

**NaLiS: Ein weiteres Interalkalimetallsulfid**

NaLiS: Another Inter Alkaline Metal Sulphide

Horst Sabrowsky\*, Alfred Thimm und  
Petra Vogt-MertensLehrstuhl für Anorganische Chemie I  
(Arbeitsgruppe Festkörperchemie),  
Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150,  
D-4630 Bochum 1Z. Naturforsch. **40b**, 1759–1760 (1985);  
eingegangen am 19. August 1985

Sodium Lithium Sulphide, Crystal Structure, X-Ray

The colourless compound NaLiS has been prepared and its structure determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The very hygroscopic NaLiS crystallizes in the tetragonal space group  $P4/nmm$  ( $Z=2$ ) with the cell parameters  $a = 402.6(1)$ ,  $c = 649.5(2)$  pm. The structure was solved from 720 counter reflections (216 symmetry independent reflections) by differential Fourier syntheses. Refining gives a least squares residue of 0.024.

The *anti*-PbFCl-type structure is characterized by layers of  $LiS_{0.4}$ -tetrahedra connected by their edges in two dimensions and 2 interspersed layers of sodium.

**Einleitung**

Nachdem zunächst die Interalkalimetalloxide  $KNaO$ ,  $RbNaO$  [1] und  $KLiO$  [2] dargestellt und deren Strukturen aufgeklärt worden sind, wurden die Untersuchungen zur Existenz von weiteren ternären Verbindungen der einfachsten stöchiometrischen Zusammensetzung  $M_1M'_1X$  ( $M, M' =$  einwertige Alkalimetallkationen) auf die Sulfide ausgedehnt. Hier gelang die Darstellung und Strukturaufklärung von  $KLiS$  [3], das im *anti*-PbFCl-Typ kristallisiert und mit  $KNaO$  bzw.  $RbNaO$  isotyp ist, sowie von  $KNaS$  [4], das im  $PbCl_2$ -Typ kristallisiert. Ferner konnte als graues Pulver  $RbLiS$  dargestellt werden, das mit  $KLiS$  isotyp ist. Hier wird nun über die Darstellung und Strukturaufklärung von  $NaLiS$  berichtet.

**Experimentelles**

Zur Darstellung von  $NaLiS$  wurden äquimolare Mengen von  $Li_2S$  und  $Na_2S$  in verschlossenen Korundtiegel, die unter Argon in Duranglasampullen eingeschmolzen waren, bei 870 K 7 d getempert. Bei der Präparation war ein schnelles Aufheizen des Reaktionsgemenges im senkrecht stehenden Tiegel wichtig. Hierdurch wurde ein schnelles Sintern der

Probe zu einem Stab aus polykristallinem  $NaLiS$  erzielt, der sich zentrisch im Tiegel befand. Reaktionen mit der Tiegelwand wurden dadurch weitgehend ausgeschlossen.

Durch wiederholtes mehrtägiges Tempern der erhaltenen feinkristallinen Substanz bei 775 K wurden Einkristalle bis zu 0,3 mm Größe erhalten. Das sehr hygroskopische  $NaLiS$  ist farblos bis blaß gelblich, die Kristalle sind durchscheinend und äußerst hygroskopisch. Die Reflexdaten der Pulveraufnahmen sind identisch mit den Pulverdaten der zerriebenen kristallinen Proben. Für die Bestimmung der Reflexintensitäten wurde ein plattenförmiger Kristall von  $0,3 \times 0,3 \times 0,2$  mm Format verwendet, der unter Argon in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen war. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius, CAD-4) unter Verwendung von  $AgK_{\alpha}$ -Strahlung vermessen. In einem Winkelbereich von 0 bis  $30^\circ$  wurden im  $\omega$ - $\theta$ -scan 720 Reflexe erfaßt. Davon sind 216 Reflexe symmetrieunabhängig, von denen 2 als nicht beobachtet gewertet wurden ( $F < 2\sigma(F)$ ).

**Ergebnisse und Diskussion***Bestimmung der Kristallstruktur*

$NaLiS$  kristallisiert tetragonal mit  $a = 402.6(1)$ ,  $c = 649.5(2)$  pm,  $c/a = 1,614$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten  $NaLiS$  in der Elementarzelle ( $d_{pyk} = 1,61$  g/cm<sup>3</sup>;  $d_{\text{th}} = 1,659$  g/cm<sup>3</sup>). Die Bildung aus den binären Sulfiden ist mit einer Volumenkontraktion von 9% verbunden. Die schon im Reflexdatensatz erkennbare Zentrosymmetrie weist in Verbindung mit der einzigen Auslöschungsbedingung ( $hk0: h+k=2n$ ) auf die Raumgruppe  $P4/nmm$  (Nr. 129) hin. An Differenzfouriersynthesen mit Schwefel auf der Lage  $2c$  ergaben sich die Lagen des Natriums und Lithiums, die daraufhin weiter verfeinert wurden. Die Rechnungen erfolgten auf einem CYBER-180-Rechner (CONTROL DATA CORP.) unter Verwendung des Programms SHELX 76 [5]. Natrium und Schwefel belegen jeweils die zweizählige Punktlage  $2c$ , Lithium belegt die Punktlage  $2a$ .

