Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide: II. Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der Zusammensetzung CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) im orthorhombischen B-Typ

Coinage Metal Lanthanide Chalcogenides: II. Copper(I) Lanthanide(III) Sulfides of the Composition CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) with the Orthorhombic B-Type Structure

Sabine Strobel und Thomas Schleid

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-64241.
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b*, 15 – 22; eingegangen am 10. August 2006

Single crystals of the ternary copper(I) lanthanide(III) sulfides with the composition CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) are formed within seven days at 750 °C by oxidation of elemental copper and lanthanide metal with sulfur (molar ratio: 1 : 1 : 2, evacuated silica tubes) in equimolar quantities of CsCl, CsBr or CsI as fluxing agents. The CuYS$_2$-type crystal structures (orthorhombic, *Pnma*, Z = 4; *e. g.* CuDyS$_2$: a = 1342.51(9), b = 397.96(3), c = 627.43(5) pm and CuLuS$_2$: a = 1315.06(9), b = 391.04(3), c = 624.18(5) pm) exhibit chains of *cis* edge-linked [CuS$_4$]$^{7-}$ tetrahedra with the composition $^1_\infty\{[\mathrm{Cu(S1)}_{3/3}\mathrm{(S2)}_{1/1}]^{3-}\}$ which run parallel to [010] and show hexagonal rod packing. Charge compensation and three-dimensional interconnection of these anionic strands occur *via* octahedrally coordinated M^{3+} cations surrounded by six S^{2-} anions. These [MS$_6$]$^{9-}$ octahedra share vertices and edges to form a three-dimensional network $^3_\infty\{[M\mathrm{(S1)}_{3/3}\mathrm{(S2)}_{3/3}]^{-}\}$ with the ramsdellite-type topology of γ-MnO$_2$. The metal sulfur distances within the [MS$_6$] polyhedra are very similar (M–S: 263 – 279 pm), whereas those within the [CuS$_4$] units cover the ranges 227 – 230 (Cu–S2) and 231 – 233 (Cu–S1) as well as 250 – 252 pm (Cu–S1′, 2×). The present work is the first comprehensive X-ray single crystal diffraction study of the complete isotypic B-type series CuMS$_2$ (M = Dy – Lu).

Key words: Sulfides, Lanthanides, Copper, Crystal Structures

Einleitung

Bereits seit 1965 stellen ternäre Kupfer(I)-Seltenerd-Metall(III)-Sulfide [1] aufgrund ihres Cu$^+$-Kationenleiterpotentials interessante Forschungsobjekte in der präparativen, strukturanalytischen und materialorientierten Festkörperchemie dar. Bislang sind allein für die Summenformel CuMS$_2$ (M = Sc, Y, La – Nd, Sm, Gd – Lu [2 – 5]) drei unterschiedliche Strukturtypen bekannt. Mit den leichten Lanthaniden M = La – Nd, Sm, Gd und Tb kristallisieren diese Sulfide CuMS$_2$ monoklin im sogenannten A-Typ (Raumgruppe: $P2_1/c$) [6 – 10], während CuYS$_2$ im orthorhombischen B-Typ (Raumgruppe: *Pnma*) [11] vorliegt. Anderslautende Berichte über orthorhombisches CuYS$_2$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ [12] sind dagegen unzutreffend. Zudem ist die Kristallstruktur von CuScS$_2$ in der Literatur als trigonaler C-Typ (Raumgruppe: $P3m1$ [13]) beschrieben. Weitere Untersuchungen, bei denen die schwereren Lanthanide sowie das Yttrium als dreiwertiges Metall Verwendung finden, berichten über trigonale Verbindungen des Formeltyps Cu$_{2-x}M_{(2+x)/3}$S$_2$ (M = Y; Tb – Lu) [4, 14] mit zum Teil erheblichen Phasenbreiten ($0 \leq x \leq 0{,}667$; Grenzzusammensetzungen: 3 Cu$_2$S · M_2S$_3$ (≡ Cu$_{2,000}M_{0,667}$S$_2$) [15] und $^3/_2$ Cu$_2$S · M_2S$_3$ (Cu$_{1,333}M_{0,889}$S$_2$) [16]), unter denen sogar lückenlose Mischkristallreihen [17] ausgebildet werden können. Auch für Lanthan und die leichteren Lanthanide existieren Literatureinträge für Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide, deren Zusammensetzungen von CuMS$_2$ abweichen sollen. So wurde schon im Jahre 1972 von Verbindungen des Formeltyps CuM_5S$_8$ berichtet [4], die wir jedoch *nicht* nachzuvollziehen in der Lage sind [10]. Durch Versuche zur Darstellung ternärer Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide im System Cu$_2$S/M_2S$_3$ lässt sich für die leichten Lanthanide (M = La – Nd, Sm, Gd, Tb) nur die Existenz von

0932–0776 / 07 / 0100–0015 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

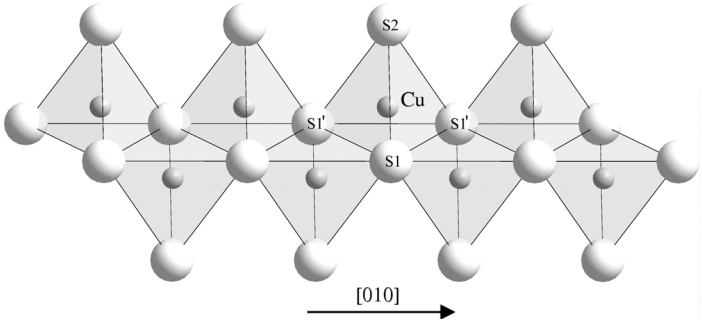

Abb. 1. Entlang [010] verlaufende $^1_\infty\{[Cu(S1)_{3/3}(S2)_{1/1}]^{3-}\}$-Kette aus *cis*-kantenverknüpften $[CuS_4]^{7-}$-Tetraedern in der orthorhombischen B-CuMS_2-Struktur.

