

Synthese und Strukturaufklärung von  
kupferhaltigen ternären und quaternären  
Sulfiden der Selten-Erd-Elemente

---

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

PETRA LAUXMANN-MELCHINGER  
aus Stuttgart

---

Hauptberichter  
Prof. Dr. Thomas Schleid

Mitberichter  
Prof. Dr. Paul Keller

Datum der mündlichen Prüfung:  
16. 12. 2005

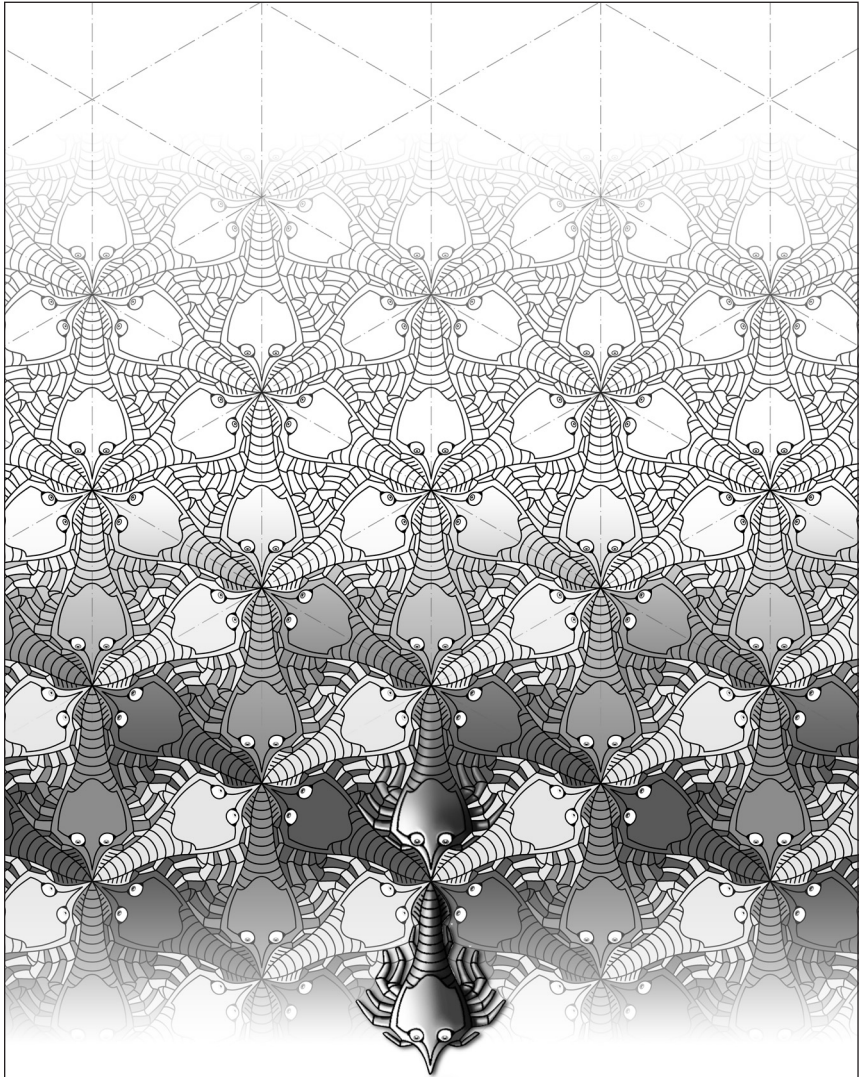
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2006

## **Bitte beachten:**

Zur korrekten Darstellung  
dieser Datei wird empfohlen, den  
**Adobe Acrobat Reader® 6**  
oder eine neuere Version  
zu verwenden.

