegen die Erdalkalitionen gemäß dem Schema:



aus. Die Reaktion erfolgt unter milden Bedingungen (Raumtemperatur oder mäßig erhöhte Temperatur) im Verlauf von einigen Stunden. Dabei tritt eine Verfärbung des Bodenkörpers zu Brauntönen ein, besonders bei Calcium und Strontium verbunden mit einer starken Quellung. Die Lösung wird infolge von Polysulfidbildung leicht gelblich gefärbt. Die Reaktion mit Mg^{2+} liefert schlecht definierte Produkte, so daß deren Charakterisierung bisher nicht möglich war.

Experimenteller Teil

Als Reagentien wurden eingesetzt: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. $KFeS_2$ wurde durch die Alkalicarbonatschmelzmethode dargestellt⁴.

Kristallines, asbestähnliches $KFeS_2$ wurde, ohne weiter zerkleinert zu werden, in 0,1—0,4*M*-neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Erdalkalisalze aufgeschlämmt. Das Reaktionsgemisch wurde unter N_2 bei 30—90 °C 6—24 Stdn. gehalten; gelegentlich wurde umgeschüttelt. Schließlich wurde der Bodenkörper mit destill. Wasser mehrfach ausgewaschen, dekantiert, zuletzt mit Alkohol trockengesaugt und im Exsiccator über Silikagel getrocknet. Die so erhaltenen Produkte haben braune Farbe und einen holzartig fasrigen bis filzartigen Habitus. Die Ca- und Sr-haltigen Produkte enthalten variable Mengen von lose — wahrscheinlich zeolithisch — gebundenem Kristallwasser und sind deshalb als $Ca(FeS_2)_2 \cdot xH_2O$ (x maximal ≈ 5) und $Sr(FeS_2)_2 \cdot xH_2O$ (x maximal $\approx 3,5$) zu formulieren. Dagegen wird $Ba(FeS_2)_2$ unter den gleichen Bedingungen praktisch wasserfrei erhalten. Die wasserhaltigen Produkte zersetzen sich an der Luft sehr langsam unter Farbaufhellung.

Der Kaliumaustausch wurde mittels Atomabsorption kontrolliert. Die gefundenen Restkaliumgehalte sind etwas variabel. Typische Werte liegen zwischen 0,1—0,3 Gew% K. Auch die gefundenen Schwefelgehalte sind ziemlichen Schwankungen unterworfen. Doch sind sie durchwegs zu niedrig, da eine gewisse hydrolytische Zersetzung als Nebenreaktion auftritt. Typische Werte sind: α - $Ba(FeS_2)_2$: 30,7—31,5 % S (ber. 34,0 %), β - $Ba(FeS_2)_2$: 27,0—27,5 %, $Sr(FeS_2)_2$: 32,0—35,0 % (ber. 39,15 %). Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen analytischen Daten auf die genaue chemische Zusammensetzung der kristallinen Phasen zu schließen, da immer ein gewisser Anteil röntgenamorpher Zersetzungsprodukte vorliegt.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mittels *Debye—Scherrer*- und Texturkamas, die eine Orientierung der Probe erlauben. Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte visuell mit einer kalibrierten Intensitätsskala. Allerdings wurde die erzielbare Genauigkeit durch die Verbreiterung der *Braggschen* Reflexe und den starken Intensitätsabfall mit steigenden Beugungswinkeln eingeschränkt. Die optimalen Strukturparameter wurden mit Hilfe einer *Least-Squares*-Verfeinerung der Intensitäten (Programm ILS*) ermittelt.

* Herrn Dr. F. *Mereiter* sei für die Überlassung des Programms hier herzlichst gedankt. Die Rechnungen wurden an der CYBER 73 des EDV-Zentrums an der Universität Wien durchgeführt.

