

Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂: Ein Kupfer(I)-Erbium(III)-Sulfid mit kationendefekter CaAl₂Si₂-Struktur

Petra Lauxmann und Thomas Schleid*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 2000.

Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂: A Copper(I) Erbium(III) Sulfide with Cation-Deficient CaAl₂Si₂-Type Structure

Abstract. Attempts to synthesize single-phase CuYS₂-type copper(I) erbium(III) disulfide (CuErS₂) from 1:1:2-molar mixtures of the elements (Cu, Er and S) after seven days at 900 °C in sealed evacuated silica tubes failed with equimolar amounts of CsCl working as flux and reagent. In these cases, quaternary CsCu₃Er₂S₅ (orthorhombic, Cmc₂m; a = 394.82(4), b = 1410.9(1), c = 1667.2(2) pm, Z = 4) and ternary Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ (trigonal, P $\bar{3}$ m1; a = 389.51(4), c = 627.14(6) pm, Z = 1) become the unexpected by-products. Both emerge even as yellow single crystals (lath-shaped fibres and platelets, respectively, with triangular cross-section) and both crystal structures contain condensed [CuS₄] and [ErS₆] units as dominating building blocks. The ternary sulfide Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ exhibits CdI₂-analogous layers $\frac{2}{\infty} \{[(Er^{3+})(S^{2-})_{6/3}]^-\}$ of edge-shared [ErS₆] octahedra (d(Er–S) = 272 pm, 6×) which are piled up parallel (001) and interconnected by interstitial Cu⁺ cations in tetrahedral S²⁻ coordination (d(Cu–S) = 236 pm, 1×; 240 pm, 3×). The latter thereby

form anionic layers $\frac{2}{\infty} \{[(Cu^+)(S^{2-})_{4/4}]^-\}$ as well, consisting of [CuS₄] tetrahedra which share three *cis*-oriented edges. When the S²⁻ anions arrange hexagonally closest-packed and the corresponding layers are symbolized with capital Roman letters, the Er³⁺ cations (small Roman) and the Cu⁺ cations (small Greek letters) reside layerwise alternately within half of the octahedral (Er³⁺) and tetrahedral (Cu⁺) voids according to ... AcB αβ AcB αβ A Since both kinds of cations occupy only a certain percentage (Cu⁺: 72.6%, Er³⁺: 85.1%) of their regular positions, the crystal structure of Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ can be addressed as a double cation-deficient CaAl₂Si₂-type arrangement according to (Er_{0.85}□_{0.15})(Cu_{1.45}□_{0.55})S₂. The partial occupation could be established by both released site occupation factors in the course of the crystal structure refinement and electron beam X-ray microanalysis (EDX).

Keywords: Copper; Erbium; ternary Sulfides

Ternäre Kupfer(I)-Selten-Erd(III)-Sulfide sind aufgrund ihres Potentials als Cu⁺-Kationenleiter bereits seit 1965 Gegenstand von Forschungsaktivitäten [1]. Für die Zusammensetzung CuMS₂ (M = Sc, Y, La; Ce–Lu [2, 3]) kennt man derzeit drei Strukturtypen: A–CuLaS₂ (monoklin, P2₁/c) [4], B–CuYS₂ (orthorhombisch, Pnma) [5] und C–CuScS₂ (trigonal, P3m1) [6]. Daneben wurde gelegentlich über trigonale Verbindungen des Formeltyps Cu_{2-x}M_{(2+x)/3}S₂ (M = Y, Tb–Lu) [1, 3] mit zum Teil erheblicher Phasenbreite (0 ≤ x ≤ 0,67) berichtet. Bei Versuchen zur Synthese von kristallinem CuErS₂ im CuYS₂-Typ aus den Elementen unter der Mitwirkung von CsCl als Flußmittel fielen nun Einkristalle von quaternärem CsCu₃Er₂S₅ (orthorhombisch, Cmc₂m; a = 394,82(4), b = 1410,9(1), c = 1667,2(2) pm; Z = 4) [7] und ternärem Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ (trigonal, P $\bar{3}$ m1; a = 389,51(4), c = 627,14(6) pm; Z = 1) [8] als Nebenprodukte an. Über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von letzterem handelt nachfolgender Kurzartikel.

