

Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide:

I. Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der Zusammensetzung CuMS₂ (*M* = La – Nd, Sm, Gd, Tb) im monoklinen A-Typ

Coinage Metal Lanthanide Chalcogenides: I. Copper(I) Lanthanide(III) Sulfides of the Composition CuMS₂ (*M* = La – Nd, Sm, Gd, Tb) with the Monoclinic A-Type Structure

Sabine Strobel, Petra Luxmann und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241.

E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **60b**, 917 – 923 (2005); eingegangen am 25. Mai 2005

Single crystals of the ternary copper(I) lanthanide(III) sulfides with the composition CuMS₂ (*M* = La – Nd, Sm, Gd, Tb) form within seven days at 800 °C by oxidation of elemental copper and lanthanide metal with sulfur (molar ratio: 1 : 1 : 2) in evacuated silica tubes when equimolar quantities of CsCl are present as flux. The crystal structures (monoclinic, *P*2₁/*c*, *Z* = 4; e. g. CuLaS₂: *a* = 662.04(6), *b* = 730.89(6), *c* = 692.73(6) pm, β = 98.741(7)° and CuTbS₂: *a* = 639.13(6), *b* = 700.02(6), *c* = 670.46(6) pm, β = 98.214(7)°) exhibit corrugated layers $\frac{2}{\infty} \{ [\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-} \}$ parallel to (001) which consist of vertex-linked pairs of [CuS₄]⁷⁻ tetrahedra sharing a common edge ([Cu₂S₆]¹⁰⁻). Their three-dimensional cross-linkage is achieved by *M*³⁺ cations in monocapped trigonal prismatic coordination of seven S²⁻ anions. The metal sulfur distances in the [CuS₄]⁷⁻ units cover with 230 – 233 (Cu–S2) and 231 – 238 (Cu–S1) as well as 241 – 248 (Cu–S1') and 245 – 251 pm (Cu–S1'') a rather broad range, whereas those within the [MS₇]¹¹⁻ polyhedra lie relatively closer together (*M*–S: 276 – 307 pm). The present work is the first comprehensive account of the knowledge acquired from X-ray single-crystal diffraction data for the whole isotopic series CuMS₂ (*M* = La – Nd, Sm, Gd, Tb).

Key words: Sulfides, Lanthanides, Copper, Crystal Structures

Einleitung

Ternäre Kupfer(I)-Sulfide mit den dreiwertigen Selten-Erd-Elementen [1] stellen aufgrund ihres Potentials als Cu⁺-Kationenleiter bereits seit 1965 interessante Forschungsobjekte in der präparativen und strukturanalytischen Festkörperchemie dar. Für die Zusammensetzung CuMS₂ (\equiv Cu₂S·M₂S₃; *M* = Sc, Y, La; Ce – Lu [2 – 5]) sind bislang drei Strukturtypen bekannt: CuLaS₂ (A-Typ; monoklin, *P*2₁/*c*) [6], CuYS₂ (B-Typ; orthorhombisch, *Pnma*) [7] und CuScS₂ (C-Typ; trigonal, *P3m1*) [8]). Auch über trigonale Verbindungen des Formeltyps Cu_{2-x}M_{(2+x)/3}S₂ (*M* = Y; Tb – Lu) [4, 9] mit zum Teil erheblichen Phasenbreiten ($0 \leq x \leq 0,667$; Grenzzusammensetzungen: 3 Cu₂S·M₂S₃ (\equiv Cu_{2,000}M_{0,667}S₂) [10] und 3/2 Cu₂S·M₂S₃ (\equiv Cu_{1,333}M_{0,889}S₂) [11]) wurde berichtet, unter denen sogar lückenlose Mischkristallreihen [12] ausgebildet werden sollen. Auf den Cu₂S-

armen Seiten der Phasendiagramme für die Systeme Cu₂S/M₂S₃ ist dagegen nur wenig bekannt. Mit Lanthan und den leichten Lanthanoiden (*M* = La, Ce – Nd, Sm, Gd – Dy) fanden zwar schon im Jahre 1972 Phasen der Zusammensetzung Cu₂S·5M₂S₃ (\equiv CuM₅S₈) [4] Erwähnung, analytische Beweise für deren Existenz stehen jedoch noch wie vor aus. Durch Versuche zur Darstellung von Cu₂S-armen ternären Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfiden in den Systemen Cu₂S/M₂S₃ (*M* = La – Nd, Sm – Tb) zwischen den Grenzzusammensetzungen Cu₂S·M₂S₃ (\equiv CuMS₂) und Cu₂S·5M₂S₃ (\equiv CuM₅S₈) sollte diese Informationslücke nun geschlossen werden.

Experimenteller Teil

Präparate der Zusammensetzung CuMS₂ sind durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente (Kupfer: Aldrich, 99,999 %; Lanthanid (*M* = La – Nd, Sm, Gd, Tb): Chempur, 99,99 %; Schwefel: Johnson-Matthey, 99,9995 %;

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide CuMS_2 ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) und ihre Bestimmung.