Alle so erhaltenen Substanzen geben typische, relativ gut ausgebildete Faserdiagramme mit angenähert derselben Identitätsperiode von $\approx 5,6 \text{ \AA}$ entlang der Faserachse. Diese Beobachtung legt nahe, daß hier immer dasselbe $[\text{FeS}_2]_{\infty}^{\infty}$ -Polyanion vorliegt wie in KFeS_2 . Entsprechend dem Erdalkaliumion und der weiteren Wärmebehandlung konnten mehrere tetragonale Kristallarten identifiziert werden (Tab. 1).

Tabelle 1. Gitterkonstanten der tetragonalen Erdalkalithioferrate

	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	
$\text{Ca}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	11,31	5,46	
$\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	11,47	5,48	
$\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$	7,91 ₇	5,50 ₅	
$\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$	8,11 ₁	5,59 ₀	
$\beta\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$	7,71 ₆	5,35 ₇	
$\text{Ba}_{19}(\text{FeS}_2)_{18}$	7,74 ₅	98,2 ₇	($x = 0,055$)
$\text{Ba}_{12}(\text{FeS}_2)_{11}$	7,79 ₇	60,6 ₂	($x = 0,091$)

$\text{Ca}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Diese isotypen Phasen haben zeolithischen Charakter. Beim Erhitzen im Vakuum verlieren sie Wasser ohne merkliche Änderung der Gitterparameter. Erhitzen über 200°C zerstört die Faserstruktur von $\text{Ca}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wobei mindestens eine stark fehlgeordnete Zwischenstufe durchlaufen wird. $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ verliert sein Wasser leichter. Erhitzen auf 150°C führt zu wasserfreiem $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$ mit der halben Einheitszelle des Hydrats und einem um 4% kleineren Volumen pro Formeleinheit (Tab. 1). Unter den gewählten Herstellungsbedingungen wird kein Hydrat von Bariumthioferrat erhalten. Es bestehen jedoch auch hier Anzeichen für die Existenz eines instabilen Hydrats, das allerdings nicht zu den oben beschriebenen Phasen isotyp ist.

$\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ und $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$

$\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$: Das Faserdiagramm von Bariumthioferrat läßt sich mit einer tetragonalen Zelle indizieren. Reflexe werden nur für $h+k+l=2n$ und $(0kl)$: $l=2n$ beobachtet. Das macht die Raumgruppen $\text{I}4\text{cm}-\text{C}_{4v}^{10}$, $\text{I}4\text{c}2-\text{D}_{2d}^{10}$ oder $\text{I}4/\text{mcm}-\text{D}_{4h}^{18}$ wahrscheinlich. Das Strukturmodell wurde unter Annahme von entlang der c -Achse laufenden Ketten von kantenverknüpften $[\text{FeS}_4]$ -Tetraedern in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $\text{I}4/\text{mcm}$ erstellt. Die Strukturdaten und interatomaren Abstände, wie sie sich aus der Intensitätenverfeinerung ergaben, sind in Tab. 2, die ber. und beob. Intensitäten in Tab. 3 zusammengestellt.

$\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$: $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$ gibt fast das gleiche Faserdiagramm wie $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$. Allerdings treten auf der ersten Schichtlinie noch zusätzliche Reflexe für $h+k+l=2n+1$ auf. Es lag nahe, dies auf eine geordnete Besetzung der Erdalkalipositionen zurückzuführen. Eine solche ist in Übereinstimmung mit der Auslöschung $(0kl)$: nur mit $k=2n$, in Raumgruppe $\text{P}4\text{b}2-\text{D}_{2d}^7$ möglich (Tab. 2 und 3). Bei der Least-Squares-Verfeinerung wurde entsprechend der höheren Symmetrie des $[\text{FeS}_2]$ -Teilgitters $y_s = x_s$ und $z_s = 0,25$ festgehalten.