Verbindungen der Summenformel CuMS_2 bestätigen, die im monoklinen A-Typ mit der $CuLaS_2$-Struktur [6] kristallisieren. Somit war aber auch erstmalig ein Vergleich dieser kompletten Verbindungsserie anhand von Einkristalldaten möglich [10]. Nun haben weiterführende Versuche gezeigt, dass Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide mit den schweren Lanthaniden M = Dy – Lu nicht nur als trigonale Verbindungen des Formeltyps $Cu_{2-x}M_{(2+x)/3}S_2$ vorkommen, sondern dass auch Substanzen mit der streng definierten Zusammensetzung CuMS_2 (M = Dy – Lu) existieren, deren Kristallstruktur analog zu jener von $CuYS_2$ im orthorhombischen B-Typ [11] zu beschreiben ist. Anhand von Einkristalldaten dieser Verbindungen kann nun erstmals also auch die isotype Reihe der Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide CuMS_2 (M = Dy – Lu) vom B-Typ als vollständig strukturell charakterisiert abgehandelt werden.

Experimenteller Teil

Ternäre Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der schweren Lanthanide (M = Dy – Lu) mit der Zusammensetzung CuMS_2, die im sogenannten B-Typ kristallisieren, lassen sich analog zu den entsprechenden ternären Sulfiden der leichteren Lanthanide (M = La – Nd, Sm, Gd, Tb) im A-Typ [10] aus den Elementen darstellen. Durch Umsetzung von Kupfer (Aldrich; 99,999 %), Lanthanid-Metall (M = Dy – Lu: Chempur; 99,99 %) und Schwefel (Johnson-Matthey; 99,9995 %) im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 2 und Zugabe von vergleichbaren Mengen an CsBr (E. Merck, *suprapur*) als Flussmittel entstehen bei Temperaturen zwischen 750 und 900 °C nach fünf bis sieben Tagen hellgelbe, lattenförmige Einkristalle vom Formeltyp CuMS_2. Temperaturen oberhalb von 900 °C begünstigen dagegen die Bildung von trigonalen Phasen $Cu_{2-x}M_{(2+x)/3}S_2$ [4, 14], die wohl durch Drillingsbildung aus den CuMS_2-Vorläufern unter Ausscheidung der Lanthanid-Sesquisulfide (M_2S_3) entstehen. Bei verschiedenen Versuchen, die Elemente Kupfer, Erbium und Schwefel exemplarisch in unterschiedlichen molaren Verhältnissen einzusetzen (Tab. 1), konnten lediglich $CuErS_2$ im B-Typ bzw. $Cu_{2-x}Er_{(2+x)/3}S_2$-Vertreter (insbesondere $Cu_{1,45}Er_{0,85}S_2$ [17]), neben den binären Phasen Cu_2S (Chalkosit-Typ) [18] und Er_2S_3 (D-Typ) [19], nachgewiesen werden. Dabei scheint ein formaler Überschuss an Cu_2S die Bildung von $Cu_{1,45}Er_{0,85}S_2$ naturgemäß zu begünstigen. Tauglich erscheinende Einkristalle der CuMS_2-Vertreter vom orthorhombischen B-Typ (M = Dy – Lu) mit $CuYS_2$-Struktur wurden unter Paraffinöl ausgesucht und auf einem κ-CCD-Einkristallröntgendiffraktometer (vgl. Tab. 2 zu Einzelheiten der Bedingungen) vermessen. Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturanalysen (Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter) sind in Tab. 3 und 4 zusammengefasst, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tab. 5.

Tab. 1. Verschiedene Versuche zur Darstellung ternärer Verbindungen aus Kupfer, Erbium und Schwefel mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen der elementaren Edukte.

molares Verhältnis Cu : Er : S	molares Verhältnis $Cu_2S : Er_2S_3$	erwartete Verbindungen	experimentell nachgewiesene Verbindungen
3 : 1 : 3	3 : 1	Cu_3ErS_3	$Cu_{1,60}Er_{0,80}S_2$
4 : 2 : 5	2 : 1	$Cu_4Er_2S_5$	$Cu_{1,45}Er_{0,85}S_2$
6 : 4 : 9	3 : 2	$Cu_6Er_4S_9$	$Cu_{1,45}Er_{0,85}S_2$
1 : 1 : 2	1 : 1	$CuErS_2$	$CuErS_2$
4 : 6 : 11	2 : 3	$Cu_4Er_6S_{11}$	$CuErS_2$ und Er_2S_3
2 : 4 : 7	1 : 2	$Cu_2Er_4S_7$	$CuErS_2$ und Er_2S_3
1 : 3 : 5	1 : 3	$CuEr_3S_5$	$CuErS_2$ und Er_2S_3
1 : 5 : 8	1 : 5	$CuEr_5S_8$	$CuErS_2$ und Er_2S_3

