

**Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, ein Thioferrat  
mit gemischt valenter  $\frac{1}{\infty}$  [FeS<sub>2</sub>]-Kette**

**Kurt Klepp<sup>a</sup> und Herbert Boller<sup>b,\*</sup>**

<sup>a</sup> Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X,  
Université de Genève, Schweiz

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 10. Juni 1980. Angenommen 23. Juni 1980)

Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, a Thioferrate with Mixed Valent  $\frac{1}{\infty}$  [FeS<sub>2</sub>]-Chain

Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> has been prepared from Na<sub>2</sub>S, S and Fe. It crystallizes in space group Pnma,  $a = 6.6333$  (5) Å,  $b = 10.675$  (1) Å,  $c = 10.677$  (2) Å,  $Z = 4$ . The crystal structure, as determined from single crystal four-circle diffractometer data ( $R = 2.8\%$ ), consists of  $\frac{1}{\infty}$  [FeS<sub>2</sub>]-chains formed by slightly distorted edge sharing [FeS<sub>4</sub>]-tetrahedra, the iron atoms having a formal valency of +2.5. The sodium ions are approximately octahedrally coordinated. Exposed to air, Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> readily takes up water to form a hydrate by a partially topochemical reaction.

(Keywords: Chalcogenides; Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; Thioferrates)

**Einleitung**

Die Thioferrate(III) der schweren Alkalimetalle, KFeS<sub>2</sub><sup>1-3</sup>, RbFeS<sub>2</sub> und CsFeS<sub>2</sub><sup>4</sup> und ihre Kristallstrukturen sind schon seit langem gut bekannt. Eine analoge Natriumverbindung wird zwar verschiedentlich erwähnt<sup>1,5-8</sup>, doch besteht Unsicherheit bezüglich ihrer genauen Zusammensetzung. Auch gelang es bisher nicht, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Präparate herzustellen. Im Rahmen unserer Untersuchungen an fasrigen Thioferraten<sup>9-11</sup> war es daher von Interesse, diese Frage einer Klärung zuzuführen.

Versuche, NaFeS<sub>2</sub> mittels der Alkalicarbonatschmelze herzustellen, lieferten in Übereinstimmung mit dem Befund von Schneider<sup>2</sup> ein filzartiges, wasserhaltiges Produkt, das zu einer Einkristalluntersuchung nicht geeignet war. Es wurde daher die Synthese durch Zusammenschmelzen von Na<sub>2</sub>S, Eisen und Schwefel in evakuierten,

abgeschmolzenen Quarzampullen gewählt. Die Reaktionsprodukte von Ansätzen entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{NaFeS}_2$  waren stets mehrphasig. Sie enthielten neben dem grünlich glänzenden Hauptprodukt Pyrit und geringe Mengen einer ferromagnetischen gelblichen Kristallart (pyrrhotinähnlich). Die grünliche Phase besitzt Metallglanz und eine ausgeprägt laminare Struktur und Spaltbarkeit. Die Substanz ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich. An Luft nimmt sie sehr schnell unter starker Quellung und Änderung der Kristallstruktur Wasser auf. Das hydratisierte Produkt — über das in einer gesonderten Mitteilung berichtet wird<sup>12</sup> — hat eine ausgeprägte Faserstruktur und ist röntgenographisch mit den aus Alkalicarbonatschmelzen nach *Schneider*<sup>2</sup> erhaltenen Präparaten identisch. Bei direktem Kontakt mit Wasser hingegen bildet sich das Hydrat nur in geringem Ausmaße, während der größte Teil der Substanz mit dunkelgrüner Farbe in Lösung geht.

Nachdem die weiter unten beschriebene Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  ergeben hatte, lieferte ein dieser Zusammensetzung entsprechender Ansatz ein unter dem Mikroskop und röntgenographisch einphasiges Produkt.