Tabelle 2. *Kristallographische Daten und interatomare Abstände*

Sr(FeS ₂) ₂ Raumgruppe P4b2—D _{2d} ⁷ b = 5,50 ₅ Å						
a = 7,91 ₇						
	x	y	z	B	Besetzung (%)	
Sr in 2 c) 0 ½ 0				0,9 ± 6	75 ± 3	
Sr in 2 d) 0 ½ ½				1,8 ± 18	25 ± 3	
Fe in 2 a) 0 0 0				3,6 ± 8	100	
Fe in 2 b) 0 0 ½				4,1 ± 8	100	
S in 8 i) x y z	0,159 ± 1	0,159 ± 1	0,25	2,6 ± 3	100	
R = 10 %*						
Sr—S: 3,28 ₂ (8)**; Fe—Fe: 2,75 ₂ (2); Fe—S: 2,24 ₈ (4);						
S—S: 3,42 ₇ (2), 3,55 ₆ (1), 3,72 ₈ (4).						
α-Ba(FeS ₂) ₂ Raumgruppe I4/mem—D _{4h} ¹⁸ b = 5,59 ₀ Å						
a = 8,11 ₁						
	x	y	z	B	Besetzung (%)	
Ba in 4 a) 0 0 ¼				1,1 ± 2	50	
Fe in 4 b) 0 ½ ¼				2,1 ± 4	100	
S in 8 h) x ½ + x 0	0,161 ± 1			1,6 ± 3	100	
R = 8 %						
Ba—S: 3,34 ₉ (8), Fe—Fe: 2,79 ₅ (2); Fe—S: 2,31 ₆ (4);						
S—S: 3,46 ₁ (2), 3,69 ₄ (1), 3,82 ₅ (4).						
β-Ba(FeS ₂) ₂ Raumgruppe I4/m—C _{4h} ⁵ b = 5,35 ₇ Å						
a = 7,71 ₆						
	x	y	z	B	Besetzung (%)	
Ba in 4 e) 0 0 z			0,099 ± 3	3,0 ± 3	50	
Fe in 4 d) 0 ½ ¼				0,8 ± 3	100	
S in 8 h) x y 0	0,195 ± 1	0,621 ± 2		1,0 ± 5	100	
R = 10 %						
Ba—S: 3,32 ₄ (4), 3,32 ₈ (4); Fe—Fe: 2,67 ₈ (2), Fe—S: 2,21 ₇ (4);						
S—S: 3,44 ₅ (2), 3,53 ₃ (1), 3,58 ₈ (2), 3,66 ₃ (4).						

* Konventioneller R-Wert für alle beobachteten Reflexe.

** Abstände in Å; die in Klammern stehenden Zahlen geben die Häufigkeit des Abstands an.

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete I/LP -Werte der Faserdiagramme

(hkl)	$\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$		$\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$		$\beta\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$	
	$(I/LP)_0$	$(I/LP)_c$	$(I/LP)_0$	$(I/LP)_c$	$(I/LP)_0$	$(I/LP)_c$
110	13,6	12,2	n. b.	0,7	2,4	2,3
200	50,6	44,7	36,0	26,2	152,4	106,4
220	97,0	82,0	53,1	45,7	177,6	126,8
310	11,3	8,1	9,0	8,4	32,8	35,9
400	17,3	15,0	9,3	13,0	41,0	55,3
330	19,9	16,5	4,3	4,5	5,4	7,8
420	122,8	99,7	55,6	62,3	269,5	239,9
510	4,2	0,4	n. b.	0,0	7,1	4,7
440	33,3	36,6	17,7	24,4	59,2	42,2
530	n. b. *	2,1	n. b.	2,3	8,6	2,0
600	58,4	49,8	29,3	34,3	63,9	55,2
620	20,1	19,6	16,8	17,5	101,5	102,2
550}		0,1}		0,0}		7,9}
710}	n. b.	0,3}	n. b.	0,1}	14,0	5,8}
640	7,0	8,6	7,8	10,4	31,9	44,4
730	n. b.		6,0	4,2	n. b.	
800	7,5	7,0	5,8	6,5	n. b.	
820	14,7	15,8	16,7	17,3	n. b.	
660	14,2	16,4	16,8	16,1	n. b.	
750	n. b.	0,3	n. b.	0,0	n. b.	
840	9,2	12,0	11,4	14,4	n. b.	
101	—	—	—	—	30,3	23,1
111	3,4	3,5	—	—	—	—
201	1,8	3,3	—	—	—	—
211	24,1	30,8	8,7	10,2	160,7	178,4
221	2,5	2,9	—	—	—	—
301	—	—	—	—	17,3	19,1
311	5,3	4,8	—	—	—	—
321	n. b.	0,5	n. b.	—	19,3	17,6
401	2,8	2,3	—	—	—	—
411	11,2	9,8	4,1	4,1	19,0	22,2
331	n. b.	1,9	—	—	—	—
421	5,7	4,2	—	—	—	—
431	n. b.	0,2	n. b.	0,0	121,8	77,8
501	—	—	—	—	—	62,1
511	n. b.	3,0	—	—	—	—
521	11,8	11,5	2,9	4,6	16,9	11,2
441	n. b.	1,6	—	—	—	—
531	n. b.	2,5	—	—	—	—
601	n. b.	1,5	—	—	—	—
611	n. b.	0,7	n. b.	0,2	8,9	8,1
621	n. b.	2,8	—	—	—	—
541	6,2	5,3	n. b.	2,7	n. b.	5,0
631	n. b.	0,0	n. b.	0,0	28,6	32,4