Ergebnisse und Diskussion

Die ternären Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide CuMS_2 der schweren Lanthanide (M = Dy – Lu) kristallisieren analog zu $CuYS_2$ [11] im orthorhombischen B-Typ (Raumgruppe: *Pnma*, Z = 4; z. B. $CuDyS_2$: a = 1342,51(9), b = 397,96(3), c = 627,43(5) pm und $CuLuS_2$: a = 1315,06(9), b = 391,04(3), c = 624,18(5) pm für die beiden Randvertreter). Bei den Repräsentanten des B-CuMS_2-Typs (M = Dy – Lu)

Tab. 2. Kristallographische Daten für die Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) und ihre Bestimmung[a].

a) *Kristallographische Daten.* Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: *Pnma* (Nr. 62), Zahl der Formeleinheiten: Z = 4.

Verbindung	Gitterkonstanten a [pm]	b [pm]	c [pm]	V_m[b]	D_x[c]
$CuDyS_2$	1342,51(9)	397,96(3)	627,43(5)	50,467(8)	5,749(8)
$CuHoS_2$	1336,82(9)	396,58(3)	626,67(5)	50,018(8)	5,850(8)
$CuErS_2$	1331,24(9)	395,17(3)	625,96(5)	49,576(8)	5,949(8)
$CuTmS_2$	1325,73(9)	393,79(3)	625,32(5)	49,148(8)	6,035(8)
$CuYbS_2$	1320,35(9)	392,41(3)	624,70(5)	48,729(8)	6,171(8)
$CuLuS_2$	1315,06(9)	391,04(3)	624,18(5)	48,324(8)	6,262(8)

[a] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern 415066 ($CuDyS_2$), 415068 ($CuHoS_2$), 415067 ($CuErS_2$), 415070 ($CuTmS_2$), 415065 ($CuYbS_2$) und 415069 ($CuLuS_2$) angefordert werden; [b] molares Volumen [cm^3 mol^{-1}]; [c] berechnete Dichte [g cm^{-3}].

b) *Messparameter.* Messgerät κ-CCD (Fa. Nonius); verwendete Strahlung Mo-K_α (λ = 71,073 pm; Graphitmonochromator).

Verbindung	Messbereich $\pm h_{max}$	$\pm k_{max}$	$\pm l_{max}$	Messgrenze θ_{max} [°]	$F(000)$	Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]
$CuDyS_2$	17	5	8	27,4	508	29,41
$CuHoS_2$	17	5	8	27,4	512	31,00
$CuErS_2$	17	5	8	27,4	516	32,73
$CuTmS_2$	17	5	8	27,4	520	34,58
$CuYbS_2$	28	8	13	50,4	524	36,26
$CuLuS_2$	17	5	8	27,3	528	38,19

c) *Datenreduktion.* Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisation- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur: Programm HABITUS/X-SHAPE [35].

Verbindung	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetrie-unabhängig	R_{int}	R_σ	Zahl der Reflexe mit $\lvert F_o\rvert \geq 4\sigma(F_o)$
$CuDyS_2$	5713	434	0,057	0,025	385
$CuHoS_2$	6764	432	0,079	0,029	381
$CuErS_2$	6286	428	0,045	0,020	405
$CuTmS_2$	5204	423	0,092	0,040	353
$CuYbS_2$	19306	1871	0,091	0,046	1361
$CuLuS_2$	5082	416	0,080	0,031	349

d) *Strukturlösung und -verfeinerung.* Programme SHELXS-97/SHELXS-97 [36], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [37].

Verbindung	R_1	R_1 mit $\lvert F_o\rvert \geq 4\sigma(F_o)$	wR_2	Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte ρ [$e^- \times 10^6$ pm^{-3}] max.	min.
$CuDyS_2$	0,028	0,023	0,048	1,044	0,0035(4)	1,37	−1,22
$CuHoS_2$	0,034	0,028	0,051	1,145	0,0037(4)	1,26	−1,17
$CuErS_2$	0,029	0,027	0,065	1,095	0,0043(6)	3,20	−1,64
$CuTmS_2$	0,041	0,029	0,048	1,087	–	2,26	−1,09
$CuYbS_2$	0,079	0,051	0,136	1,122	0,0192(9)	5,08	−5,76
$CuLuS_2$	0,034	0,027	0,055	1,087	–	2,05	−1,20

besteht die Kupfer-Schwefel-Teilstruktur nicht wie bei den Kupfer-Lanthanid-Sulfiden der leichteren Lanthanide CuMS$_2$ vom A-Typ (M = La – Nd, Sm, Gd, Tb) [10] aus $^2_\infty\{[Cu(S1)_{3/3}(S2)_{1/1}]^{3-}\}$-Schichten, sondern aus entlang [010] verlaufenden $^1_\infty\{[Cu(S1)_{3/3}(S2)_{1/1}]^-\}$-Ketten, die durch *cis*-kantenverknüpfte $[CuS_4]^{7-}$-Tetraeder gebildet werden (Abb. 1). Die vier Cu^+–S^{2-}-Abstände fallen paarweise in zwei recht unterschiedliche Intervalle, die einmal um 230 pm (d(Cu–S2) und d(Cu–S1)), das andere Mal um 250 pm (d(Cu–S1′), 2×) zu liegen kommen (vgl. Tab. 5), wobei in Verbindung mit den kürzesten Abständen die größten Winkel (∡(S1–Cu–S2) ≥ 120°) auftreten. Zwischen diesen nach Art einer hexagonal dichtesten Stabpackung gebündelten $^1_\infty\{[CuS_2]^{3-}\}$-Ketten sind die M^{3+}-Kationen so eingebettet, dass sie von sechs S^{2-}-Anionen in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben sind