Die Illustration »Escher-Krebse« widme ich  
meiner Frau Petra und ihrer Doktorarbeit  
*Michael Melchinger*



Das Ganze ist mehr  
als die Summe  
seiner Teile



The whole is more  
than the sum  
of its parts

ARISTOTELES

Die folgenden Geräte und Programme dienten der grafischen Umsetzung dieser Arbeit:

- Hardware:
- Apple Power Macintosh® G3 Computer mit Betriebssystem Mac OS® 9.1
  - Apple iMac® G5 Computer mit Betriebssystem Mac OS® X - 10.3.9
  - Agfa Arcus® II Scanner
  - Hewlett Packard LaserJet® 2200 DTN Drucker
- Software:
- QuarkXPress® 4.1 (Seitenlayout)
  - Adobe Photoshop® CS Version 8.0.1 (Bildbearbeitung)
  - Adobe Photoshop® 5.5 Power PC mit FotoLook® PS 2.09.2 Plug-in (Scan und Bildbearbeitung)
  - Adobe Illustrator® 7.0.1 PPC (Vektorgrafik)
  - Macromedia Fontographer® 4.1.5 (Zeichensatz-Erstellung)
  - Adobe Acrobat® 6.0.4 Professional mit Adobe Acrobat Distiller® 6.0.2 (PDF-Generierung)

Die Bindung der gedruckten Version erfolgte bei der Buchbinderei Erwin Haßdenteufel, Mainz.

# INHALT

## I. Einleitung

1.1	Vorwort	6
1.2	Literaturübersicht	8

## II. Experimenteller Teil

2.1	Apparative Methoden	16
2.1.1	Argon-Glove-Box	16
2.1.2	Vakuum-Schutzgas-Apparatur	17
2.1.3	Präparative Methoden	17
2.2	Strukturaufklärung	19
2.2.1	Röntgenographische Methoden	19
2.2.2	Pulverdiffraktometrie	20
2.2.3	Einkristallverfahren	21
2.2.3.1	<i>Weissenberg</i> -Verfahren	22
2.2.3.2	<i>Buerger</i> -Präzessionsverfahren	24
2.2.3.3	Einkristalldiffraktometrie	26
2.3	Strukturlösung	28

## III. Spezieller Teil

3.1	Binäre Sulfide	32
3.1.1	$MS_2$ (M = La–Pr)	33
3.1.2	$M_{10}S_{19}$ (M = La–Gd)	42
3.2	Ternäre Sulfide	64
3.2.1	$CsCuS_6$	64
3.2.2	$CuMS_2$	73
3.2.2.1	$CuYS_2$	75
3.2.2.2	$CuMS_2$ (M = Pr–Gd)	84
3.2.3	$Cu_{1.45}M_{0.85}S_2$	95
3.3	Quaternäre Chalkogenide	108
3.3.1	$CsCu_3M_2S_5$	108
3.3.2	$CuPrOS$	118
3.3.3	$CuLa_3OS_4$	126

IV.	Zusammenfassung und Ausblick	142
-----	------------------------------	-----

V.	Summary and futuristic view	154
----	-----------------------------	-----

VI.	Literatur	164
-----	-----------	-----

# I. EINLEITUNG

## 1.1 Vorwort

Bereits seit Ende der vierziger Jahre sind Synthesen und Strukturaufklärungen von Sesquisulfiden der Selten-Erd-Elemente Gegenstand des Interesses der Festkörperforschung [1, 2]. Aufgrund der Weiterentwicklung und damit Vervollkommnung der Röntgenstrukturanalyse in den folgenden Jahrzehnten werden zuverlässige kristallographische Daten über die Strukturtypen dieser Stoffklasse erhalten [4, 6, 103]. Die hier als Nebenprodukte erhaltenen Kristalle der Bruttoformel  $MS_{1,9}$  bzw.  $MS_2$  sind im Unterschied zu den bereits beschriebenen Sesquisulfiden der Zusammensetzung  $M_2S_3$  [35, 103] mit Ausnahme von  $LaS_2$  [4, 36] bzw.  $La_{10,666}S_{15,999}$  [37] sowie  $CeS_2$  [5, 6, 7] nicht veröffentlicht worden.

