

CuPrOS: *Kein* einprägsames Akronym, vielmehr ein echtes quaternäres Chalkogenid mit aufgefüllter PbFCl-Struktur

Petra Lauxmann und Thomas Schleid*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 2000.

CuPrOS: *No* Impressive Acronym, rather a Real Quaternary Chalcogenide with Stuffed PbFCl-type Crystal Structure

Abstract. During attempts to synthesize copper(I) praseodymium(III) disulfide (CuPrS₂) from 1:1:2-molar mixtures of the elements (Cu, Pr and S) after seven days at 850 °C in sealed evacuated silica tubes the almost quantitative formation of the quaternary chalcogenide CuPrOS indicated that some massive oxygen-contaminant (most probably surface-oxidized praseodymium metal) must have been present. The unexpected product becomes even single-crystalline and emerges as yellowish green transparent platelets with square cross-section when equimolar amounts of CsCl work as fluxing agent. The crystal structure of CuPrOS (tetragonal, P4/nmm; a = 394.19(4), c = 843.98(9) pm; c/a = 2.141, Z = 2) can be described as an anionic PbFCl-type arrangement according to $\frac{2}{\infty} \{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]^{-}\}$ with Pr³⁺ in square-

antiprismatic coordination of four F⁻ and four S²⁻ anions which is “stuffed” by Cu⁺ cations within tetrahedral interstices between the S²⁻ double layers for charge balance. Another description emphasizes two kinds of layers (anionic $\frac{2}{\infty} \{[(\text{Cu}^{+})(\text{S}^{2-})_{4/4}]^{-}\}$ and cationic $\frac{2}{\infty} \{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]^{+}\}$ ones) consisting of condensed $[(\text{Cu}^{+})(\text{S}^{2-})_4]^{7-}$ and $[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_4]^{10+}$ tetrahedra, respectively, each of which share four of their six edges. Both types of square layers exhibit the same topology and are alternatingly sheathed parallel (001). The most important internuclear distances range from 233 (d(O–Pr), 4×) via 243 (d(Cu–S), 4×) up to 320 pm (d(Pr–S), 4×).

Keywords: Copper; Praseodymium; *quaternary* Oxysulfides; *stuffed PbFCl-type* Structure

Aufgrund ihres Potentials als Cu⁺-Kationenleiter sind ternäre Kupfer(I)-Selten-Erd(III)-Sulfide der Zusammensetzung CuMS₂ (M = Sc, Y, La; Ce–Lu [1, 2]; Strukturtypen: A-Cu-LaS₂ (monoklin, P2₁/c) [3], B-CuYS₂ (orthorhombisch, Pnma) [4] und C-CuScS₂ (trigonal, P3m1) [5]) immer wieder Gegenstand von Forschungsaktivitäten gewesen. Auch über die Kristallstrukturen quaternärer Kupfer(I)-Selten-Erd(III)-Chalkogenide mit zwei unterschiedlichen Chalkogenid-Anionen (z. B. CuMOS [6], CuMOSe [7], CuMOTe [7] im AgLaOS-Typ [8] sowie zwei Formen von CuMSTe (M = La, Sm) [9]) ist bereits berichtet worden. Von einem unerwarteten Nebenprodukt (CuPrOS [10] isotyp mit CuLaOS [6]) bei Versuchen zur Synthese von CuPrS₂ [11] unter sauerstoffkontaminierten Bedingungen handelt nachfolgender Kurzauftrag.

Experimentelles

Bei der Umsetzung von elementarem Kupfer (Aldrich; 99,999%) und Praseodym (Heraeus-ChemPur; 99,99%) mit Schwefel (Alfa-Aesar Johnson-Matthey; 99,9995%) in evakuierten, gasdicht abgeschmolzenen Quarzglasampullen (850 °C, 7 d; molares Verhältnis: Cu:Pr:S = 1:1:2; Zusatz von äquimolaren Mengen an CsCl (E. Merck; *suprapur*) als

Flußmittel) entsteht durch den Einsatz von oberflächlich oxidiertem Praseodym an Stelle des erhofften Zielproduktes CuPrS₂ nahezu quantitativ eine gelbgrüne Substanz in Form von luft- und hydrolyseunempfindlichen, dünnen, plättchenförmigen Einkristallen mit quadratischem Querschnitt. Nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei

Tabelle 1 CuPrOS: Lageparameter, Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter und ausgewählte interatomare Abstände

Lageparameter:				
	x/a	y/b	z/c	
Cu	(2b)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
Pr	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,14671(8)
O	(2a)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
S	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,6678(3)

Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter ^{a)} :						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu	201(5)	U ₁₁	204(8)	0	0	0
Pr	57(3)	U ₁₁	92(4)	0	0	0
O	38(17)	U ₁₁	90(30)	0	0	0
S	76(7)	U ₁₁	87(12)	0	0	0

Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm):			
Cu–S	242,7 (4×)	Pr–O	232,8 (4×)
		Pr–S	319,7 (4×)
O–Pr	232,8 (4×)	S–Cu	242,7 (4×)
		S–Pr	319,7 (4×)

^{a)} 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} in pm²

* Prof. Dr. Thomas Schleid
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: +49(0)711/685-4241
E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

um das quaternäre Oxidsulfid CuPrOS (tetragonal, P4/nmm (Nr. 129); $a = 394,19(4)$, $c = 843,98(9)$ pm; $Z = 2$) [10]. Tabelle 1 informiert über Lageparameter, Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter und ausgewählte interatomare Abstände.