Tab. 3. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{23})$ [pm^2] für die ternären Sulfide CuMS$_2$ (M = Dy – Lu; alle Teilchen besetzen die spezielle Punktlage 4c $(x, 1/4, z)$ mit $y/b = 1/4$).

		M = Dy	M = Ho	M = Er	M = Tm	M = Yb	M = Lu
Cu	x/a	0,4478(1)	0,4469(1)	0,4466(1)	0,4456(1)	0,4454(1)	0,4443(1)
	z/c	0,3885(2)	0,3890(2)	0,3901(2)	0,3921(3)	0,3923(2)	0,3944(3)
	U_{eq}	356(4)	379(4)	310(4)	379(4)	319(3)	460(5)
M	x/a	0,13466(3)	0,13474(3)	0,13475(3)	0,13466(3)	0,13481(2)	0,13486(4)
	z/c	0,49264(7)	0,49299(8)	0,49370(6)	0,49373(9)	0,49404(4)	0,49455(9)
	U_{eq}	126(2)	152(2)	93(2)	160(2)	117(1)	223(2)
S1	x/a	0,4622(2)	0,4617(2)	0,4617(2)	0,4611(2)	0,4616(1)	0,4614(2)
	z/c	0,7590(4)	0,7600(4)	0,7607(4)	0,7607(4)	0,7630(3)	0,7631(5)
	U_{eq}	123(4)	137(5)	90(5)	142(5)	113(2)	218(6)
S2	x/a	0,2935(2)	0,2931(2)	0,2921(2)	0,2917(2)	0,2906(1)	0,2904(2)
	z/c	0,2308(4)	0,2313(4)	0,2287(4)	0,2287(4)	0,2261(3)	0,2282(5)
	U_{eq}	144(4)	165(5)	113(5)	168(5)	136(3)	231(6)

Tab. 4. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [pm^2] für die ternären Sulfide CuMS$_2$ (M = Dy – Lu; alle Teilchen besetzen die spezielle Punktlage 4c $(x, 1/4, z)$, für die $U_{12} = U_{23} = 0$ gilt).

		M = Dy	M = Ho	M = Er	M = Tm	M = Yb	M = Lu
Cu	U_{11}	348(8)	365(9)	300(8)	364(8)	325(6)	422(10)
	U_{22}	480(9)	508(11)	434(10)	505(11)	416(7)	574(12)
	U_{33}	240(8)	263(8)	194(8)	269(9)	215(5)	383(11)
	U_{13}	−91(6)	−71(7)	−77(6)	−93(7)	−74(4)	−74(9)
M	U_{11}	117(2)	144(3)	89(3)	154(2)	115(1)	180(3)
	U_{22}	116(2)	153(3)	91(3)	162(2)	107(1)	199(3)
	U_{33}	145(2)	159(3)	99(3)	164(2)	130(1)	290(3)
	U_{13}	10(2)	8(2)	6(2)	16(2)	8(1)	13(2)
S1	U_{11}	128(9)	167(11)	104(10)	130(10)	119(5)	179(12)
	U_{22}	143(10)	153(12)	98(10)	230(14)	110(5)	217(14)
	U_{33}	98(10)	90(10)	69(10)	66(11)	111(5)	259(15)
	U_{13}	−2(8)	8(10)	−14(8)	−8(9)	0(4)	20(12)
S2	U_{11}	140(10)	175(11)	115(10)	165(11)	130(6)	196(13)
	U_{22}	156(10)	192(13)	122(11)	191(14)	132(6)	238(14)
	U_{33}	136(10)	128(11)	103(11)	148(12)	146(6)	259(15)
	U_{13}	50(9)	35(10)	38(8)	62(10)	47(5)	49(13)

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in den Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfiden CuMS$_2$ (M = Dy – Lu).

	M = Dy	M = Ho	M = Er	M = Tm	M = Yb	M = Lu
M–S2 (2×)	266,9(2)	266,3(2)	264,9(2)	264,4(2)	263,1(2)	263,0(2)
M–S2′	269,2(2)	267,8(2)	267,2(2)	266,1(2)	265,2(2)	263,6(2)
M–S1′	279,1(2)	278,3(2)	277,0(2)	276,6(2)	274,5(2)	273,7(2)
M–S1 (2×)	279,3(2)	278,0(2)	277,1(2)	275,9(2)	274,8(2)	274,1(2)
Cu–S2	229,6(2)	228,1(2)	229,2(2)	228,2(2)	229,2(2)	227,4(2)
Cu–S1	233,3(2)	233,3(2)	232,9(2)	231,4(2)	232,6(2)	231,2(2)
Cu–S1′ (2×)	250,5(2)	250,9(2)	250,7(2)	251,4(2)	251,0(2)	251,5(2)
S1–Cu–S2	120,3(1)	120,5(1)	121,1(1)	121,7(1)	122,2(1)	122,7(1)
S1′–Cu–S1′	105,2(1)	104,4(1)	104,0(1)	103,1(1)	102,9(1)	102,0(1)
S1–Cu–S1′ (2×)	109,2(1)	109,2(1)	109,5(1)	109,6(1)	109,9(1)	110,0(1)
S1′–Cu–S2 (2×)	106,0(1)	106,1(1)	105,7(1)	105,7(1)	105,1(1)	105,1(1)