* Nicht beobachtet.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	Sr(FeS ₂) ₂		α-Ba(FeS ₂) ₂		β-Ba(FeS ₂) ₂	
	(I/LP) ₀	(I/LP) _c	(I/LP) ₀	(I/LP) _c	(I/LP) ₀	(I/LP) _c
701	—	—	—	—	n. b.	1,6
551	n. b.	0,9	—	—	—	—
112	n. b.	0,4	n. b.	1,2	9,5	10,4
202	51,8	57,2	30,6	35,2	11,6	9,7
222	21,6	23,6	17,4	16,5	4,6	3,8
312	7,1	7,3	n. b.	1,3	44,0	48,1
402	48,5	41,4	28,3	27,0	6,0	7,4
332	7,3	7,2	8,2	5,0	4,9	2,7
422	23,7	25,0	18,7	21,3	4,7	4,1
512	n. b.	0,6	n. b.	0,8	12,3	10,3
442	7,3	6,2	8,1	6,9	3,1	3,2
532	5,4	0,1	n. b.	0,1	n. b.	—
602	n. b.	1,7	n. b.	2,5	n. b.	—
622	26,2	28,0	29,2	25,7	n. b.	—
552}	n. b.	0,4}	n. b.	0,2}	n. b.	—
712}		2,7}		1,3}	n. b.	—
642	21,3	24,5	24,7	23,2	n. b.	—
732	7,4	0,6	n. b.	0,7	n. b.	—
802	7,2	5,3	n. b.	6,7	n. b.	—
822	9,4	7,7	n. b.	8,9	n. b.	—

β-Ba(FeS₂)₂ und die Reihe Ba_{1+x}(FeS₂)₂ [Ba_η(FeS₂)_{2q}]

Erhitzt man α-Ba(FeS₂)₂ 2—3 Tage im Vak. auf etwa 280°C, so wandelt es sich in eine andere, sehr nahe verwandte, ebenfalls tetragonale Modifikation mit einem 13% geringeren Volumen um. Bei dieser Behandlung tritt offensichtlich auch eine gewisse Zersetzung des Produkts ein, da etwas elementarer Schwefel abgegangen wird und der diffuse Untergrund der Pulveraufnahmen stark zunimmt. Auf den Faseraufnahmen konnten gelegentlich auch schwache Fremdlinien beobachtet werden. Systematische Auslöschungen werden außer jener für die Innenzentrierung nicht beobachtet. Geeignete Strukturmodelle für diese hier als β-Ba(FeS₂)₂ bezeichnete Kristallart lassen sich in den Raumgruppen I4 und I4/m aufstellen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Strukturvorschlägen liegt in der Position des Bariums. In Raumgruppe I4 besetzt dieses die Position 2a)00z, wogegen es in I4/m die Punktlage 4e)±(00z) zur Hälfte einnimmt. Die Intensitätsverfeinerung in I4 ergab Konvergenzschwierigkeiten (so mußte vor allem z₈ in 0 festgehalten werden, d. h. das [FeS₂]-Teilgitter hat jedenfalls die Symmetrie I4/m). Die Rechnung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe lieferte auch einen etwas besseren R-Wert von 10% (gegenüber von 11%), so daß das Strukturmodell in I4/m (Tab. 2 und 3) als das wahrscheinlichere anzusehen ist, zumal die in Frage kommenden Bariumplätze chemisch völlig gleichwertig sind.