Ergebnisse und Diskussion

Der Aufbau von CuPrOS kann auf der Basis einer anionischen Teilstruktur im PbFCl-Typ gemäß $\infty^2\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]\}$ (Abb. 1) mit Pr^{3+} in quadratisch-antiprismatischer Koordination aus jeweils vier F^- - und S^{2-} -Anionen (Abb. 2, *oben*) beschrieben werden, in der zum Ladungsausgleich Cu^+ -Kationen in die tetraedrischen Lücken (Abb. 2, *unten*) zwischen den S^{2-} -Doppelschichten eingelagert sind. Eine andere Beschreibung beruht auf zwei Arten von Schichten, eine anionische der Zusammensetzung $\infty^2\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]\}$ und eine kationische gemäß $\infty^2\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]\}$, die aus kondensierten $[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_4]^{7-}$ - und $[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_4]^{10+}$ -Tetraedern bestehen. Beide Sorten von Tetraedern sind über vier ihrer insgesamt sechs Kanten zu quadratischen Schichten mit identischer Topologie verknüpft, deren alternierende Stapelung parallel (001) erfolgt (vgl. Abb. 1). Die wichtigsten interatomaren Abstände zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen reichen von 233 (d($\text{O}^{2-}-\text{Pr}^{3+}$), 4 \times) über 243 (d($\text{Cu}^+-\text{S}^{2-}$), 4 \times) bis 320 pm (d($\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$), 4 \times) und auch die Abstände zwischen den gleichgeladenen Teilchen in tetraedrischer Koordination fallen mit 279 pm (d($\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$) = d(Cu^+-Cu^+), je 4 \times) recht kurz aus. Dagegen trifft man sehr lange Abstände zwischen den Kationen (d($\text{Cu}^+-\text{Pr}^{3+}$) = 357, d($\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$) = 373 und 394 pm) und den Anionen (d($\text{O}^{2-}-\text{S}^{2-}$) = 343, d($\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}$) = 394 und 397 pm), aber auch zwischen Cu^+ und O^{2-} (422 pm) an. Die Winkel um die tetraedrisch koordinierten Zentralteilchen weichen mit 108,6 (2 \times) und 109,9° (4 \times) für $\angle(\text{S}-\text{Cu}-\text{S})$ bzw. 115,7 (2 \times) und 106,4° (4 \times) für $\angle(\text{Pr}-\text{O}-\text{Pr})$ nicht allzu dramatisch vom Idealwert ab, wobei verblüfft, daß beim „härteren“ Paar ($\text{O}^{2-}/\text{Pr}^{3+}$) größere Abweichungen auftreten als für das „weichere“ ($\text{Cu}^+/\text{S}^{2-}$).

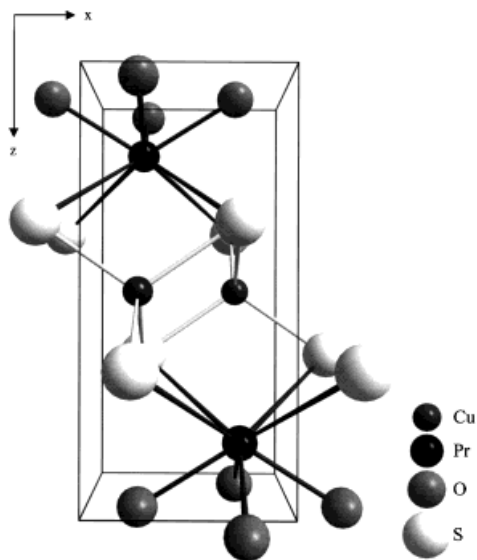


Abb. 1 CuPrOS: Zentralperspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit Blick längs [010]