(Abb. 2). Diese $[MS_6]^{9-}$-Oktaeder bauen untereinander ein $^3_\infty\{[M(S1)_{3/3}(S2)_{3/3}]^-\}$-Netzwerk auf, so dass jedes Polyeder von vier $[MS_6]^{9-}$-Nachbareinheiten über Kante und vier weiteren über Ecke verbunden ist (Abb. 2 und 3). Daraus ergeben sich entlang [010] verlaufende Doppelketten aus vierfach

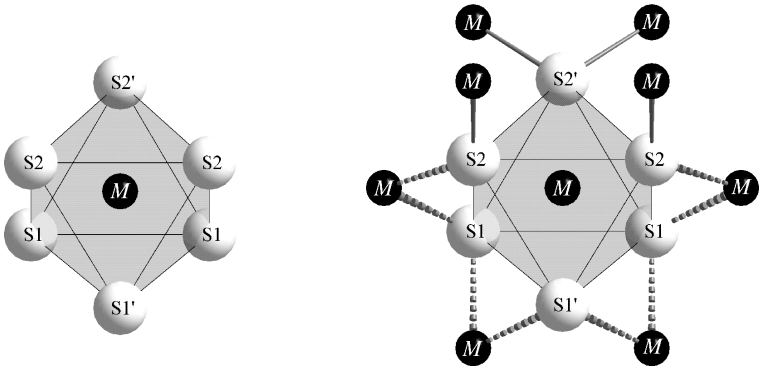

Abb. 2. Koordinationspolyeder $[M(S1)_3(S2)_3]^{9-}$ (*links*) in der orthorhombischen B-CuMS$_2$-Struktur mit den benachbarten acht M^{3+}-Kationen (*rechts*) zur Verdeutlichung der Verknüpfungsanalogie mit der topologisch äquivalenten Ramsdellit-Struktur (γ-MnO_2).

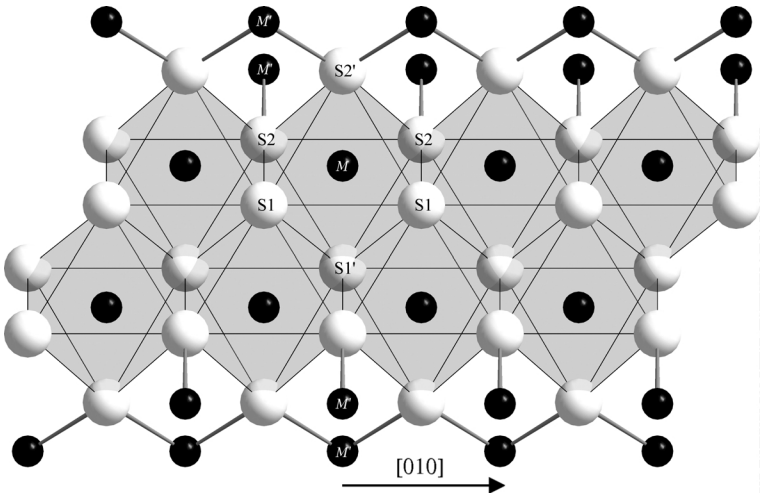

Abb. 3. Entlang [010] verlaufende Doppelkette aus vierfach *cis*-kantenverknüpften $[MS_6]^{9-}$-Oktaedern in der orthorhombischen B-CuMS$_2$-Struktur. Die Doppelketten sind untereinander über Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk nach Art der Ramsdellit-Struktur (γ-MnO_2) verknüpft. Die mit M' bezeichneten M^{3+}-Kationen gehören jeweils zu Nachbardoppelketten.

cis-kantenverknüpften $[MS_6]^{9-}$-Oktaedern, die untereinander über Ecken zu einem Ramsdellit-analogen $^3_\infty\{[MS_2]^-\}$-Gerüst (Ramsdellit: γ-MnO_2 [20, 21]) verknüpft sind, in dessen Lücken die Cu^+-Kationen Platz finden. Da die Ionenradien von Dy^{3+} bis Lu^{3+} [22] aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion stetig abnehmen, schrumpfen auch die kristallographischen Achsen der B-CuMS$_2$-Serie mit steigender Ordnungszahl von M (M = Dy – Lu) kontinuierlich, und die Lanthanid-Schwefel-Abstände ($d(M^{3+}$–$S^{2-})$ = 263–279 pm) innerhalb der $[MS_6]^{9-}$-Oktaeder werden kleiner (vgl. Tab. 5). Während die Längen der *a*- und *b*-Achsen um *ca.* 2 % abnehmen, ist entlang der *c*-Achse von der Dysprosium- zur Lutetium-Verbindung hin mit einer Abnahme um nur 0,5 % kaum ein Effekt zu beobachten (Abb. 4).