Verbindung	Gitterkonstanten				V_m^{a}	D_x^{b}
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	β (grd)		
CuLaS_2	661,86(6)	731,04(6)	692,57(6)	98,736(7)	49,864(8)	5,346(8)
CuCeS_2	658,69(6)	726,73(6)	689,64(6)	98,702(7)	49,128(8)	5,451(8)
CuPrS_2	655,72(6)	722,49(6)	686,81(6)	98,686(7)	48,424(8)	5,546(8)
CuNdS_2	652,91(6)	718,56(6)	683,72(6)	98,538(7)	47,757(8)	5,693(8)
CuSmS_2	647,24(6)	710,85(6)	678,09(6)	98,403(7)	46,465(8)	5,983(8)
CuGdS_2	641,70(6)	703,51(6)	672,95(6)	98,279(7)	45,261(8)	6,295(8)
CuTbS_2	639,13(6)	700,02(6)	670,46(6)	98,214(7)	44,697(8)	6,412(8)

Verbindung	Meßbereich			$F(000)$	Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1})
	$\pm h_{\text{max}}$	$\pm k_{\text{max}}$	$\pm l_{\text{max}}$		
CuLaS_2	10	11	10	32,8	472
CuCeS_2	9	10	9	32,7	476
CuPrS_2	9	10	10	32,9	480
CuNdS_2	9	10	10	32,9	484
CuSmS_2	9	10	10	32,7	492
CuGdS_2	9	10	10	32,9	500
CuTbS_2	9	10	10	32,8	504

Verbindung	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetrieunabhängig			Zahl der Reflexe mit $ F_0 \geq 4\sigma(F_0)$
			R_{int}	R_{σ}	
CuLaS_2	4641	1223	0,056	0,037	1029
CuCeS_2	4428	1181	0,063	0,051	864
CuPrS_2	5194	1180	0,045	0,034	985
CuNdS_2	4592	1177	0,089	0,053	1091
CuSmS_2	4234	1123	0,079	0,064	1001
CuGdS_2	4231	1119	0,064	0,043	1005
CuTbS_2	4139	1075	0,065	0,047	885

Verbindung	R_1	R_1 mit $ F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	wR_2	Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte (ρ in $e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$)
				(GooF)		
CuLaS_2	0,060	0,050	0,134	1,053	0,020(2)	9,03
CuCeS_2	0,052	0,033	0,068	0,994	0,007(1)	3,82
CuPrS_2	0,040	0,031	0,076	0,989	0,029(2)	4,43
CuNdS_2	0,037	0,035	0,091	1,084	0,066(3)	3,78
CuSmS_2	0,050	0,047	0,069	1,021	0,180(5)	5,02
CuGdS_2	0,041	0,037	0,094	1,091	0,152(5)	3,47
CuTbS_2	0,045	0,035	0,086	0,982	0,052(2)	3,35
					max.	min.

molares Verhältnis: 1 : 1 : 2) innerhalb von sieben Tagen bei 800 °C in evakuierten Kieselglasampullen problemlos zugänglich. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle, die sich gegenüber feuchter Luft und Wasser als hydrolysebeständig erweisen, werden durch Zugabe äquimolarer Mengen an CsCl (E. Merck, suprapur) als hinterher mit Wasser auswaschbarem Flußmittel erhalten. Im Falle von Europium fallen dagegen lediglich schwarze Nadeln der Zusammensetzung CuEu_2S_3 ($\equiv \text{EuS}\cdot\text{CuEuS}_2$) [13] mit Eu^{2+} und Eu^{3+} zu gleichen Teilen an. Versuche zur Darstellung von kupfersulfidärmeren ternären Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfiden (z. B. CuM_3S_5 oder CuM_5S_8) liefern unter analogen Reaktionsbedingungen stets nur zweiphasige Gemenge aus CuMS_2 und M_2S_3 statt der angestrebten Zielverbindungen. Höhere Reaktionstemperaturen und längere Reak-

tionszeiten bewirken unter dem Einfluß basischer Oxidkonzentration die Bildung von Oxidsulfiden CuMOS [14] oder gar Sulfid-Oxosilicaten $\text{M}_4\text{S}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [15], $\text{M}_2\text{S}[\text{SiO}_4]$ [16] bzw. $\text{M}_{4,667}\text{S}[\text{SiO}_4]_3$ [17] durch Aktivierung der SiO_2 -Gefäßwand. Tauglich erscheinende Einkristalle von CuMS_2 ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) wurden unter Paraffinöl ausgesucht und auf einem Flächenzähler (siehe Tab 1 zu Einzelheiten der Bedingungen) röntgenographisch vermessen*.

*Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-415078 (CuLaS_2), CSD-415076 (CuCeS_2), CSD-95829 (CuPrS_2), CSD-415079 (CuNdS_2), CSD-415080 (CuSmS_2), CSD-415077 (CuGdS_2) und CSD-415075 (CuTbS_2) angefordert werden.

a) *Kristallographische Daten.* Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14), Zahl der Formeleinheiten: $Z = 4$.

a) Molares Volumen (in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); b) berechnete Dichte (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

b) *Meßparameter.* Meßgerät: IPDS-I (Fa. Stoe); verwendete Strahlung: Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$; Graphitmonochromator).

c) *Datenreduktion.* Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur: Programm HABITUS / X-SHAPE [21].

d) *Strukturlösung und -verfeinerung.* Programme SHELLXS-97 [22] und SHELLXL-97 [22], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [23].