β-Ba(FeS₂)₂ ist das Anfangsglied (x ≈ 0) der Reihe von ferngeordneten Strukturen der Zusammensetzung Ba_{1+x}(FeS₂)₂, die zuerst von Grey⁵ be-

geschrieben wurde. Diesem Autor gelang es jedoch nicht, Phasen mit $x < 0,062$ herzustellen. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob sich β -Ba(FeS₂)₂ durch entsprechende Temperung in andere Glieder dieser Reihe überführen ließe. So bestand vor allem die Hoffnung, bei relativ niedrigen Temperaturen Produkte mit $x < 0,062$ zu erhalten.

Tatsächlich zeigten gelegentlich Faserdiagramme von β -Ba(FeS₂)₂ auf der zweiten Schichtlinie eine geringe Aufspaltung des (112)-Reflexes, die sich durch $x = 0,023$ (das entspricht $p = 44$, $q = 43$, $c = 230,8 \text{ \AA}$) erklären läßt. Die Stabilität einzelner Glieder erweist sich in hohem Maße von der Zusammensetzung der Gasphase (S, H₂S, H₂O) und ihren Partialdrücken abhängig, worauf schon Grey hingewiesen hatte. Die folgenden Beobachtungen zeigen, daß der Einfluß der Gasphase offensichtlich wichtiger ist als die Temperatur:

1. Zu langes oder zu hohes Erhitzen von Ba(FeS₂)₂ im Vak. führte zur vollständigen Zerstörung der Faserstruktur. So war nach 4tägigem Erhitzen von α -Ba(FeS₂)₂ auf 350 °C totale Zersetzung eingetreten.

2. Dasselbe Resultat wurde erzielt, wenn β -Ba(FeS₂)₂ in evakuierten, zugeschmolzenen Quarzröhrchen erhitzt wurde.

3. α -Ba(FeS₂)₂ wurde in mehrere evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen und bei 280 °C im selben Ofen getempert. Nach verschiedenen Zeiten wurde eine Probe entnommen: Nach 45 Stdn. war die Probe bereits mehrphasig [α -Ba(FeS₂)₂ + Ba_{1+x}(FeS₂)₂ + Pyrit + unbekannte Prod.]; nach 12 Tagen lag nur mehr Ba_{1+x}(FeS₂)₂ + Pyrit + unbekannte Prod. vor. Weiteres Tempern führte abgesehen von einer zunehmenden Verbesserung des Kristallisationsgrades zu keiner Veränderung. Soweit in Anbetracht des anfänglichen diffusen Beugungsbildes eine Entscheidung möglich ist, hat x von Anfang an den konstanten Wert 0,091, d. h. β -Ba(FeS₂)₂ tritt nicht als Zwischenstufe auf. Eine Phase dieser Zusammensetzung ist bereits von Grey⁵ hergestellt worden.

4. Erhitzen von α -Ba(FeS₂)₂ in evakuierten zugeschmolzenen Quarzröhrchen auf höhere Temperaturen (400—700 °C) ergab immer dieselbe Phase mit $x = 0,091$ (+ Pyrit + unbekannte Prod.). Dabei nehmen die Fasern zunehmend metallisch grauen Glanz an. Bei den bei höherer Temperatur getemperten Proben erscheint im Mikroskop der Pyrit als kleine oktaedrische Kriställchen an der Oberfläche der Fasern. Höheres Erhitzen auf 900 °C führte zur Zerstörung der Faserstruktur.