Die Kristallstruktur des orthorhombischen B-Typs der Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide CuMS$_2$ kann aber auch als Auffüllungsvariante einer hexagonal dichtesten Kugelpackung aus S^{2-}-Anionen beschrieben werden. In dieser nur leicht verzerrten Packung besetzen die M^{3+}-Kationen geordnet jeweils die Hälfte der Oktaederlücken innerhalb einer jeden Zwischenschicht, während die Cu^+-Kationen in einem Viertel der Tetraederlücken zu finden sind (Abb. 5 und 6). Mit Hilfe dieser Strukturbeschreibung lassen sich in Analogie zu den ternären Sulfiden CuMS$_2$ vom A-Typ, deren Kristallstruktur *anti*-isopuntal betrachtet als eng verwandt mit jenen von Dy_2OS_2-II [23] bzw. $Ho_2O[SiO_4]$ [24] (alle drei monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$) zu verstehen ist, auch für die CuMS$_2$-Vertreter vom B-Typ (M = Dy – Lu) ähnliche (*anti*-isopuntale) Strukturmotive wie in der zweiten, weniger dichten Modifikation (Form I) von Dy_2OS_2 und dem damit isotypen Gd_2OSe_2 [25] auffinden. In Gd_2OSe_2, das ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* kristallisiert, sind die Gd^{3+}-Kationen so angeordnet, dass sie eine verzerrte, hexagonal dichteste Packung aufbauen. In dieser besetzen die O^{2-}-Anionen auf die gleiche Art und Weise wie in den

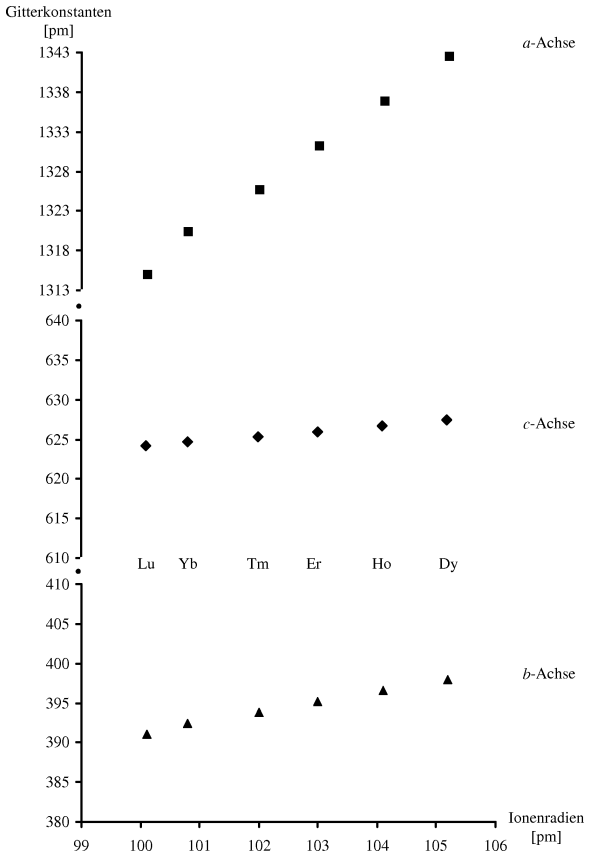

Abb. 4. Auftragung der Gitterkonstanten der orthorhombischen B-CuMS$_2$-Struktur (M = Dy – Lu) gegen den Ionenradius r_i [22] der betreffenden M^{3+}-Kationen für CN = 6.

B-CuMS$_2$-Vertretern die Cu$^+$-Kationen ein Viertel der Tetraederlücken. Da jedoch die Anzahl der Se^{2-}-Anionen, die in Gd$_2$OSe$_2$ die Oktaederlücken besetzen sollten, im Vergleich zur Anzahl der Y^{3+}-Kationen im B-CuYS$_2$-Typ verdoppelt ist, ergeben sich hier deutliche Unterschiede zwischen den beiden Strukturen. Dennoch kann CuYS$_2$ im B-Typ gemäß [(S1)(S2)CuY] als gleichsam *anti*-isotyp zu Gd$_2$OSe$_2$ (und Dy$_2$OS$_2$-I) bezeichnet werden, wenn gemäß der Formel [(Gd1)(Gd2)O(Se1)(Se2)] (Se2)$^{2-}$ ersatzlos gestrichen und anschließend die Ionen wie folgt ausgetauscht werden: (Gd1)$^{3+}$ ↔ (S1)$^{2-}$, (Gd2)$^{3+}$ ↔ (S2)$^{2-}$, O^{2-} ↔ Cu$^+$, (Se1)$^{2-}$ ↔ Y^{3+}. Eine ähnliche Beschreibung kann auch für die trigonalen Phasen Cu$_{2-x}M_{(2+x)/3}$S$_2$ am Beispiel von Cu$_{1,45}$Er$_{0,85}$S$_2$ [17] erfolgen, wenn man in den sauerstoffreichen Seltenerd-Metall(III)-Oxidsulfiden M_2O$_2$S (M = Y; La – Nd, Sm – Lu) [26, 27] vom Ce$_2$O$_2$S-Typ (trigonal, $P\bar{3}m1$) [28], deren CaAl$_2$Si$_2$-analoge Struktur [29] auf

