

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von Ce_2S_3 im A- und C-Typ

Thomas Schleid* und Petra Lauxmann

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1999.

Professor Wilhelm Preetz zum 65. Geburtstag gewidmet

X-Ray Structure Analyses for Single Crystals of A- and C-type Ce_2S_3

Abstract. Dark red, lath-shaped single crystals of A-type Ce_2S_3 (orthorhombic, Pnma, $a = 753.23(6)$, $b = 409.67(3)$, $c = 1572.76(9)$ pm, $V_m = 73.065(8)$ cm³/mol, $Z = 4$) are obtained along with deep red, bead-shaped single crystals of C-type Ce_2S_3 (cubic, I43d, $a = 865.24(5)$ pm, $V_m = 73.140(7)$ cm³/mol, $Z = 5.333$) and cinnabar (α -HgS) during unsuccessful efforts to synthesize HgCe_2S_4 by the oxidation of mercury and cerium metal with sulfur (molar ratio 1:2:4) in evacuated silica tubes at 400 °C in the presence of a fluxing KCl–LiCl mixture within seven days. Their crystal struc-

tures belong to the α - Gd_2S_3 - (A type) or a cation-deficient Th_3P_4 -type family (C type) according to $\text{M}_{2.667}\square_{0.333}\text{S}_4$ ($Z = 4$) or M_2S_3 ($Z = 5.333$), respectively, offering coordination numbers of seven and eight (S^{2-} arranged as mono- or bicapped trigonal prisms in A- Ce_2S_3) or eight only (S^{2-} arranged as trigonal dodecahedra in C- Ce_2S_3) to the Ce^{3+} cations.

Keywords: Cerium sesquisulfide; Ce_2S_3 ; Single crystals; A- and C-type crystal structure

Einleitung

Lange Zeit galt Cersesquisulfid (Ce_2S_3) als trimorph. Erst kürzlich konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalysen gezeigt werden, daß der sogenannte B-Typ [1] tatsächlich ein sehr sauerstoffarmes Oxidsulfid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{10}\text{OS}_{14}$ [2] darstellt, in dem gemäß $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ [3] der Sauerstoff zwar teilweise, jedoch *nicht* vollständig gegen Schwefel ausgetauscht werden kann. Im Rahmen unserer anhaltenden Untersuchungen an binären und ternären Sulfiden der Selten-Erd-Elemente ist es uns nun gelungen, Einkristalle der beiden verbleibenden Formen (A- und C-Typ) von Ce_2S_3 zu erhalten und durch röntgenographische Methoden strukturell zu charakterisieren. Dabei ließen sich die bereits an Pulverproben von A- Ce_2S_3 [4] und C- Ce_2S_3 [5, 6] (vgl. dazu auch [7] bezüglich Einkristallstudien) gewonnenen Erkenntnisse weitgehend bestätigen.

Experimentelles

Die Darstellung der beiden kristallinen Titelphasen (A- und C- Ce_2S_3) gelang durch Umsetzung von Quecksilber und Cer mit Schwefel (molares Verhältnis 1:2:4) bei nur 400 °C in evakuierten Quarzglasampullen in Gegenwart eutektischer

Gemenge aus Kalium- und Lithiumchlorid als Flußmittel innerhalb von sieben Tagen bei bislang erfolglosen Versuchen zur Synthese von HgCe_2S_4 . Hierbei fiel Ce_2S_3 in Form von tief dunkelroten latten- (A-Typ) bzw. perlenförmigen Einkristallen (C-Typ) gemeinsam mit ebenfalls wohlkristallisiertem α -HgS (Zinnober) [8] als Nebenprodukt an. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von A- Ce_2S_3 lagen bislang überhaupt noch nicht vor und waren für C- Ce_2S_3 insofern von Interesse, weil *Mauricot* et al. [7] kürzlich gezeigt haben, daß die Kationenleerstellen in der γ - Ce_2S_3 -Struktur [9] leicht mit Alkalimetallkationen ($\text{A}_{3x}\text{Ce}_{2-x}\text{S}_3$; A = Na und K) besetzt werden können. Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen [10] für A- und C- Ce_2S_3 sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Ergebnisse und Diskussion