5. 3wöchiges Erhitzen von α -Ba(FeS₂)₂ in einem 10 cm langen Quarzröhrchen in einem Temperaturgradienten (300—350 °C), wobei sich die Substanz am heißen Ende befand, führte zu einer neuen Phase mit $x = 0,055$ ($p = 19$, $q = 18$, Tab. I).

Es war nicht möglich, aus Sr(FeS₂)₂ analoge Phasen herzustellen, da sich dieses immer zersetzte.

Diskussion der Ergebnisse

Die hier beschriebene Darstellungsmethode der Erdalkalithioferrate eröffnet die Möglichkeit der Darstellung von Verbindungen, die wegen ihrer thermischen Instabilität auf konventionelle Weise kaum hergestellt werden könnten. Darüber hinaus beweist sie den polyanionischen Charakter [FeS₂]_∞⁻ des kettenförmigen Strukturelements in KFeS₂ und analogen Phasen. Die Umsetzungen werfen auch interessante Fragen bezüglich des Reaktionsmechanismus auf. Der Angriff an die Kristalle erfolgt in

Anbetracht der milden Bedingungen sehr rasch und offensichtlich einigermaßen gleichförmig von allen Seiten her, da aus $KFeS_2$ -Einkristallen um die Faserachse orientierte Kristallite (Rotationssymmetrie) entstehen. Als Zwischenprodukte bilden sich Hydrate, deren Stabilität von Calcium zum Barium hin abnimmt. Die Beständigkeit der wasserfreien Erdalkalithioferrate verläuft genau umgekehrt: Diese Stabilitätsverhältnisse sind qualitativ aus dem Verlauf der Hydratationsenergien bzw. der Ionenradien der Erdalkalien zu verstehen.

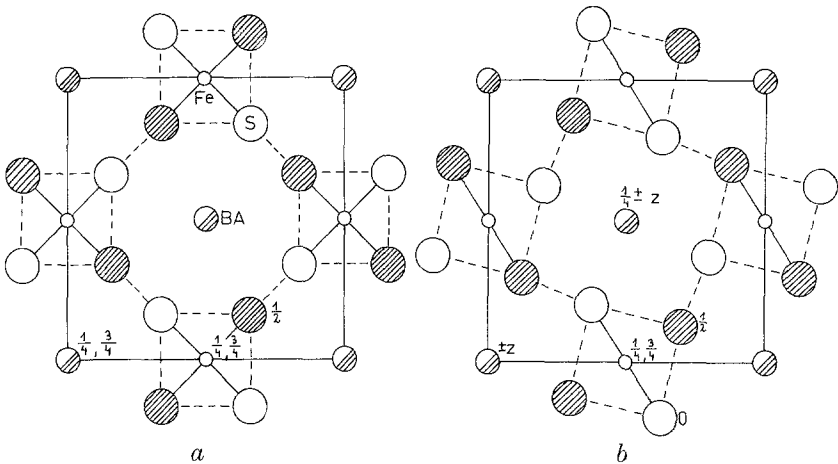


Abb. 1. *a* α - $Ba(FeS_2)_2$, sperrige Packung der $[FeS_2]$ -Ketten, *b* β - $Ba(FeS_2)_2$, dichte Packung der $[FeS_2]$ -Ketten

Die Kristallstrukturen von $Sr(FeS_2)_2$ und α - $Ba(FeS_2)_2$ sind Defektvarianten des $TlSe$ -Typs⁶, bei denen nur die Hälfte der vom einwertigen Ion (z. B. Tl^{1+} in $TlSe^6$ oder $TlInSe_2^7$ bzw. Na^+ in $NaInTe_2^8$) eingenommenen Plätze durch das zweiwertige Erdalkalium besetzt ist. Die Verteilung der Erdalkaliumionen ist in α - $Ba(FeS_2)_2$ statistisch, in $Sr(FeS_2)_2$ hingegen teilweise geordnet. α - $Ba(FeS_2)_2$ ist isotyp zu ternären Telluriden wie z. B. $Ba(AlTe_2)_2^8$.