Ausgehend von Sulfiden der Zusammensetzung  $M_2S_3$  wurden in den sechziger Jahren Versuche zur Synthese ternärer Sulfide unternommen [8, 9, 10, 114, 115]. Ziel war es, sowohl Verbindungen vom Typ  $AMS_2$  ( $A$  = Alkalimetall-,  $M$  = Nebengruppenelementkationen) [28, 29, 70] als auch von demjenigen der Formel  $BM_2S_4$  ( $B$  = Erdalkalimetall- [9],  $M$  = Nebengruppenelementkationen [10–13]) darzustellen. Von Verbindungen der einwertigen Nebengruppenelemente, also hauptsächlich der Münzmetalle, wurden als ternäre Sulfide im Jahre 1992 drei Silberlanthanoid-Chalkogenide der Bruttoformel  $AgMS_2$  ( $M$  = Sm–Yb) beschrieben [8]. Es gab nur sehr wenige Daten über analoge kupferhaltige Verbindungen, die aber nicht aus Einkristallmessungen erhalten wurden, sondern lediglich auf röntgenographischen Pulverdaten beruhten, und deren Phasenbreite dazu noch stark variierte [31]. 1981 erschien die Veröffentlichung der Kristallstruktur über die quaternäre Verbindung eines Münzmetalles mit Lanthan der Zusammensetzung  $AgLaOS$  [13], gefolgt von einer Beschreibung der Kristallstruktur von  $CuLaS_2$  im monoklinen A-Typ [14]. Vom Gold existieren lediglich ternäre Sulfide bzw. Selenide mit Metallen der Nebengruppen [15, 16] sowie der Alkalimetalle [17].

Ternäre Selten-Erd-Verbindungen des Goldes waren nicht bekannt, obwohl über Stoffe wie  $A_2Au_4MS_4$  ( $A$  = Alkalimetall,  $M$  = zweiwertige Metallkationen der Hauptgruppenelemente) [15, 17] und auch  $AuCrS_2$  [16] detailliert berichtet wurde. Von den wenigen veröffentlichten ternären Phasen des Kupfers fehlten oft zuverlässige Einkristallmessungen mit Angabe der kristallographischen Daten [19]. So war es naheliegend, an die Untersuchungen von *Lee, Belt* und *Wieggers* [8] anzu-

knüpfen, wobei der Schwerpunkt der hier beschriebenen Forschung auf Verbindungen des Kupfers gelegt wurde.

Während die Silicate, Borate und Phosphate sowie Fluoride [20, 21] der Lanthanide sich durch ausgeprägte Lumineszenzfähigkeit auszeichnen und industriell als Phosphore in Fluoreszenzlampen, Kathodenstrahlröhren und Lasermaterialien zum Einsatz kommen, sind die Cuprate genau wie ihre Analoga, die Argentate und Aurate der Selten-Erd-Metalle wie z. B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hochinteressante Materialien für die Supraleitertechnik [22, 24, 25]. Sie kommen industriell auch als magnetische Materialien [26, 123], als kationenleitende Festelektrolyte [27, 103] sowie in der Halbleitertechnik zum Einsatz [28, 110, 111]. Zudem weisen die binären und ternären Sulfide der Selten-Erd-Elemente ungewöhnliche optische Eigenschaften, weshalb sie Eingang in die Riege der Infrarotfenster, Lichtwellenleiter [116] sowie der lumineszierenden [119, 121] und magneto-optischen [82] Materialien finden [128]. Ein Teil der vorliegenden Arbeit knüpft auch an frühere Versuche an, deren Ziel es war, eine Verbindung der Bruttoformel »HgNdS<sub>2</sub>« zu synthetisieren [32]. Als einziges kristallines Produkt entstanden seinerzeit in fast quantitativer Ausbeute dunkle, achteckige Kristalle, deren strukturelle Aufklärung damals den Rahmen der Diplomarbeit gesprengt hätte. Durch weitere Diffraktometermessungen sowie Untersuchungen mittels Mikrosonde konnte nun die Struktur dieser Kristalle mit der Zusammensetzung  $\text{NdS}_{1,9}$  aufgeklärt werden. Weitere Verbindungen der Formel  $\text{MS}_{1,9}$  bzw.  $\text{MS}_2$  ( $M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) wurden dann gezielt synthetisiert.