* Prof. Dr. Thomas Schleid
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: +49 (0) 7 11/6 85-42 41
E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Experimentelles

Bei der Umsetzung von elementarem Kupfer (Aldrich; 99,999%) und Erbium (Heraeus-ChemPur; 99,99%) mit Schwefel (Alfa-Aesar Johnson-Matthey; 99,9995%) in evakuierten, gasdicht abgeschmolzenen Quarzglasampullen (900 °C, 7 d; molares Verhältnis: Cu:Er:S = 1:1:2; Zusatz von äquimolaren Mengen an CsCl (E. Merck; *suprapur*) als Flußmittel) entstehen neben dem gewünschten Zielprodukt (CuErS₂ im CuYS₂-Typ) auch Einkristalle von quaternärem CsCu₃Er₂S₅ und ternärem Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂. Während CuErS₂ und CsCu₃Er₂S₅ in Form von blaß- bzw. honiggelben Nadeln kristallisieren, fällt Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ als luft- und hydrolyseunempfindliche, goldgelbe Plättchen mit drei- oder sechseckigem Querschnitt an. Tabelle 1 informiert über Lageparameter, Besetzungsfaktoren, Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter und ausgewählte interatomare Abstände der Röntgenstrukturanalyse.

Ergebnisse und Diskussion

Der Aufbau von Cu_{1.45}Er_{0.85}S₂ kann mit Hilfe von CdI₂-analoge Schichten der Zusammensetzung $\frac{2}{\infty} \{[(Er^{3+})(S^{2-})_{6/3}]^-\}$ beschrieben werden, innerhalb derer [ErS₆]-Oktaeder (d(Er³⁺–S²⁻) = 272 pm, 6×; Abb. 1, unten) über *sechs* ihrer insgesamt zwölf Kanten miteinander verknüpft sind. Die Stapelung der anionischen Schichten erfolgt parallel (001)

Tabelle 1 $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$: Lageparameter, Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter und ausgewählte interatomare Abstände

Lageparameter:

		x/a	y/b	z/c
Cu ^{a)}	(2 d)	1/3	2/3	0,6212(1)
Er ^{b)}	(1 a)	0	0	0
S	(2 d)	1/3	2/3	0,2446(1)

Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter^{c)}:

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	230(4)	U_{11}	166(5)	0	0	$1/2 U_{11}$
Er	93(2)	U_{11}	99(2)	0	0	$1/2 U_{11}$
S	74(4)	U_{11}	83(5)	0	0	$1/2 U_{11}$

Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm):

Cu–S	236,2	(1 ×)	S–Cu	236,2	(1 ×)
Cu–S'	240,1	(3 ×)	S–Cu'	240,1	(3 ×)
Er–S	272,2	(6 ×)	S–Er	272,2	(3 ×)

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit: $6 \times 0,121(1) = 0,726(6)$ ($= 1/2 \times 1,45(1)$);

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit: $12 \times 0,0709(5) = 0,851(6)$;

^{c)} definiert als anisotroper Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)], U_{ij} \text{ in pm}^2$$

und ihr Zusammenhalt wird durch interstitielle Cu^+ -Kationen in tetraedrischer Koordination der S^{2-} -Anionen ($d(\text{Cu}^+ - \text{S}^{2-}) = 236 \text{ pm}$, 1 ×; 240 pm, 3 ×; Abb. 1, oben) gewährleistet. Dabei bilden sich ebenfalls anionische Schichten vom Typ $\infty^2 \{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]_2\}$ aus, die sich durch Kondensation der $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder über drei (nicht-coplanar cis-ständige) ihrer sechs Kanten ergeben. Die kürzesten Abstände zwischen gleichgeladenen Ionen fallen mit 271 ($d(\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+)$, 3 ×), 327 ($d(\text{Cu}^+ - \text{Er}^{3+})$, 3 ×; $d(\text{Er}^{3+} - \text{Cu}^+)$, 6 ×), 380 ($d(\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-})$, 3 ×), 390 ($d(\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}) = d(\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-})$, je 6 ×) und 391 pm ($d(\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-})$, 3 ×) nicht ungewöhnlich kurz aus. Auch die Winkel $\angle(\text{S} - \text{Cu} - \text{S})$ um Cu^+ (108,4 und 110,5°, je 3 ×) bzw. $\angle(\text{S} - \text{Er} - \text{S})$ um Er^{3+} (180,0°, 3 ×, sowie 88,6 und 91,4°, je 6 ×) weichen nicht dramatisch von den Idealwerten für ein Tetraeder bzw. Oktaeder ab. Für S^{2-} trifft man schließlich ein überkapptes trigonales Antiprisma aus vier Cu^+ - und drei Er^{3+} -Kationen als Koordinationsfigur an (vgl. Tab. 1).