## Experimentelles

### *Ausgangsmaterialien*

Eisen: Pulver 99,9%, Th. A. Edison Inc., im Wasserstoffstrom nachreduziert; Schwefel: sublimiert, Merck;  $\text{Na}_2\text{S}$  wurde durch Zersetzung von Natriumtrithiocarbonat<sup>13</sup> dargestellt.

### *Darstellung*

Zur Darstellung wurden die Ausgangsmaterialien unter Feuchtigkeitsausschluß in evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen, langsam auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt, 15—45 h bei dieser Temperatur belassen und dann innerhalb von 10 h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Wegen der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Reaktionsprodukte wurden die Quarzampullen unter Schutzflüssigkeit (trockenes Paraffinöl oder Perfluoroktan) aufgebrochen. Die Proben wurden unter Schutzflüssigkeit im Exsikkator oder in evakuierten, abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt.

Da die niedergeschmolzenen Reguli eine ausgesprochen eindimensional ausgerichtete Textur besaßen, ließen sich leicht nadelförmige Einkristallfragmente abspalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese Kristalle wurden sofort sorgfältig mit erwärmter Vaseline in gut gereinigte und getrocknete Markröhrchen (0,1 mm Durchmesser) eingebettet.

### *Röntgenographische Untersuchung*

Zur Bestimmung der Elementarzelle und zur Kontrolle der Kristallqualität dienten Drehkristall- und *Weissenberg*-aufnahmen. Diese zeigten orthorhombische Symmetrie mit systematischen Auslöschungen für  $(hk0)$ :  $h = 2n + 1$  und  $(0kl)$ :  $k + l = 2n + 1$ , so daß  $\text{Pnma}$  und  $\text{Pna}2_1$  als mögliche Raumgruppen in Betracht zu ziehen waren. Zur Bestimmung der Intensitäten wurde ein

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$*

		$a = 6,6333 (5) \text{ \AA}$ $b = 10,675 (1) \text{ \AA}$ $c = 10,677 (2) \text{ \AA}$ Raumgruppe: Pnma, $Z = 4$ , $D_x = 2,71 \text{ gcm}^{-3}$									
Punkt- lage	$x$	$y$	$z$	$U_{11}^*$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$		
Na1	0,0813 (4)	0,25	0,7674 (3)	2,24 (14)	3,07 (15)	1,81 (14)	—	0,30 (12)	—		
Na2	0,0426 (3)	0,4148 (2)	0,1428 (2)	3,03 (11)	3,56 (12)	2,82 (11)	0,88 (10)	—0,17 (10)	0,22 (10)		
Fe	0,0469 (1)	0,3786 (1)	0,4686 (1)	1,50 (3)	1,36 (3)	1,28 (3)	—0,04 (3)	—0,06 (2)	0,01 (2)		
S1	0,1708 (2)	0,5545 (1)	0,3731 (1)	2,26 (5)	1,57 (5)	1,94 (5)	—0,03 (5)	0,76 (5)	0,16 (5)		
S2	0,3001 (2)	0,25	0,5396 (1)	1,48 (7)	2,19 (8)	1,33 (7)	—	—0,22 (6)	—		
S3	0,3731 (2)	0,25	0,1639 (2)	1,71 (8)	1,76 (8)	1,50 (7)	—	—0,41 (6)	—		

$R = 2,8\%$

\* Die Temperaturfaktoren sind mit 100 multipliziert.

prismatischer Kristall mit den Abmessungen  $60 \times 60 \times 300 \mu\text{m}$  aus einer Probe mit nominellem Ansatz  $\text{NaFeS}_2$  ausgewählt, dessen Reflexe auf den *Weissenberg*-aufnahmen keine störende Verbreiterung erkennen ließen. Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator). 869 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich  $2^\circ < \vartheta < 27^\circ$  wurden in  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans (Scangeschwindigkeit  $0,025^\circ/\text{s}$ , Scanbreite  $1^\circ$ ) vermessen.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 1) wurden 36 Reflexe auf dem Diffraktometer zentriert und die Elementarzelle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

### *Bestimmung der Kristallstruktur*

Die gemessenen Intensitäten wurden den üblichen Untergrund, *Lorentz*- und *Polarisationskorrekturen* unterworfen. Eine *Absorptionskorrektur* schien in Anbetracht des niedrigen Absorptionskoeffizienten nicht erforderlich. 640 Intensitäten mit  $I_0 > 3\sigma(I)$  wurden als beobachtet gewertet.