Der $TlSe$ -Typ ist eigentlich ein ternärer Strukturtyp, dem man bei allen bisher bekannten Vertretern die ionische Grenzformel $A_{1/n}^{n+}(BX_2)^-$ ($n = 1$ oder 2) zuordnen kann. Das B -Atom ist dabei formal dreiwertig, X ein Chalkogen. Die $[BX_2]$ -Ketten bilden ein sperriges Gerüst mit relativ großen Kanälen, deren Dimensionen weitgehend durch die Geometrie dieser Ketten vorgegeben sind. Deshalb sind auch die $A-X$ -Abstände für die kleineren Kationen oft merklich größer als die Summe der Ionenradien. Dies trifft besonders für die $Sr-S$ -Abstände in $Sr(FeS_2)_2$ zu und erklärt die geringe thermische Stabilität dieser Phase.

Bei der Umwandlung von α -Ba(FeS₂)₂ in die β -Modifikation geht dieses offene Gerüst in eine dichtere Packung über (Abb. 1). Diese Phase ist — wie bereits erwähnt — das Anfangsglied einer Reihe ferngeordneter Phasen der Zusammensetzung Ba_{1+x}(FeS₂)₂ (siehe auch Abb. 2). Das Prinzip des strukturellen Aufbaues dieser Kristallarten, denen die kristallographische Formel Ba_p(FeS₂)_{2q} zukommt, wurde von Grey^{5, 9} dargestellt und von Hoggins und Steinfink¹⁰ am Beispiel von Ba₉(FeS₂)₁₆ weiter ausgearbeitet. Bei diesen Phasen sind in die Kanäle des [FeS₂]-Gerüsts zusätzliche (pro Formeleinheit x) Ba-Atome

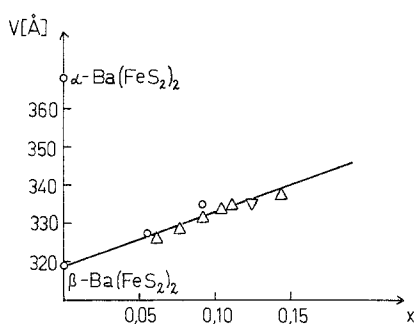


Abb. 2. Verlauf des Volumens der [FeS₂]-Unterzelle der Phasen Ba_{1-x}(FeS₂)₂
 ○ diese Arbeit, △ (Lit.⁵), ▽ (Lit.¹⁰)

eingebaut, so daß p -Perioden des Ba-Teilgitters mit q -Perioden des [FeS₂]-Teilgitters kommensurabel sind. Dadurch entstehen relativ lange Perioden der Gesamtstruktur in Richtung der c -Achse. Da bei diesem Generationsprinzip x a priori beliebig sein kann, handelt es sich hier um ein Beispiel von Kristallstrukturen mit quasi-kontinuierlich veränderlicher Periode*, ähnlich den vergleichsweise komplizierter aufgebauten Chimney-Ladder-Strukturen $T_m M_{2n-1}$ (T ... Übergangselement, M ... Si, Ge, Al etc.)^{12, 13}. In beiden Fällen sind die Raumgruppen und die Periodizitäten der einzelnen Vertreter durch das Teilverhalten der Formelindizes (p , q bzw. m , n) gegeben. Das Volumen der [FeS₂]-Unterzelle ist angenähert eine lineare Funktion des stöchiometrischen Parameters x , d. h. des Auffüllungsgrades (Abb. 2).