Wenn sich die S^{2-} -Anionen nach Art einer hexagonal dichtesten Kugelpackung anordnen und die entsprechenden Anionenschichten durch lateinische Großbuchstaben repräsentiert werden, dann besetzen die Er^{3+} -Kationen (symbolisiert durch lateinische Kleinbuchstaben) und die Cu^+ -Kationen (durch griechische Kleinbuchstaben bezeichnet) schichtweise alternierend die Hälfte der Oktaeder- (Er^{3+}) und Tetraederlücken (Cu^+) gemäß ... AcB $\alpha\beta$ AcB $\alpha\beta$ A... (vgl. Abb. 2). Beide Kationensorten nehmen jedoch zum Ladungsausgleich nur einen bestimmten Prozentsatz (Cu^+ : 72,6%; Er^{3+} : 85,1%) ihrer regulären Positionen ein, weshalb die Kristallstruktur von $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$ auch als (doppelt) kationendefektes CaAl_2Si_2 -Typ-Arrangement [9] gemäß $(\text{Er}_{0,85}\square_{0,15})(\text{Cu}_{1,45}\square_{0,55})\text{S}_2$ bezeichnet werden kann. Die Teilbesetzung der Kationen ließ sich sowohl durch die Freigabe der Besetzungsfaktoren (vgl. Tab. 1) im Verlaufe der Kristallstruktur-Verfeinerung als auch durch Elektronen-

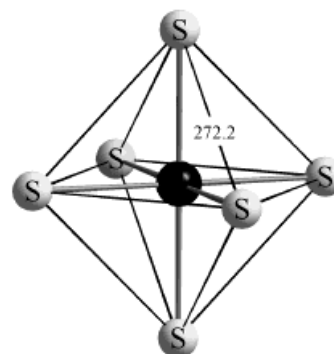
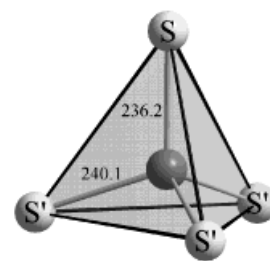


Abb. 1 $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$: Koordinationspolyeder $[\text{CuS}_4]$ (oben) und $[\text{ErS}_6]$ (unten)

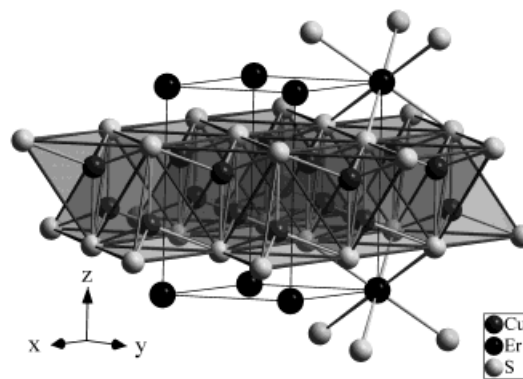


Abb. 2 $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit Blick längs $[110]$