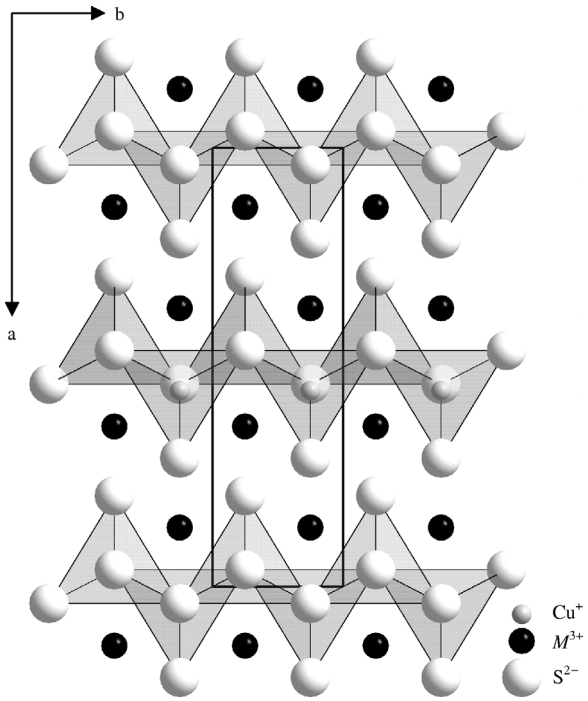

Abb. 5. Kristallstruktur der ternären Sulfide CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) vom orthorhombischen B-Typ mit Blick entlang [001].

einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von M^{3+}-Kationen mit O^{2-}-Anionen in den tetraedrischen und S^{2-}-Anionen in den oktaedrischen Lücken innerhalb alternierender Zwischenschichten beruht, M^{3+} gegen S^{2-}, O^{2-} gegen Cu$^+$ sowie S^{2-} gegen M^{3+} austauscht und beide Kationensorten im daraus formal resultierenden Formeltyp „Cu$_2M$S$_2$“ statistisch so unterbesetzt, dass Elektroneutralität gemäß Cu$_{1,45}M_{0,85}$S$_2$ (Raumgruppe: ebenfalls $P\bar{3}m1$) [17] resultiert.

Vergleiche der *Madelung*-Anteile der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [30, 31]) der ternären Sulfide CuMS$_2$ vom B-Typ (CuDyS$_2$: 1859, CuHoS$_2$: 1865, CuErS$_2$: 1871, CuTmS$_2$: 1877, CuYbS$_2$: 1884 und CuLuS$_2$: 1889 kcal/mol) mit der MAPLE-Summe ($1/2 \times$ MAPLE(Cu$_2$S) + $1/2 \times$ MAPLE(M_2S$_3$)) der binären Komponenten zeigen ein verblüffend stimmiges Bild. Legt man allen Berechnungen MAPLE(Cu$_2$S) = 677 kcal/mol [18] zugrunde, so ist es kaum von Bedeutung, welche Modifikation der betreffenden Lanthanid-Sesquisulfide herangezogen wird. Sowohl mit A-Dy$_2$S$_3$ (CN(Dy^{3+}) = 7 und 8) [32] (MAPLE = 3012 kcal/mol), U-Ho$_2$S$_3$ (CN(Ho^{3+}) = 7 und 7 + 1) [19] (MAPLE = 3023 kcal/mol), D-Er$_2$S$_3$ (CN(Er^{3+}) = 6 und 7) [19] (MAPLE = 3041 kcal/mol)

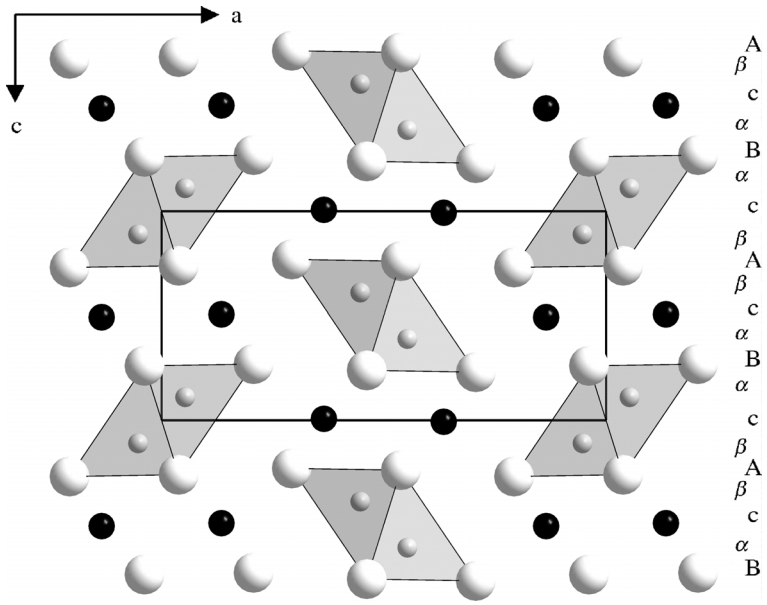

Abb. 6. Projektion der Kristallstruktur der ternären Sulfide CuMS$_2$ (M = Dy – Lu) vom orthorhombischen B-Typ auf (010). Es liegt eine hexagonal dichteste Packung aus S^{2-}-Anionen (A, B) vor, in der die Hälfte der Oktaederlücken (c) mit M^{3+}- und ein Viertel der Tetraederlücken (α, β), mit Cu^{+}-Kationen besetzt sind.