	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	
Cu	x/a	0,4112(2)	0,4129(2)	0,4135(1)	0,4128(1)	0,4121(1)	0,4099(1)	0,4097(2)
	y/b	0,1522(2)	0,1553(1)	0,1558(1)	0,1560(1)	0,1563(1)	0,1556(1)	0,1557(2)
	z/c	0,4342(2)	0,4355(2)	0,4372(1)	0,4377(1)	0,4379(2)	0,4384(2)	0,4389(2)
	U_{eq}	309(4)	290(2)	201(2)	195(2)	169(2)	135(2)	191(3)
M	x/a	0,80688(6)	0,80782(5)	0,80755(4)	0,80740(4)	0,80692(4)	0,80621(4)	0,80606(5)
	y/b	0,05472(5)	0,05306(5)	0,05263(4)	0,05211(3)	0,05128(4)	0,05042(4)	0,05005(4)
	z/c	0,19758(5)	0,19776(5)	0,19761(4)	0,19748(3)	0,19726(5)	0,19696(4)	0,19683(5)
	U_{eq}	83(2)	120(1)	61(1)	69(1)	56(2)	35(2)	92(2)
S1	x/a	0,4147(3)	0,4113(2)	0,4116(2)	0,4115(2)	0,4103(2)	0,4096(2)	0,4091(3)
	y/b	0,6184(3)	0,6160(2)	0,6161(2)	0,6159(2)	0,6154(2)	0,6154(2)	0,6151(2)
	z/c	0,7194(3)	0,7197(2)	0,7196(2)	0,7191(2)	0,7179(3)	0,7161(2)	0,7161(3)
	U_{eq}	107(4)	136(3)	76(2)	82(2)	60(3)	50(3)	106(3)
S2	x/a	0,0874(3)	0,0856(2)	0,0832(2)	0,0813(2)	0,0780(2)	0,0749(2)	0,0733(3)
	y/b	0,2281(3)	0,2280(2)	0,2279(2)	0,2280(2)	0,2280(2)	0,2283(2)	0,2278(2)
	z/c	0,5015(3)	0,5014(2)	0,5008(2)	0,5007(2)	0,5000(3)	0,4999(2)	0,4998(3)
	U_{eq}	84(3)	125(3)	60(2)	74(2)	56(3)	35(3)	94(3)

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\{\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33}) + U_{13} \cos \beta\}]$ (pm²) für die ternären Sulfide CuMS₂ ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm, Gd, Tb; alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 4e (x, y, z)).

In einigen Fällen, nämlich CuLaS₂ [6], CuPrS₂ [18], CuNdS₂ [19] und CuSmS₂ [20], lagen zwar bereits singuläre Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vor, erstmals gelang es jedoch, die komplette Serie CuMS₂ ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm, Gd, Tb) mit (unter Normalbedingungen) monokliner A-Typ-Struktur auf ein und demselben Diffraktometer (IPDS, Fa. Stoe) zu untersuchen und strukturell im Detail zu charakterisieren. Die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalysen (Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter) sind in den Tabn. 2 und 3 zusammengefaßt, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tab. 4.

Ergebnisse und Diskussion

Die monokline Kristallstruktur der ternären Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide vom Formeltyp CuMS₂ ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm, Gd, Tb; Raumgruppe: $P2_1/c$, $Z = 4$; z. B. CuLaS₂: $a = 662,04(6)$; $b = 730,89(6)$; $c = 692,73(6)$ pm; $\beta = 98,741(7)^\circ$; CuTbS₂: $a = 639,13(6)$; $b = 700,02(6)$; $c = 670,46(6)$ pm; $\beta = 98,214(7)^\circ$) enthält [CuS₄]⁷⁻-Tetraeder und [MS₇]¹¹⁻-Polyeder (überkappte trigonale Prismen; Abb. 1, oben) als charakteristische Baugruppen. Zunächst treten zwei [CuS₄]⁷⁻-Einheiten zu Tetraederdoppeln ([Cu₂S₆]¹⁰⁻) mit gemeinsamer Kante (Abb. 1, unten) zusammen. Durch deren Weiterkondensation über gemeinsame Ecken entstehen parallel (100) verlaufende gewellte Schichten der Zusammensetzung $\overset{2}{\sim}\{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$ (Abb. 2), die durch M^{3+} -Kationen in überkappt-trigonal-prismatischer Siebenerkoordination von S²⁻-Anionen dreidimensional vernetzt werden. Die Metall-Schwefel-Abstände in den [CuS₄]⁷⁻-Tetraedern überstreichen mit 230 bis 251 pm ein recht weites Intervall, während jene ($M-\text{S}$: 276–307 pm)