Alle diese Umsetzungen wurden mit Hilfe eines Alkalihalogenids, meist Caesiumchlorid, als Flußmittel durchgeführt. Dieses verhielt sich jedoch nicht immer völlig inert, so daß als Nebenprodukte auch quaternäre Phasen der Formel  $\text{CsM}_2\text{Cu}_3\text{S}_5$  ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ ) entstanden. Ebenfalls machten sich schon geringe Spuren von Sauerstoff bemerkbar, da die Lanthanidkationen als »hart« im Sinne des *Pearson-Konzeptes* [33] einzustufen sind und daher durchweg oxophiles Verhalten zeigen [34]. Dies führte zu nicht uninteressanten Nebenprodukten wie  $\text{CuPrOS}$  oder  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ .

So konnten in dieser Dissertation nicht nur die den Silberverbindungen analogen ternären Kupfer-Lanthanoid-Sulfide dargestellt und röntgenographisch untersucht, sondern auch völlig neuartige Verbindungen synthetisiert und anhand ihrer Kristallstruktur charakterisiert werden. Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen entstammen hauptsächlich den Versuchen zur Darstellung ternärer bzw. quaternärer Sulfide aus Cu-M-S-Systemen.

## 1.2 Literaturübersicht

Bereits 1948 wurden umfangreiche Ergebnisse aus Synthesen und Strukturen von Sulfiden der Selten-Erd-Metalle von *Zachariasen* veröffentlicht. Er untersuchte intensiv Systeme der Zusammensetzung  $M_2S_3$  ( $M = Ce-Nd, Ac-Np$ ),  $Ce_3S_4$  (kubisch  $I\bar{4}3d$ ) sowie Selten-Erd-Sulfid-Oxide der Formel  $M_2O_2S$  ( $M = La, Ce$ ; trigonal  $P\bar{3}m1$ ) [1, 3]. Aufgrund der Weiterentwicklung und damit Vervollkommnung der Röntgenstrukturanalyse in den folgenden Jahrzehnten erhielt man zuverlässigere kristallographische Daten über die Strukturtypen der Lanthanoid-Sesquisulfide [2, 35, 103]. So wurde 1993 von *Schleid* detailliert über die Strukturen von Selten-Erd-Sesquisulfiden berichtet. Diese Verbindungen liegen in neun verschiedenen Modifikationen vor, welche vom monoklinen D-Typ des  $Ho_2S_3$  ( $P2_1/m$ ,  $Z = 6$ ) bis zum kubischen C-Typ ( $I\bar{4}3d$ ,  $Z = 5,333$ ) reichen.

**Tab. 1:** Strukturelle Übersicht über die Sesquisulfide der Selten-Erd-Elemente

Strukturtyp	Selten-Erd-Element	Koordinationszahl
A-Typ	La, Ce, Nd, Sm–Gd	7/8
B-Typ	La	8
C-Typ	La–Tb, Ho–Lu, Y	8
D-Typ	Dy–Yb	7/6
E-Typ	Tm–Lu	6
F-Typ	Er–Yb	6/7/8
T-Typ	Tm	6
U-Typ	Y, Gd, Tb, Ho–Tm, Lu	7/8
Z-Typ	Sc	6

Von den hier erhaltenen Verbindungen der Bruttoformel  $MS_{1,9}$  bzw.  $MS_2$  waren im Unterschied zu einigen bereits beschriebenen Sesquisulfiden der Zusammensetzung  $M_2S_3$ , lediglich von  $LaS_2$  [36] Einkristalldaten veröffentlicht worden. Von Verbindungen der Zusammensetzung  $MS_2$  ( $M = La-Nd$ ) wurde aus Pulvermessungen die Symmetrie für  $M = La-Nd, Sm$  als kubisch angegeben, wobei die Gitterkonstanten Werte von  $a = 820$  pm (La) bis 796 pm (Sm) einnehmen [53]. Die Disulfide der schwereren Selten-Erd-Elemente Eu, Gd und Dy sowie auch des Yttriums kri-



stallisieren dagegen orthorhombisch in Pnma. Charakteristische Werte reichen z. B. für GdS<sub>2</sub> mit  $a = 783$ ,  $b = 796$  und  $c = 1023$  pm bis zu YS<sub>2</sub>, welches die Gitterkonstanten  $a = 771$ ,  $b = 789$  und  $c = 1017$  pm besitzt. Erst später erschienen über LaS<sub>2</sub> [4] sowie CeS<sub>2</sub> [5, 6, 7] auch Einkristalldaten. Bei LaS<sub>2</sub> wurde eine Darstellung mittels Umsetzung von La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit Schwefel beschrieben. Die Raumgruppe wurde nun aber als Pnma angegeben, die Gitterkonstanten betragen  $a = 813$ ,  $b = 1634$  und  $c = 414$  pm.