Die abschließende, mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnete Strukturverfeinerung führte zu  $R = 0,0243$ .

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann auf Wunsch von den Autoren angefordert werden.

*Beschreibung der Kristallstruktur von NaLiS und Diskussion*

$NaLiS$  kristallisiert isotyp mit  $KLiS$  bzw.  $RbLiS$  im *anti*-PbFCl-Gittertyp, wobei Schwefel die Lagen von

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Sabrowsky.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0340–5087/85/1200–1759/\$ 01.00/0

$\text{Pb}^{2+}$ , Natrium die Lagen von  $\text{Cl}^-$  und Lithium die Lagen von  $\text{F}^-$  besetzt. Wie im  $\text{KLiS}$  ist im  $\text{NaLiS}$  der Schwefel neunfach von Kationen koordiniert: 4 Li-

Tab. I. Zusammenfassung der Atomparameter. Die endgültige Fouriersynthese mit 216 symmetrieunabhängigen Reflexen (von 720 gemessenen Reflexen) ergibt bei einem  $R = 0,0243$  in der Raumgruppe  $P4/nmm$  folgende Parameter:

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}=U_{22}$	$U_{33}$
Li 2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0154(9)	0,0183(14)
Na 2c	0,0000	0,5000	0,6479(1)	0,0202(2)	0,0117(3)
S 2c	0,0000	0,5000	0,2165(1)	0,0096(1)	0,0109(2)

Tab. II. Wichtige Abstände und Winkel.

Atome	Abstand [pm]	
Li-S	245,6(5)	4×
Li-Li	284,7(4)	4×
Li-Na	304,7(6)	4×
Na-S	280,2(5)	1×
Na-S	298,0(7)	4×
Na-S	369,3(9)	1×
S-S	400,2(6)	4×
Na-Na	343,5(5)	4×

Winkel  $W1$  (S-Li-S), Winkelhalbierende parallel zur  $c$ -Achse:  $110,1(3)^\circ$ .

Winkel  $W2$  (S-Li-S), Winkelhalbierende in Richtung  $[110]$ :  $109,1(3)^\circ$ .

thium in Form eines Quadrats ( $d_{\text{Li-S}} = 245,6$  pm) und 4 Natrium ( $d_{\text{Na-S}} = 280,2$  pm) bilden ein quadratisches Antiprisma um den Schwefel, ein weiteres Natrium ( $d_{\text{Na-S}} = 298,0$  pm) liegt zentrisch oberhalb des Quadrats der Natriumteilchen. Lithium wird tetraedrisch von Schwefel koordiniert, es bildet senkrecht zur  $c$ -Achse zentrierte Schichten mit primitiver Stapelabfolge.

Die Beziehungen zwischen den binären Sulfiden und dem  $\text{PbFCl}$ -Typ wurden schon beim  $\text{KLiS}$  [3] aufgezeigt; sie gelten analog für das  $\text{NaLiS}$ .

Ferner kann auch  $\text{NaLiS}$  wie  $\text{KLiS}$  gemäß der Einteilung der zu  $\text{PbFCl}$  isotypen Verbindungen nach Savelsberg und Schäfer [6] der Gruppe der salzartigen Verbindungen zugeordnet werden. Für  $\text{NaLiS}$  ist  $W1$  (S-Li-S) =  $110,13^\circ$ ,  $W2$  (S-Li-S) =  $109,14^\circ$ ,  $T = W1/W2 = 1,009$ .

Es hat sich nunmehr gezeigt, daß alle bislang bekannten Interkalimetallsulfide des Lithiums ( $\text{NaLiS}$ ,  $\text{KLiS}$ ,  $\text{RbLiS}$ ) im  $\text{PbFCl}$ -Typ kristallisieren, während  $\text{KNaS}$  im  $\text{PbCl}_2$ -Typ kristallisiert. Das homologe Oxid  $\text{KNaO}$  dagegen ordnet sich wie auch das  $\text{RbNaO}$  wiederum dem  $\text{PbFCl}$ -Typ zu.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln. Herrn Prof. Dr. H. Jacobs und Herrn Dr. B. Harbrecht von der Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, danken wir für die freundliche Bereitwilligkeit, die Intensitätsdatensammlung durchzuführen.

[1] H. Sabrowsky und U. Schröer, Z. Naturforsch. **37b**, 818 (1982).

[2] H. Sabrowsky, P. Mertens und A. Thimm, Z. Kristallogr. **171**, 1-6 (1985).

[3] H. Sabrowsky, A. Thimm und P. Mertens, Z. Naturforsch. **40b**, 733 (1985).

[4] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens und B. Harbrecht, in Vorbereitung.

[5] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination Vers. 1.76 (1976).

[6] G. Savelsberg und H. Schäfer, J. Less Common Metals **80**, 59 (1981).