A- Ce_2S_3 kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe Pnma ($a = 753,23(6)$, $b = 409,67(3)$, $c = 1572,76(9)$ pm, $Z = 4$) in der α - Gd_2S_3 -Struktur [11] (vgl. Abb. 1). Die beiden kristallographisch unabhängigen Ce^{3+} -Kationen weisen Koordinationszahlen von acht (Ce1) bzw. sieben (Ce2) auf und sind in Abständen von 285 bis 304 bzw. 314 pm (vgl. Tabelle 2) durch S^{2-} -Anionen in Form von doppelt bzw. einfach überkappten trigonalen Prismen umgeben. Mit einer Dichte von 5,152 g/cm³ sollte der A-Typ entsprechend der *Ostwald-Volmer*-Regel die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Modifikation von Ce_2S_3 darstellen. C- Ce_2S_3 kristallisiert kubisch mit der Raumgruppe I43d ($a = 865,24(5)$ pm,

* Prof. Dr. Thomas Schleid
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: 07 11/6 85-42 41
E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Tabelle 1 A- und C-Ce₂S₃: Lageparameter, Besetzungsfaktoren und Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter

Lageparameter und Besetzungsfaktoren (k):					
A-Ce ₂ S ₃ :		x/a	y/b	z/c	k
Ce1	(4c)	0,14391(7)	1/4	0,20432(3)	1
Ce2	(4c)	0,26481(7)	1/4	0,95569(3)	1
S1	(4c)	0,0098(3)	1/4	0,3907(2)	1
S2	(4c)	0,3725(3)	1/4	0,5667(2)	1
S3	(4c)	0,1465(3)	1/4	0,7804(2)	1
C-Ce ₂ S ₃ :		x/a	y/b	z/c	k
Ce	(12b)	3/8	0	1/4	0,886(8)
S	(16c)	0,07301(8)	x/a	x/a	1

Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)}:

A-Ce ₂ S ₃ :	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ce1	158(3)	120(4)	151(3)	0	-6(2)	0
Ce2	165(3)	124(4)	146(3)	0	4(2)	0
S1	167(9)	170(14)	154(9)	0	-23(7)	0
S2	187(9)	132(13)	152(9)	0	-8(7)	0
S3	156(9)	137(13)	160(9)	0	17(7)	0
C-Ce ₂ S ₃ :	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ce	167(2)	148(2)	U ₂₂	0	0	0
S	157(4)	U ₁₁	U ₁₁	9(3)	U ₂₃	U ₂₃

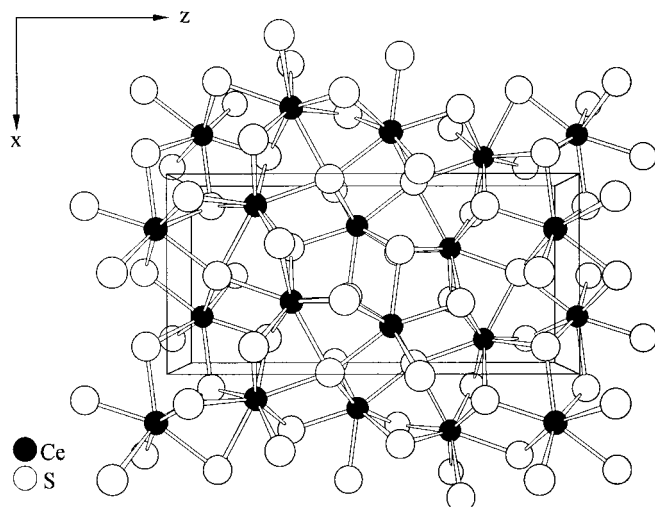
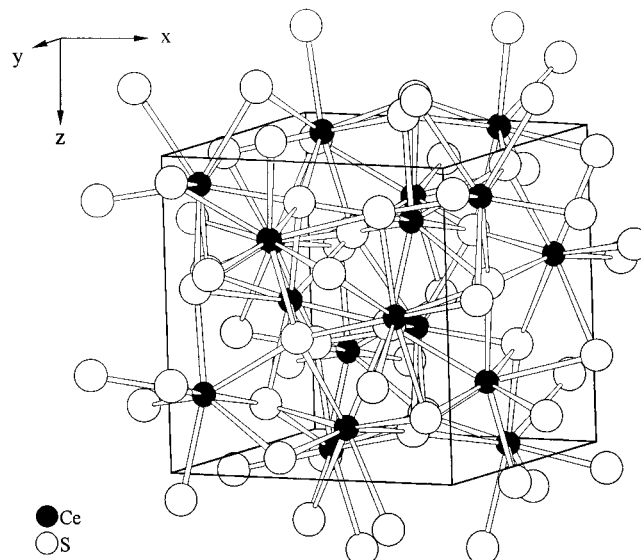
a) definiert als Temperaturfaktor:

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

$$U_{ij} [\text{pm}^2]$$

Tabelle 2 A- und C-Ce₂S₃: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm)

A-Ce ₂ S ₃ :			C-Ce ₂ S ₃ :		
Ce1-S3 (2×)	285,0	Ce2-S1 (2×)	285,0	Ce-S (4×)	290,0
-S2 (2×)	298,3	-S2 (2×)	288,3	-S' (4×)	309,4
-S3' (2×)	300,6	-S3 (1×)	289,7		
-S1 (1×)	310,0	-S2' (1×)	297,6		
-S1' (1×)	313,5	-S1' (1×)	304,0		

**Abb. 1** A-Ce₂S₃: Blick auf eine Elementarzelle der Kristallstruktur längs [010]**Abb. 2** C-Ce₂S₃: Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur

Z = 5,333) in einer kationendefekten Th₃P₄-Struktur [12]. Dabei besetzen die Ce³⁺-Kationen die Punktlage 12a, während sich der Schwefel auf der 16c-Lage befindet. Ungeachtet dessen, daß von 12 möglichen Positionen der Kationen (pro 16 S²⁻-Anionen und Elementarzelle, vgl. Abb. 2) nur 10,667 besetzt sein dürfen, um die Zusammensetzung M₂S₃ (mit Z = 5,333) oder M_{2,667}□_{0,333}S₄ (mit Z = 4) zu realisieren, weisen diese die Koordinationszahl acht gegenüber den Sulfidationen auf. Mit Besetzungsfaktoren der Kationenlagen nahe bei 8/9 (vgl. Tab. 1) ist ein zusätzlicher Einbau von Kationen (z. B. Ce³⁺ oder K⁺ aus dem Flußmittel) sicher auszuschließen. Die Koordinationspolyeder [CeS₈] können als Trigondodekaeder aufgefaßt werden, während die S²⁻-Anionen im Mittel von 5,333 Ce³⁺ hemiprismatisch umgeben sind. Mit einer Dichte (5,147 g/cm³), die nur unwesentlich kleiner ist als jene von A-Ce₂S₃ verwundert es nicht, daß beide Formen (A- und C-Typ) von Ce₂S₃ in ein und demselben Experiment entstehen und gleichzeitig (metastabil) nebeneinander vorliegen können.

Wir danken Herrn Dr. Falk Lissner für die Datensammlung und dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt a. M.) für die finanzielle Unterstützung.

- [1] J. Flahaut, P. Laruelle, *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths* (L. Eyring, ed., Pergamon Press; Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig) **1968**, Vol. 3, 149.
- [2] Th. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 309.
- [3] P. Besançon, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 232.
- [4] A. W. Sleight, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2282; P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, *Mater. Res. Bull.* **1969**, 4, 227.
- [5] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 1960, 221; J. Flahaut,

- M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo, S. M. Golabi, L. Domange, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 14.
- [6] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3226.
- [7] R. Mauricot, P. Gressier, M. Evain, R. Brec, *J. Alloys Compds.* **1995**, *223*, 130.
- [8] Th. Schleid, P. Lauxmann, Chr. Schneck, *Z. Kristallogr.* **1999**, Suppl. *16*, 95.
- [9] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265; **1949**, *2*, 57.
- [10] P. Lauxmann, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart 1998. Die Messung der beiden Intensitätsdatensätze für Ce_2S_3 wurde auf einem Flächenzähler (IPDS, Fa. Stoe; $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm) bei 293 K vorgenommen. *Kristalldaten: A-Typ*: $\theta_{max} = 33^\circ$; $F(000) = 656$, 7046 gemessene Reflexe, 965 symmetrieunabhängig, $R_{int} = 0,056$; goodness of fit: 0,944, R-Wert für 744 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$: $R_1 = 0,037$, R-Werte für alle 965 Reflexe: $R_1 = 0,051$, $wR_2 = 0,093$; **C-Typ**: $\theta_{max} = 33^\circ$; $F(000) = 875$, 4150 gemessene Reflexe, 206 symmetrieunabhängig, $R_{int} = 0,087$; goodness of fit: 1,076, R-Wert für 198 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$: $R_1 = 0,016$, R-Werte für alle 206 Reflexe: $R_1 = 0,017$, $wR_2 = 0,035$; x-Flack = 0,47(6), daher als racemischer Zwilling strukturverfeinert; Strukturbestimmungen mit den Programmsystemen SHELXS-86 bzw. SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1986, 1993), Streufaktoren aus *International Tables (Vol. C)*.
- [11] C. T. Prewitt, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1090.
- [12] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *240*, 300.