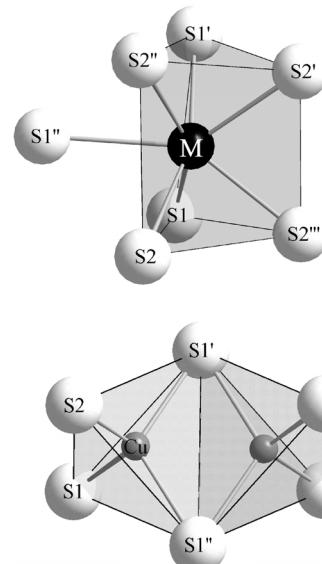


Abb. 1. Koordinationspolyeder $[\text{M}(\text{S}1)_3(\text{S}2)_4]^{11-}$ (oben) und Ansicht eines Doppels ($[\text{Cu}_2\text{S}_6]^{10-}$) aus zwei kantenverknüpften $[\text{Cu}(\text{S}1)_3(\text{S}2)]^{7-}$ -Tetraedern (unten) in der monoklinen A-CuMS₂-Struktur.

innerhalb der [MS₇]¹¹⁻-Polyeder vergleichsweise enger beieinanderliegen (vgl. Tab. 4). Auch die Winkel (S–Cu–S) innerhalb der [CuS₄]⁷⁻-Gruppen weichen mit $98-118^\circ$ recht stark vom idealen Tetraederwert ($109,5^\circ$) ab, wobei die Öffnungswinkel zur verknüpfenden Kante hin ($\text{S}1'-\text{Cu}-\text{S}1''$) und deren *trans*-ständige Gegenwinkel ($\text{S}2-\text{Cu}-\text{S}1$) mit $116-118^\circ$ stets die Maximalwerte markieren (vgl. Tab. 4). Erwartungsgemäß sind die bezüglich der Tetraederverknüpfung terminalen Cu–S-Abstände ($d(\text{Cu}-\text{S}2) = 230-233$, $d(\text{Cu}-\text{S}1) = 231-238$ pm)

	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$
Cu	U_{11}	269(6)	262(5)	164(4)	168(4)	135(3)	100(4)
	U_{22}	254(7)	246(5)	179(4)	164(3)	120(4)	115(4)
	U_{33}	439(8)	397(6)	281(4)	270(4)	277(6)	200(5)
	U_{23}	58(6)	67(4)	64(3)	58(3)	59(4)	42(3)
	U_{13}	161(6)	164(4)	106(3)	93(3)	117(4)	51(4)
	U_{12}	48(5)	39(4)	43(3)	40(3)	35(3)	28(3)
M	U_{11}	92(3)	129(2)	58(2)	83(2)	49(2)	20(2)
	U_{22}	78(3)	110(2)	61(2)	56(2)	28(2)	26(2)
	U_{33}	83(3)	127(2)	66(2)	70(2)	101(3)	55(2)
	U_{23}	-6(1)	-4(1)	-4(1)	-5(1)	-7(1)	-3(1)
	U_{13}	20(2)	41(1)	13(1)	16(1)	39(2)	-6(1)
	U_{12}	-4(1)	-6(1)	-7(1)	-6(1)	-7(1)	-5(1)
$S1$	U_{11}	110(7)	156(7)	69(5)	92(5)	45(5)	38(6)
	U_{22}	107(8)	122(6)	81(6)	74(5)	40(5)	44(6)
	U_{33}	103(7)	136(7)	74(5)	75(4)	99(7)	60(7)
	U_{23}	6(6)	5(5)	1(4)	4(3)	6(6)	-2(5)
	U_{13}	14(6)	39(6)	-2(4)	2(4)	21(5)	-17(5)
	U_{12}	11(6)	11(5)	16(4)	9(4)	-1(4)	1(5)
$S2$	U_{11}	93(7)	132(6)	57(5)	85(5)	45(5)	18(6)
	U_{22}	73(7)	123(6)	63(6)	68(4)	37(5)	29(5)
	U_{33}	87(7)	126(6)	62(5)	70(4)	92(7)	55(6)
	U_{23}	-2(6)	4(5)	2(4)	1(3)	5(5)	-1(5)
	U_{13}	20(5)	42(5)	10(4)	10(4)	26(4)	-10(5)
	U_{12}	3(6)	-1(5)	1(4)	-5(4)	-7(4)	3(4)

Tab. 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (pm^2)^a für die ternären Sulfide CuMS_2 ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm , Gd , Tb ; alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage $4e$ (x, y, z)).

^a U_{ij} ist definiert als anisotroper Auslenkungsparameter im Temperaturfaktor der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hl a^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$.