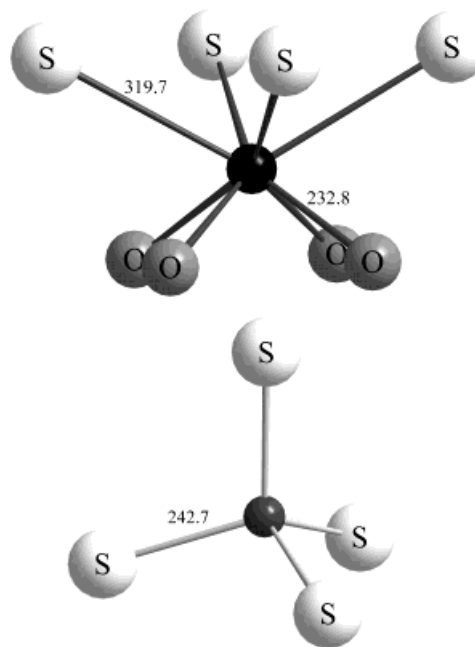


Abb. 2 CuPrOS: Koordinationspolyeder $[\text{PrO}_4\text{S}_4]$ (*oben*) und $[\text{CuS}_4]$ (*unten*); Abstände in pm

Vergleicht man das anionische Arrangement $\infty^2\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]\}$ mit dem quasi-isostrukturellen, elektroneutralen $\infty^3\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{F}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{5/5}]\}$ in A-PrFS (nicht-aufgefüllter PbFCl-Typ) [12], so sind in letzterem mit 254 pm (4 \times) deutlich längere Abstände von Pr^{3+} zum Leichtanion (F^-) anzutreffen als in CuPrOS (d($\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}$) = 233 pm, 4 \times). Dagegen bleiben die $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände in CuPrOS als Folge der Cu^+ -Intercalation nicht nur quantitativ (vier gegenüber fünf), sondern auch qualitativ (4 \times 320 pm versus 1 \times 290 und 4 \times 292 pm) hinter denen in A-PrFS [12] zurück. Eine bessere Übereinstimmung zeigen dagegen sowohl die $\text{Cu}^+-\text{S}^{2-}$ - (243 pm, 4 \times) als auch die $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände (320 pm, 4 \times) im Vergleich zu jenen (d($\text{Cu}^+-\text{S}^{2-}$) = 233–248 pm, CN = 4 bzw. d($\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$) = 284–304 pm, CN = 7) im monoklinen CuPrS₂ [11]. Damit stellt CuPrOS keineswegs ein einprägsames naturwissenschaftliches Akronym [13], sondern vielmehr ein echtes quaternäres Oxidsulfid mit aufgefüllter PbFCl-Struktur dar.

Dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. Falk Lissner für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

- [1] R. Ballestracci, E.-F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci.* **1965**, 261, 5064; 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.
- [2] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Ann. Chim. [Paris]* **1972**, 7, 253; T. Murugesan, J. Gopalakrishnan, *Indian J. Chem.* **1983**, 22A, 469; G. G. Guseinov, A. S. Amirov, I. R. Amiraslanov, K. S. Mamedov, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR* **1984**, 40, 62.
- [3] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1981**, B 37, 1901.

- [4] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1608.
- [5] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 913.
- [6] M. Palazzi, *C. R. Acad. Sci.* **1981**, C 292, 7899.
- [7] W. J. Zhu, Y. Z. Huang, C. Dong, Z. X. Zhao, *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 143; P. S. Berdonosov, A. M. Kusainova, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dolgikh, L. G. Akselrud, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 74; D. O. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, 45, 182.
- [8] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Crystallogr.* **1981**, B 37, 1337.
- [9] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5978.
- [10] Die Messung des Intensitätsdatensatzes wurde auf einem Einkreisplattendiffraktometer (IPDS, Fa. Stoe/Darmstadt; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm) bei Raumtemperatur vorgenommen. *Kristalldaten*: tetragonal; $a = 394,19(4)$, $c = 843,98(9)$ pm, $c/a = 2,141$, $V_m = 39,487(8)$ cm³/mol; Raumgruppe: P4/nmm (Nr. 129), $Z = 2$; Meßbereich: $\theta_{\max} = 32,6^\circ$ ($|\pm h|, |\pm k| \leq 5$, $|\pm l| \leq 12$); $F(000) = 224$; 1842 gemessene Reflexe, davon 175 symmetrieunabhängig; empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm *HABITUS* (W. Herrendorf und H. Bärnighausen, Karlsruhe 1993, Gießen 1996; $\mu = 26,9$ mm⁻¹); $R_{\text{int}} = 0,067$; $R_\sigma = 0,024$; Strukturbestimmung und -verfeinerung mit den Programmen *SHELXS-86* und *SHELXL-93* (G. M. Sheldrick, Göttingen 1986, 1993); Streufaktoren aus *International Tables, Vol. C*; R-Wert für 152 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$: $R_1 = 0,025$; R-Werte für sämtliche 175 Reflexe: $R_1 = 0,032$; $wR_2 = 0,062$; Goodness of Fit: $\text{GooF} = 1,045$.
- [11] P. Lauxmann, S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [12] Th. Schleid, H. Grossholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [13] D. Brendel, *Akronyme für Naturwissenschaftler*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**.