Die Statistik der normalisierten Strukturparameter machte die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnma* wahrscheinlich. Zur Aufstellung eines Strukturmodells wurden mittels der Programme *SINGEN* und *PHASE* (X-RAY 1976<sup>14</sup>) die wahrscheinlichen Vorzeichen von 151 *E*-Werten mit  $|E| > 1,4$  ermittelt. Die stärksten Maxima der damit berechneten *E*-Synthese ließen sich nach Überprüfung auf Konsistenz mit einer zugespitzten *Pattersonsynthese* den Eisen- und Schwefelatomen zuordnen. Die Positionen der Natriumatome, die für die Verbindung die ursprünglich nicht erwartete chemische Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  ergaben, wurden aus einer anschließenden *Differenzfouriersynthese* erhalten. Eine Verfeinerung der Strukturparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu einem *R*-Wert von 4,1% mit anisotropen Temperaturfaktoren schließlich zu  $R = 2,8\%$  [ $R_w = 3,2\%$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ]. Eine anschließende *Differenzfouriersynthese* zeigte keine Konturen. Anzeichen für signifikante Abweichungen von der idealen Stöchiometrie  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  konnten somit nicht entdeckt werden. Sämtliche Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem X-RAY 1976<sup>14</sup> unter Verwendung der Atomfaktoren nach *Cromer* und *Mann*<sup>15</sup> und der Korrektur für anomale Dispersion aus den *International Tables for X-Ray Crystallography*<sup>16</sup>. Eine Liste der  $|F_0|$ -Werte kann auf Wunsch von den Autoren angefordert werden.

### **Strukturbeschreibung und Diskussion**

Die endgültigen Strukturparameter von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  sind in Tab. 1 und die wichtigsten interatomaren Abstände in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Kristallstruktur, deren Projektion auf die (100)-Ebene in Abb. 1 dargestellt ist, besteht aus Ketten kantenverknüpfter  $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder, die in [010]-Richtung verlaufen. Sie sind derart gepackt, daß senkrecht zu ihnen — d. h. in [100]-Richtung — zwei verschiedene Arten von Kanälen gebildet werden, die die Na1- bzw. Na2-Ionen beherbergen. Obwohl die Ketten durch die damit verbundene Verdrehung ein unregelmäßiges Aussehen erhalten, sind die Abweichungen von der regulär tetraedrischen Koordination des Eisens gering (mittlere

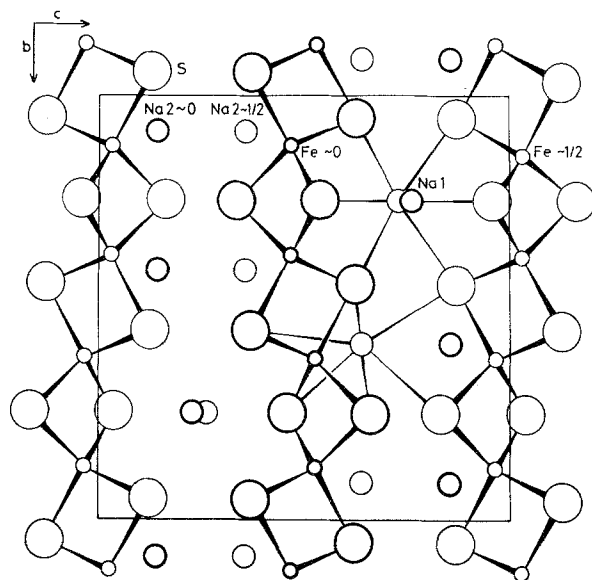

 Abb. 1. Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  [in [100]-Richtung gesehen]