	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$
$M-\text{S}2$	288,0(2)	286,2(2)	284,1(2)	282,7(2)	279,6(2)	277,2(2)	275,7(2)
$M-\text{S}2'$	289,6(2)	287,3(2)	285,8(2)	284,3(2)	281,4(2)	278,6(2)	277,7(2)
$M-\text{S}1$	290,7(2)	290,5(2)	289,2(2)	288,1(2)	285,6(2)	283,2(2)	282,1(2)
$M-\text{S}1'$	291,2(2)	291,1(2)	289,3(2)	287,7(2)	284,9(2)	281,9(2)	280,8(2)
$M-\text{S}2''$	292,9(2)	290,9(2)	288,9(2)	286,7(2)	283,1(2)	279,5(2)	277,9(2)
$M-\text{S}2'''$	294,4(2)	292,0(2)	290,9(2)	289,7(2)	287,5(2)	285,3(2)	284,0(2)
$M-\text{S}1''$	306,9(2)	305,3(2)	304,0(2)	302,6(2)	299,2(2)	295,7(2)	294,5(2)
$\text{Cu}-\text{S}2$	232,8(2)	233,0(2)	233,2(2)	232,7(2)	231,9(2)	230,5(2)	230,1(2)
$\text{Cu}-\text{S}1$	237,6(2)	237,1(2)	235,9(2)	234,9(2)	232,9(2)	231,6(2)	231,1(2)
$\text{Cu}-\text{S}1'$	247,7(2)	246,9(2)	246,7(2)	245,9(2)	243,9(2)	242,3(2)	241,3(2)
$\text{Cu}-\text{S}1''$	251,1(2)	249,9(2)	247,7(2)	247,1(2)	246,4(2)	246,0(2)	245,1(2)
$\text{S}2-\text{Cu}-\text{S}1''$	97,8(1)	98,6(1)	99,1(1)	99,4(1)	99,9(1)	100,4(1)	100,7(1)
$\text{S}1-\text{Cu}-\text{S}1'$	104,2(1)	104,2(1)	103,8(1)	103,6(1)	103,5(1)	103,1(1)	102,9(1)
$\text{S}1-\text{Cu}-\text{S}1''$	108,3(1)	108,8(1)	109,2(1)	109,0(1)	108,6(1)	107,8(1)	107,8(1)
$\text{S}2-\text{Cu}-\text{S}1'$	113,8(1)	112,3(1)	111,8(1)	111,7(1)	111,3(1)	111,6(1)	111,3(1)
$\text{S}1'-\text{Cu}-\text{S}1''$	116,8(1)	116,2(1)	116,3(1)	116,3(1)	116,5(1)	116,8(1)	116,9(1)
$\text{S}2-\text{Cu}-\text{S}1$	116,4(1)	117,3(1)	117,3(1)	117,4(1)	117,7(1)	117,8(1)	117,9(1)

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in den Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfiden CuMS_2 ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm , Gd , Tb)

die kürzesten, während jene von Cu^+ zu den $(\text{S}1')^{2-}$ und $(\text{S}1'')^{2-}$ -Anionen der verknüpfenden Kante mit 241–248 bzw. 245–251 pm am längsten ausfallen. Dieser Effekt tritt auch bei den sechs Kantenlängen ($\equiv d(\text{S}^{2-}\dots\text{S}^{2-})$) der $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in Erscheinung: Hier stehen 415–425 pm für die verknüpfende Kante Werte von 365 bis 400 pm für die fünf übrigen gegenüber. Zwischen 332 und 362 pm treten allerdings innerhalb der $[\text{MS}_7]^{11-}$ -Polyeder gleich jeweils drei noch kürzere $\text{S}^{2-}\dots\text{S}^{2-}$ -Abstände auf, die bereits die Summe zweier S^{2-} -Ionenradien ($r_i = 184$ pm, $\text{CN} = 6$) [24] leicht unterschreiten. Im $[\text{M}(\text{S}1)(\text{S}2)]^-$

Teil der CuMS_2 -Struktur vom monoklinen A-Typ bilden die M^{3+} -Kationen mit den S^{2-} -Anionen ein komplexes ${}^3\{\text{M}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{4/4}\}^-$ -Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften $[\text{MS}_7]^{11-}$ -Polyedern (Abb. 3, oben) aus, das von seiner Topologie her der monoklinen EuI_2 -Struktur (Raumgruppe: $P2_1/c$) [25] (Abb. 3, unten) entspricht.

Im Sinne einer anti-isotypen Isopunktalbeschreibung lässt sich die Struktur der monoklinen Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide des Formeltyps CuMS_2 auch mit dem Aufbauprinzip von Lanthanid(III)-Oxidsulfiden ($M_2\text{OS}_2$ vom Typ II) [26] oder

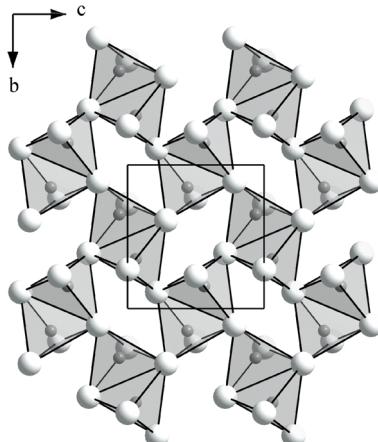


Abb. 2. Projektion der Schichten $2\{[\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}]^{3-}\}$ aus eckenverknüpften Doppeln ($[\text{Cu}_2\text{S}_6]^{10-}$) zweier $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder mit gemeinsamer Kante in der monoklinen A-CuMS₂-Struktur auf (100).