sowie F- Tm_2S_3 (CN(Tm^{3+}) = 6, 7 und 8) [33, 34] (MAPLE = 3044 kcal/mol) als auch mit T-Yb_2S_3 (CN(Yb^{3+}) = 6) [34] (MAPLE = 3066 kcal/mol) und E-Lu_2S_3 (CN(Lu^{3+}) = 6) [19] (MAPLE = 3087 kcal/mol) kommen Summen (1845, 1850, 1859, 1861, 1872 bzw. 1882 kcal/mol) zustande, die Abweichungen von maximal +0,8 % von den MAPLE-Werten der ternären CuMS$_2$-Phasen aufweisen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung sowie den Herren Dr. Falk Lissner und Dr. Ingo Hartenbach für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

[1] R. Ballestracci, E.-F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1965**, *C261*, 5064; R. Ballestracci, E.-F. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **1965**, 575.
[2] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, C. Adolphe, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, *C267*, 823.
[3] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, A. Mazurier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1970**, *C271*, 1317.
[4] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Ann. Chim. Paris* **1972**, *7*, 253.
[5] T. Murugesan, J. Gopalakrishnan, *Ind. J. Chem.* **1983**, *22A*, 469.
[6] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1901.
[7] P. Lauxmann, S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2403.
[8] Y. Wang, N. Sato, T. Fujino, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *36*, 1029.
[9] G. G. Guseinov, A. S. Amirov, I. R. Amiraslanov, Kh. S. Mamedov, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR* **1984**, *40*, 62; J. Llanos, C. Mujica, V. Sanchez, W. Schnelle, R. Cardoso-Gil, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1388.
[10] S. Strobel, P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 917.
[11] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1608.
[12] L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, I. D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd.* **2005**, *388*, 59; L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd.* **2005**, *402*, 89.
[13] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32*, 913.
[14] O. V. Andreev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1988**, *33*, 557; *ibid.* **1989**, *34*, 909; *ibid.* **1993**, *38*, 636; *ibid.* **1993**, *38*, 641.
[15] M. Onada, X.-A. Chen, A. Sato, H. Wada, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 332.
[16] M. Guymont, A. Tomas, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, *Phys. Stat. Sol.* **1990**, *A121*, 21.
[17] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 9.

[18] H. T. Evans, Jr., *Nature* **1971**, *232*, 69; H. T. Evans, Jr., *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 299.
[19] Th. Schleid, F. Lissner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 19.
[20] A. M. Bystroem, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 163; Yu. D. Kondrashev, A. I. Žaslavskii, *Izv. Avad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **1951**, *15*, 179.
[21] H. Miura, H. Kudou, J. H. Choi, Y. Hariya, *J. Fac. Sci., Ser. 4, Hokkaido Univ.* **1990**, *22*, 611; C. Fong, B. J. Kennedy, M. M. Elcombe, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 941.
[22] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
[23] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 39; Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 557.
[24] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 613; I. Hartenbach, S. F. Meier, J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2907.
[25] O. Tougaît, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 623.
[26] B. Morosin, D. J. Newman, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B29*, 2647; Y. Abbas, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 985; M. Leskelä, L. Niinistö, *J. Solid State Chem.* **1976**, *19*, 245.
[27] M. Faucher, J. Pannetier, Y. Charreire, P. Caro, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 344; F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 117; K.-J. Range, A. Gietl, U. Klement, K. G. Lange, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 95.
[28] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265; *ibid.* **1949**, *2*, 60; R. Mauricot, J. Gareh, M. Evain, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 24.
[29] E. I. Gladyskevskii, P. I. Kripjakevic, O. I. Bodak, *Ukr. Fiz. Zh. (Russ. Ed.)* **1967**, *12*, 447; W. Bronger, B. Lenders, J. Huster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1357.
[30] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52; *ibid.* **1970**, *82*, 7; *ibid.* **1980**, *92*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95; *ibid.* **1970**, *9*, 25; *ibid.* **1980**, *19*, 110; R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50a*, 555.
[31] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 387; R. Hoppe, *Izvj. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb]* **1973**, *8*, 21; R. Hoppe in *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry* (Eds.: C. J. M. Rooymans, A. Rabenau), North Holland Publ. Comp., Amsterdam, **1975**, p. 127.
[32] A. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange, J. L. de Boer, G. Boom, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2287.
[33] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 311.
[34] Th. Schleid, F. Lissner, *J. Alloys Compd.* **1992**, *189*, 69.
[35] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Karlsruhe, **1993**, Gießen, **1996**; X-SHAPE (Version 1.06), Fa. Stoe, Darmstadt, **1999**.
[36] G. M. Sheldrick, SHELXS-97/SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Determination from Diffraction Data, Göttingen, **1997**.
[37] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, 3rd Edit., Kluwer Acad. Publ. Comp., Dordrecht, **1992**.