 Tabelle 2. *Interatomare Abstände in  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  (in Å)*

Na1—4S1: 2,887 (2) (2 ×);	3,066 (2)
—2S2: 2,779 (3);	2,833 (3)
Na2—3S1: 2,888 (3);	2,999 (3); 3,466 (3)
—1S2: 3,078 (3)	
—2S3: 2,819 (3);	2,936 (3)
Fe—2S1: 2,289 (1);	2,335 (1)
—1S2: 2,298 (2)	
—1S3: 2,284 (2)	
—2Fe: 2,745 (1);	2,749 (1)
S1—1S1: 3,719 (2)	
—2S2: 3,803 (2);	3,871 (2)
—2S3: 3,752 (2);	3,824 (2)
S2—4S1: 3,803 (1) (2 ×);	3,871 (2) (2 ×)
—1S3: 3,570 (2)	
S3—4S1: 3,752 (2) (2 ×);	3,824 (2) (2 ×)
—1S2: 3,570 (2)	
—2S3: 3,792 (2) (2 ×)	

Abweichung vom Tetraederwinkel  $2,44^\circ$ , maximale Abweichung  $+4,02^\circ$ , mittlere Abweichung vom mittleren Fe—S-Abstand  $0,016 \text{ \AA}$ , maximale Abweichung  $+0,034 \text{ \AA}$ . Die Fe—S-Abstände (mittlerer Abstand  $2,301 \text{ \AA}$ ) sind deutlich größer als in  $\text{KFeS}_2$  (mittlerer Abstand  $2,235 \text{ \AA}$ ), aber kleiner als in metastabilem FeS mit Zinkblendestruktur ( $2,347 \text{ \AA}$ )<sup>17</sup>. Die Fe—Fe-Abstände innerhalb der Kette sind praktisch gleich lang und gegenüber  $\text{KFeS}_2$  geringfügig aufgeweitet ( $2,747 \text{ \AA}$  gegenüber  $2,695 \text{ \AA}$ ). Bei den S—S-Abständen kann man deutlich zwischen Abständen innerhalb einer Kette ( $3,57\text{—}3,87 \text{ \AA}$ ) und solchen zwischen den Ketten ( $4,04\text{—}4,38 \text{ \AA}$ , mit Ausnahme zweier S3-Atome, die einander auf  $3,792 \text{ \AA}$  nahe kommen) unterscheiden. Die Natriumionen sind 6fach, annähernd oktaedrisch koordiniert. Die Na1-Ionen befinden sich im Zentrum relativ regelmäßiger, flächenverknüpfter Schwefeloktaeder, die an die Konfiguration in  $\text{Tl}_x\text{Ti}_6\text{Se}_8$  (aufgefüllter  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$ -Typ)<sup>18</sup> erinnern. Die Umgebung der Na2-Ionen ist hingegen stärker verzerrt. Trotz der offensichtlich durch die elektrostatische Anziehung erzwungene Verwindung der  $\frac{1}{\infty} [\text{FeS}_2]$ -Ketten sind die Na—S-Abstände deutlich größer als die Summe der Ionenradien ( $2,79 \text{ \AA}$  bei  $r_{\text{Na}^+} = 0,95$  und  $r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$ ). Dabei sind die Na2—S-Abstände (mittlerer Abstand  $3,031 \text{ \AA}$ ) etwas länger als die Na1—S-Abstände (mittlerer Abstand  $2,920 \text{ \AA}$ ). Daraus erklärt sich im Zusammenspiel mit der großen Hydratisierungsneigung des  $\text{Na}^+$ -Ions die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  mit Wasser. Bei der Aufnahme des Hydratwassers tritt, wie auf Grund von Faserdiagrammen geschlossen werden kann (Identitätsabstand in Faserrichtung  $5,51 \text{ \AA}$ , gegenüber  $b/2 = 5,39 \text{ \AA}$  in  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ), Entspannung der Ketten bei gleichzeitiger Streckung ein.