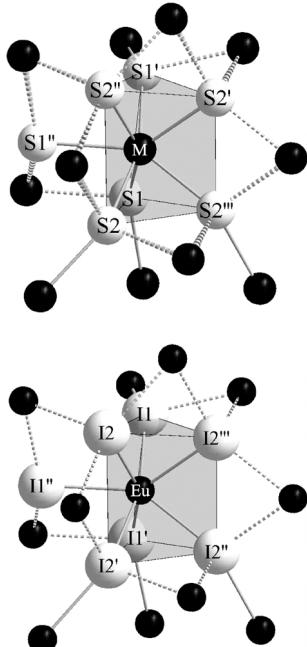


Abb. 3. Koordinationspolyeder $[\text{M}(\text{S1})_3(\text{S2})_4]^{11-}$ (oben) in der monoklinen A-CuMS₂-Struktur mit den benachbarten elf M^{3+} -Kationen zur Verdeutlichung der Verknüpfungsanalogie mit der topologisch äquivalenten Eu₂₊-Struktur (Koordinationspolyeder $[\text{Eu}(\text{I1})_3(\text{I2})_4]^{5-}$ (unten) mit den benachbarten elf Eu^{2+} -Kationen).

Lanthanid(III)-Oxidoxsilicaten ($\text{M}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ vom A-Typ) [27] vergleichen. Hier ordnen sich die M^{3+} -Kationen nach dem Motiv der hexagonal-dichtesten Kugelpackung an, während die Anionen in geordneter

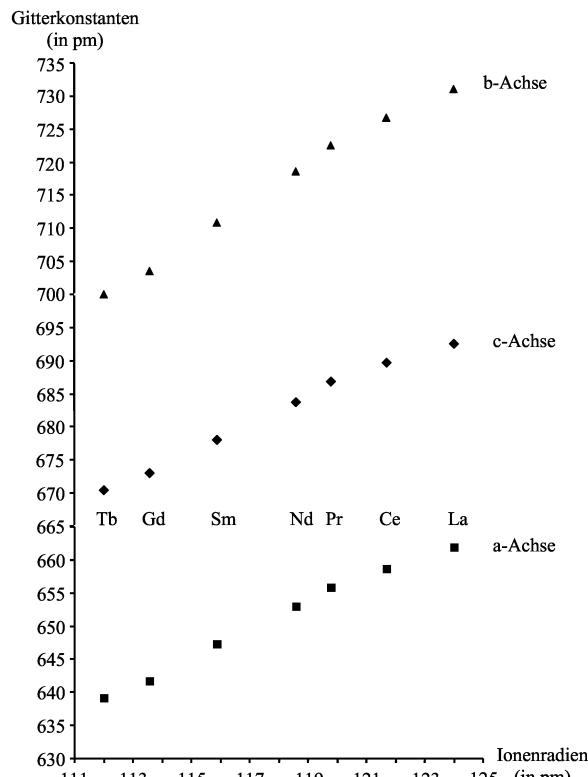


Abb. 4. Auftragung der Gitterkonstanten (Achslängen: a /pm, b /pm und c /pm) der monoklinen A-CuMS₂-Struktur ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) gegen den Ionenradius (r_i /pm) [24] der betreffenden M^{3+} -Kationen für CN = 7.

Weise sämtliche oktaedrische (S^{2-}) bzw. die Hälfte der oktaedrischen ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) und ein Viertel der tetraedrischen Lücken (O^{2-}) besetzt. Gemäß der anti-isotypen Schreibweise $[\text{O}(\text{S1})(\text{S2})(\text{M1})(\text{M2})]$ für die monoklinen Oxidsulfide M_2OS_2 -II (Raumgruppe: $P2_1/c$) [26] liegen in A-CuMS₂ *isopuntale* Verhältnisse vor, wenn man entsprechend der Formel $[\text{Cu}(\text{M})(\text{S1})(\text{S2})]$ Cu^+ gegen O^{2-} , $(\text{M1})^{3+}$ gegen $(\text{S1})^{2-}$, $(\text{M2})^{3+}$ gegen $(\text{S2})^{2-}$ sowie $(\text{S1})^{2-}$ gegen M^{3+} substituiert und $(\text{S2})^{2-}$ wegläßt. Bei den monoklinen Oxidoxsilicaten $\text{M}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ vom A-Typ (Raumgruppe: $P2_1/c$) [27] erfolgt in der anti-isotypen Schreibweise $[\text{O}([\text{SiO}_4])(\text{M1})(\text{M2})]$ der Ersatz von Cu^+ gegen O^{2-} , $(\text{M1})^{3+}$ gegen $(\text{S1})^{2-}$, $(\text{M2})^{3+}$ gegen $(\text{S2})^{2-}$ sowie $[\text{SiO}_4]^{4-}$ gegen M^{3+} .