strahl-Mikrosonden-Untersuchungen (DX-4, Fa. EDAX: 34(2) mol-% Cu, 20(1) mol-% Er, 46(2) mol-% S) nachweisen. Dies ist von besonderem Interesse, da es zeigt, daß die von uns beschriebene Cu^+ - und Er^{3+} -kationendefizitäre Phase $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$ als Repräsentant der Er_2S_3 -reichsten Seite der Mischkristallreihe zwischen den Grenzzusammensetzungen $\text{Er}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$ ($= \text{Cu}_{2,00}\text{Er}_{0,67}\text{S}_2$) und $\text{Er}_2\text{S}_3 \cdot 3/2 \text{Cu}_2\text{S}$ ($= \text{Cu}_{1,33}\text{Er}_{0,89}\text{S}_2$) offenbar zu keiner Ausordnung der Kationenvakanzen befähigt zu sein scheint, während dies für die Er^{3+} -Leerstellen in der Phase am Cu_2S -reichsten Ende, $\text{Cu}_{2,00}\text{Er}_{0,67}\text{S}_2$ (Subzelle: trigonal, $\bar{P}3$; $a = 387,9(1)$, $c = 630,3(3) \text{ pm}$; $Z = 1$; $d(\text{Cu}^+ - \text{S}^{2-}) = 238$ (3 ×) + 241 pm (1 ×), $d(\text{Er}^{3+} - \text{S}^{2-}) = 272 \text{ pm}$, 6 ×) [10], mit intakter Cu^+ -Teilstruktur, aber nur zu $2/3$ besetzten, dichtest-gepackten Er^{3+} -Schichten mit graphitanaloger, hexagonaler Bienenwaben-Topologie durchaus diskutiert und detektiert worden ist (vgl. dazu auch [11] bezüglich $\text{Cu}_{2,00}\text{Gd}_{0,67}\text{S}_2$).

Dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn *Dr. Falk Lissner* (Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart) für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten. Frau *Dr. Claudia Wickleder* (Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln) sowie den Herren *René Borowski* und *Prof. Dr. Rudolf Gross* (II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln) sind wir für die EDAX-Mikrosonden-Untersuchungen dankbar.

-
- [1] R. Ballestracci, E.-F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci.* **1965**, 261, 5064; *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **1965**, 1965, 575.
- [2] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, C. Adolphe, *C. R. Acad. Sci.* **1968**, C 267, 823; M. Julien-Pouzol, M. Guittard, A. Mazurier, *C. R. Acad. Sci.* **1970**, C 271, 1317.
- [3] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Ann. Chim. [Paris]* **1972**, 7, 253.
- [4] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1981**, B 37, 1901.
- [5] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1608.
- [6] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 913.
- [7] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, Suppl. 17, 175; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [8] Die Messung des Intensitätsdatensatzes wurde bei Raumtemperatur auf einem Einkreisplattendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm) vorgenommen. *Kristalldaten*: trigonal; $a = 389,51(4)$, $c = 627,14(6)$ pm, $c/a = 1,610$, $V_m = 49,622(8)$ cm³/mol; Raumgruppe: P $\bar{3}m1$ (Nr. 164), $Z = 1$; Meßbereich: $\theta_{\max} = 32,7^\circ$ ($|\pm h|, |\pm k| \leq 5, |\pm l| \leq 9$); $F(000) = 131,9$; 1158 gemessene Reflexe, davon 143 symmetrieeunabhängig; Absorptionskorrektur mit dem Programm *HABITUS* (W. Herrendorf und H. Bärnighausen, Karlsruhe 1993, Gießen 1996; $\mu = 31,76$ mm⁻¹); $R_{\text{int}} = 0,028$; $R_\sigma = 0,011$; Strukturbestimmung und -verfeinerung mit den Programmen *SHELXS-86* und *SHELXL-93* (G. M. Sheldrick, Göttingen 1986, 1993); Streufaktoren aus *International Tables, Vol. C*; R-Werte für sämtliche 143 Reflexe: $R_1 = 0,012$; $wR_2 = 0,026$; Goodness of Fit: 1,180.
- [9] E. I. Gladyshevskii, 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.
- [10] M. Guymont, A. Tomas, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, *Phys. Stat. Sol. (A)* **1990**, 121, 21.
- [11] M. Onada, X.-a. Chen, A. Sato, H. Wada, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 332.