Die Kristallstruktur des Anfangsgliedes β -Ba(FeS₂)₂ ($x = 0$, $p = q = 1$) hat zwar die von Hoggins und Steinfink postulierte Raumgruppe I 4/m, doch liegt sie mit dem freien Parameter für Barium. $z_{\text{Ba}} = 0,099$,

* Obige Autoren^{5, 10} verwenden den allgemeineren Begriff „infinitely adaptive“ nach Anderson¹¹.

zwischen dem von diesen Autoren ($z_{\text{Ba}} = 0,25$) und dem von *Grey* ($z_{\text{Ba}} = 0$) vorgeschlagenen Modellen. Dadurch ist das Barium in etwa gleichen Abständen 8fach koordiniert. Dieser Befund legt nahe, daß die z_{Ba} -Parameter der idealisierten Kristallstrukturen der Reihe $\text{Ba}_p(\text{FeS}_2)_{2q}$ gegenüber dem Nullpunkt um etwa $0,1/p$ verschoben sind, d. h. die Werte $0,1/p, 1,1/p, 2,1/p \dots$ durchlaufen.

Tabelle 4. *Tetragonale Phasen $M_x(\text{BX}_2)$ mit Ketten aus kantenverknüpften $[\text{BX}_4]$ -Tetraedern*

$[\text{BX}_2]$ -Teilgitter	Strukturtyp (Verbindung)	Raumgruppe	Position von M	Koordination von M
sperrig (Rg. $\text{I}\bar{4}/\text{mcm}$)	TlSe-Typ	$\text{I4}/\text{mcm}$	4Tl(I) in 4 a)	8
	α -Ba(FeS ₂) ₂		2 Ba in 4 a)	8
	Sr(FeS ₂) ₂	$\text{P}\bar{4}\text{b}2$	1,5 Sr in 2 a) 0,5 Sr in 2 b)	8
dicht gepackt (Rg. $\text{I4}/\text{m}$)	NH ₄ (CuMoS ₄)	$\text{I}\bar{4}$	2 NH ₄ in 2 d)	12
	β -Ba(FeS ₂) ₂	$\text{I4}/\text{m}$	2 Ba in 4 e)	8
	Ba _{p} (FeS ₂) _{$2q$}	Funktion von p und q	je $1+x$ Ba-Atome auf den Linien $0\ 1/2\ z$ und $1/20\ z$	8—12

Das von *Hoggins* und *Steinfink* vorgeschlagene Modell ist ungefähr in α -Ba(FeS₂)₂ verwirklicht. Doch ist dieses wegen des beträchtlich größeren Volumens nicht als Anfangsglied der Reihe anzusehen (Abb. 2).

Die verschiedenen bisher bekannten tetragonalen Strukturen mit Ketten aus kantenverknüpften $[\text{BX}_4]$ -Tetraedern besitzen entweder das sperrig (TlSe-Typ) oder das dichtgepackte $[\text{BX}_2]$ -Teilgitter (Abb. 1). Sie unterscheiden sich darüber hinaus durch die Position der Kationen. Diese Verhältnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Literatur

- 1 *J. W. Boon* und *C. H. MacGillary*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 910 (1942).
- 2 *R. Schneider*, J. Prakt. Chem. [2] **38**, 569 (1888).
- 3 *H. O'Daniel*, Z. Krist. **86**, 192 (1933).
- 4 *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Band, S. 1313. Stuttgart: Enke. 1962.
- 5 *I. E. Grey*, J. Solid State Chem. **11**, 128 (1974).
- 6 *J. A. A. Ketelaar*, *W. H. v'Hart*, *M. Moerel* und *D. Polder*, Z. Krist. **101**, 396 (1939).

- ⁷ *D. Müller, G. Eulenberger und H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem.* **398**, 207 (1973).
- ⁸ *E. R. Franke und H. Schäfer, Z. Naturforsch.* **276**, 1308 (1972).
- ⁹ *I. E. Grey, Acta Cryst.* **B 31**, 45 (1975).
- ¹⁰ *J. T. Hoggins und H. Steinfink, Acta Cryst.* **B 33**, 673 (1977).
- ¹¹ *S. Anderson, J. Chem. Soc., Dalton* **1973**, 1107.
- ¹² *H. Nowotny, The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, S.* 223—237. Amsterdam: North-Holland. 1970.
- ¹³ *H. Boller, Mh. Chem.* **105**, 934 (1974).