Die an Stelle der kupfersulfidärmeren Zielverbindungen CuM₃S₅ oder CuM₅S₈ neben CuMS₂ erhaltenen Sesquisulfide M₂S₃ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ und Tb) fallen dabei im sogenannten C-Typ (kubisch, Raumgruppe: $I\bar{4}3d$) [28] an, einer kationende-

fekten Th_3P_4 -Struktur [29] mit $\text{CN}(M^{3+}) = 8$ (Trigondodekaeder). Trotz der prinzipiellen Möglichkeit der Einlagerung von Cu^+ in diese Wirtsmatrix ergaben sämtliche Röntgenstruktur- und EDX-Analysen [30] keinerlei Anhaltspunkte dafür. Wie in Abb. 4 dargestellt, wirkt sich der kleiner werdende Ionenradius des M^{3+} -Kations bei Durchlaufen der Lanthanidenreihe in einer stetigen Abnahme der Gitterkonstanten aus (Lanthanidenkontraktion). Die Metrik der Elementarzelle verkleinert sich ausgehend von CuLaS_2 mit $a \approx 662$, $b \approx 731$, $c \approx 693$ pm sukzessive und annähernd stetig bis hin zu CuTbS_2 mit $a \approx 639$, $b \approx 700$, $c \approx 671$ pm (vgl. Tab. 1). Alle Achslängen sind hiervon gleichermaßen betroffen. Auffallend dabei ist allerdings auch die kontinuierliche Schrumpfung des monoklinen β -Winkels von 98,7 ($M = \text{La}$) auf 98,2° ($M = \text{Tb}$), für die keine plausible Erklärung gegeben werden kann, die jedoch aufgrund ihres äußerst geringen Betrages auch keine merklichen strukturellen Auswirkungen hat.

Vergleicht man die Madelung-Anteile der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [31]) der beiden ternären Randvertreter CuLaS_2 (MAPLE = 1785 kcal/mol) und CuTbS_2 (MAPLE = 1851 kcal/mol) mit der MAPLE-Summe ($1/2 \times \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{S}) + 1/2 \times \text{MAPLE}(M_2\text{S}_3)$) der binären Komponenten Cu_2S (MAPLE = 677 kcal/mol) [32] und La_2S_3 (MAPLE = 2884 für den C-Typ [33] und 2859 kcal/mol für den A-Typ [34]) bzw. Tb_2S_3 (MAPLE = 3023 für den C-Typ [35] und 2995 kcal/mol für den U-Typ [36]), so fällt zunächst die generell sehr gute Übereinstimmung auf. Andererseits verblüfft, daß die Vergleiche der MAPLE-

Summen (1781 für $M = \text{La}$ bzw. 1850 kcal/mol für $M = \text{Tb}$) mit den jeweiligen C-Typ-Phasen ($\text{CN}(M^{3+}) = 8$) noch günstiger erscheinen als jene mit dem A-Typ für La_2S_3 (1768 kcal/mol) bzw. dem U-Typ für Tb_2S_3 (1836 kcal/mol), obwohl letztere mit $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 7$ und 8 (im A-Typ) [34] bzw. $\text{CN}(\text{Tb}^{3+}) = 7$ und 7+1 (im U-Typ) [36] doch näher an die Koordinationsverhältnisse in der monoklinen A-CuMS₂-Struktur ($\text{CN}(M^{3+}) = 7$) heranreichen sollten. Angesichts der Auslenkungsparameter für die Cu^+ -Kationen (vgl. Tab. 3) sticht ins Auge, daß insbesondere die U_{33} -Werte beim Übergang von der Terbium- bis zur Lanthan-Verbindung, also gegenläufig zur Lanthanidenkontraktion, von rund 260 in CuTbS_2 auf etwa 440 pm² in CuLaS_2 signifikant anwachsen. Dies gibt Anlaß zu der Hoffnung, daß zumindest in dem weitmaschigsten Vertreter CuLaS_2 eine gewisse Cu^+ -Ionenmobilität festzustellen sein müßte. Mit Untersuchungen zu dieser Problemstellung sind wir derzeit beschäftigt [37]. Über Synthese und Kristallstruktur der Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Sulfide vom Formeltyp CuMS₂ mit den schwereren Lanthanoid-Elementen ($M = \text{Dy} - \text{Lu}$) [38] in der orthorhombischen Struktur von CuYS_2 (Raumgruppe: Pnma) [7] werden wir alsbald berichten.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. Falk Lissner und Herrn Dr. Ingo Hartenbach sind wir für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten zu Dank verpflichtet.

- [1] R. Ballestracci, E.-F. Bertaut, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **C261**, 5064 (1965); Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. **1965**, 575 (1965).
- [2] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, C. Adolphe, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **C267**, 823 (1968).
- [3] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, A. Mazurier, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **C271**, 1317 (1970).
- [4] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, Ann. Chim. Paris **7**, 253 (1972).
- [5] T. Murugesan, J. Gopalakrishnan, Ind. J. Chem. **22A**, 469 (1983).
- [6] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, Acta Crystallogr. **B37**, 1901 (1981).
- [7] P. Lauxmann, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1608 (2000).
- [8] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, J. Phys. Chem. Solids **32**, 913 (1971).
- [9] O. V. Andreev, Russ. J. Inorg. Chem. **33**, 557 (1988); **34**, 909 (1989); **38**, 636 (1993); **38**, 641 (1993).
- [10] M. Onada, X.-A. Chen, A. Sato, H. Wada, J. Solid State Chem. **152**, 332 (2000).
- [11] M. Guymont, A. Tomas, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, Phys. Stat. Sol. **A121**, 21 (1990).
- [12] P. Lauxmann, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 9 (2001).
- [13] P. Lemoine, D. Carré, M. Guittard, Acta Crystallogr. **C42**, 390 (1986).
- [14] M. Palazzi, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **C292**, 7899 (1981); P. Lauxmann, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2253 (2000); S. Strobel, Th. Schleid, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [15] T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger, Acta Crystallogr. **B38**, 2872 (1982); M. Grupe, F. Lissner, Th. Schleid, W. Urland, Z. Anorg. Allg. Chem. **616**, 53 (1992);