Die  $\frac{1}{\infty} [\text{FeS}_2]$ -Kette in Alkali- und Erdalkalithioferraten  $M_x\text{FeS}_2$  kann zweifellos als selbständige polyanionische Spezies aufgefaßt werden. Das beweisen die großen M—S- und S—S-Abstände zwischen den Ketten und die topochemischen Zusammenhänge zwischen den Reaktionsprodukten beim Ionenaustausch<sup>9</sup> und der Hydratation bzw. Dehydratation<sup>19</sup>. Deshalb ist die nicht ganzzahlige formale Wertigkeit  $+2,5$  des Eisens, die sich auch in gegenüber den Thioferraten(III) etwas längeren Fe—S-Abständen widerspiegelt, von besonderem kristallchemischen Interesse. Die Frage, ob eine statistische Verteilung von zwei- und dreiwertigem Eisen oder ein delokalisiertes Bindungssystem innerhalb der Kette vorliegt, kann nur durch zusätzliche physikalische Messungen (Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, Mössbauerspektroskopie) geklärt werden. Die Strukturverfeinerung gibt jedenfalls keine Hinweise auf eine Fehlordnung.  $\frac{1}{\infty} [\text{FeS}_2]$ -Ketten mit nicht ganzzahligen formalen Wertigkeiten des Eisens  $< +3$  treten auch in  $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ <sup>20</sup> und der Serie von Phasen mit

quasi-kontinuierlich veränderlicher Periode Ba<sub>p</sub>(Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>q</sub><sup>21,22,9</sup> auf. Allerdings sind bei diesen Kristallarten die Eisenpositionen nicht wie in Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> symmetrieäquivalent.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 3620) herzlichst gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Preis, J. Prakt. Chem. **107**, 12 (1869).
- <sup>2</sup> R. Schneider, J. Prakt. Chem. **108**, 16 (1869).
- <sup>3</sup> J. W. Boon und C. H. MacGillavry, Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 910 (1942).
- <sup>4</sup> W. Bronger, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 225 (1968).
- <sup>5</sup> W. Bronger, Naturwissenschaften **52**, 158 (1965).
- <sup>6</sup> Deo Raj und S. P. Puri, The Journal of Chem. Phys. **50**, 3184 (1969).
- <sup>7</sup> H. P. Nissen und K. Nagorny, Z. Phys. Chem. Neue Folge **95**, 301 (1975).
- <sup>8</sup> P. Taylor und D. W. Shoosmith, Canad. J. Chem. **56**, 2797 (1978).
- <sup>9</sup> H. Boller, Mh. Chem. **108**, 975 (1978).
- <sup>10</sup> K. Klepp und H. Boller, Acta Cryst. **A 34**, 160 (1978).
- <sup>11</sup> K. Klepp und H. Boller, Mh. Chem. **110**, 1045 (1979).
- <sup>12</sup> H. Boller, H. Blaha und K. Klepp, Mh. Chem., in Vorbereitung.
- <sup>13</sup> M. Maurin und P. Silber, C.R. **251**, 2362 (1960).
- <sup>14</sup> The X-RAY-System (1976), Techn. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
- <sup>15</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Cryst. **A 24**, 321 (1968).
- <sup>16</sup> International Tables for Crystallography, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. 1974.
- <sup>17</sup> M. Wintenberger, B. Srouf, C. Meyer, F. Hartmann-Boutron und Y. Gros, Journal de Physique **39**, 965 (1978).
- <sup>18</sup> K. Klepp und H. Boller, Collected Abstracts of the VI. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart, June 12-16, 1979, POI/19.
- <sup>19</sup> H. Blaha und H. Boller, Mh. Chem. **111**, 475 (1980).
- <sup>20</sup> H. Sabrowsky, J. Mirza und Chr. Methfessel, Z. Naturforsch. **34 b**, 115 (1979).
- <sup>21</sup> I. E. Gray, J. Solid State Chem. **11**, 128 (1974).
- <sup>22</sup> J. T. Hoggins und H. Steinfink, Acta Cryst. **B 33**, 673 (1977).