- K.-J. Range, M. Andratschke, A. Gietl, Z. Kristallogr. NCS **211**, 816 (1996); H.-J. Zheng, J.-G. Mao, J.-S. Huang, J. Alloys Compds. **291**, 89 (1999); C. Sieke, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 131 (1999); **626**, 196 (2000); I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Kristallogr. NCS **217**, 175 (2002); C. Sieke, I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Naturforsch. **57b**, 1427 (2002).
- [16] I. Hartenbach, P. Lauxmann, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. **18**, 151 (2001); Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1408 (2004); I. Hartenbach, S. F. Meier, J. Wontcheu, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2907 (2002).
- [17] C. Sieke, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 131 (1999); I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1727 (2004); Z. Kristallogr. **220**, 206 (2005).
- [18] P. Lauxmann, S. Strobel, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2403 (2002).
- [19] Y. Wang, N. Sato, T. Fujino, Mater. Res. Bull. **36**, 1029 (2002).
- [20] G. G. Guseinov, A. S. Amirov, I. R. Amiraslanov, Kh. S. Mamedov, Dokl. Akad. Nauk SSR **40**, 62 (1984); J. Llanos, C. Mujica, V. Sanchez, W. Schnelle, R. Cardoso-Gil, J. Solid State Chem. **177**, 1388 (2004).
- [21] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als X-SHAPE (Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt (1999)), Karlsruhe (1993), Gießen (1996).
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 and SHELXS-97: Programs for Crystal Structure Determination and Refinement from Diffractometer Data, Göttingen (1997).
- [23] A. J. C. Wilson (Ed.), International Tables for Crystallography, Vol. C, 3rd Edit., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London (1992).
- [24] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
- [25] H. Bärnighausen, N. Schultz, Acta Crystallogr. **B25**, 1104 (1969).
- [26] K.-J. Range, K. G. Lange, A. Gietl, J. Less-Common Met. **158**, 137 (1990); Th. Schleid, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28**, 557 (1991); **29**, 1015 (1992); Z. Anorg. Allg. Chem. **602**, 39 (1991); F. Lissner, Th. Schleid, Z. Naturforsch. **47b**, 1614 (1992); J. Wontcheu, Th. Schleid, Z. Kristallogr. NCS **218**, 285 (2003).
- [27] Yu. I. Smolin, S. P. Tkachev, Kristallografiya **14**, 22 (1969); H. Müller-Bunz, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. **15**, 87 (1998); Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 613 (1999); C. Sieke, H. Müller-Bunz, Th. Schleid, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [28] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **1**, 265 (1948); **2**, 60 (1949); J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo, S. M. Golabi, L. Domange, Acta Crystallogr. **19**, 14 (1965); N. L. Eatough, A. W. Webb, H. T. Hall, Inorg. Chem. **8**, 2069 (1969); B. Anselment, H. Bärnighausen, M. Eitel, J. Less-Common Met. **116**, 1 (1986); F. Lissner, Th. Schleid, Z. Naturforsch. **47b**, 1614 (1992); K.-J. Range, A. Gietl, U. Klement, K. G. Lange, J. Less-Common Met. **158**, L 21 (1990); Th. Schleid, P. Lauxmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1053 (1999).
- [29] K. Meisel, Z. Anorg. Allg. Chem. **240**, 300 (1939).
- [30] S. Strobel, Dissertation, Univ. Stuttgart (2004); P. Lauxmann, Dissertation, Univ. Stuttgart (2005).
- [31] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966); **82**, 7 (1970); **92**, 106 (1980); Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970); Izv. Jugoslav. Centr. Krist. Zagreb **8**, 21 (1973); Z. Naturforsch. **50a**, 555 (1995).
- [32] H. T. Evans (Jr.), Nature **232**, 69 (1971); Z. Kristallogr. **150**, 299 (1979).
- [33] R. Mauricot, P. Gressier, M. Evain, R. Brec, J. Alloys Compds. **223**, 130 (1995).
- [34] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, Mater. Res. Bull. **4**, 227 (1969).
- [35] Th. Schleid, F. A. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 557 (1998).
- [36] Th. Schleid, Z. Naturforsch. **47b**, 45 (1992).
- [37] S. Strobel, A. Pfitzner, Th. Schleid, Monatsh. Chem., in Vorbereitung.
- [38] S. Strobel, Th. Schleid, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.