Vom Kupfer existieren ebenfalls eine Vielzahl von Sulfiden, von denen die meisten als natürlich vorkommende Mineralien bekannt sind. Die Bandbreite der Zusammensetzungen reicht vom stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in CuS<sub>2</sub> bis zu 2:1 für Cu<sub>2</sub>S.

So wurde schon 1946 in der damaligen UdSSR von *Belov* und *Butuzov* eine hexagonale Modifikation von Cu<sub>2</sub>S veröffentlicht [39]. Die Raumgruppe wird als P6<sub>3</sub>/mmc mit den Gitterkonstanten  $a = 389$  und  $c = 667$  pm beschrieben. Knapp zwanzig Jahre später, 1964, beschrieb *Janosi* die Struktur von Cu<sub>2</sub>S als tetragonale Modifikation mit  $a = 400$  und  $c = 1129$  pm in der Raumgruppe P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 [40]. Die Angaben über weitere Daten basierten auf Pulvermessungen. Später war in der Zeitschrift für Kristallographie von 1979 das »low-chalcosite«, die Tieftemperaturform von Cu<sub>2</sub>S, in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c genauer dargestellt [38]. Die Gitterkonstanten sind mit  $a = 1524,6(4)$ ,  $b = 1188,4(2)$  und  $c = 1349,4(3)$  pm und  $\beta = 116,35(1)^\circ$  angegeben. Hier ist das Kupferkation trigonal-planar von Schwefelanionen umgeben, welche das Raumgitter mittels Eckenverknüpfung aufbauen. Die Cu–S-Abstände sind mit Werten zwischen 221–289 pm sehr uneinheitlich.

Die Hochtemperaturform des Chalcosins, welche bei einer Temperatur  $T > 104^\circ\text{C}$  vorliegt, bildet eine hexagonale Modifikation, bei der die Schwefelatome nahezu perfekt in einer hexagonal-dichtesten Packung angeordnet sind [41]. Die Symmetrie wird mit P6<sub>3</sub>/mmc beschrieben, die Gitterkonstanten betragen  $a = 396,1(4)$  und  $c = 672,2(7)$  pm [42].

In einer Veröffentlichung von *Evans* aus dem Jahre 1979 wird auch die Struktur des Minerals Djurleit vorgestellt, welches als ein monoklines Kupfersulfid der Formel Cu<sub>x</sub>S ( $x = 1,9375$ ) vorliegt [42]. Die Daten sind mit  $a = 2689,7(7)$ ,  $b = 1574,5(3)$  und  $c = 1356,5(5)$  pm sowie  $\beta = 90,1(1)^\circ$  in der Raumgruppe in P2<sub>1</sub>/n angegeben. Auch hier variieren die Bindungsabstände mit 245–280 pm stark. Das Raumgitter wird von trigonal-planaren Cu–S-Einheiten sowie kupfer-zentrierten S<sup>2-</sup>-Tetraedern

aufgebaut, wobei allerdings der Anteil der trigonal-planaren Baueinheiten in dieser Struktur überwiegt.

Auch erste Daten der Struktur des Digenits, eines weiteren natürlich vorkommenden Kupfersulfids der Zusammensetzung  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , welches auch mit der Formel  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  beschrieben wird, wurden schon 1958 veröffentlicht [44]. Die Symmetrie wird als trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit der Gitterkonstanten  $a = 392$  und  $c = 4800$  pm angegeben. Die Cu–S-Abstände variieren zwischen 224 und 277 pm. Durch die Vervollkommnung der röntgenographischen Methoden konnten später genauere Daten erhalten werden. So wurden 1991 von *Kashida* und *Yamamoto* [45] die Einkristalldiffraktometerdaten von Digenit veröffentlicht. Die Zusammensetzung wird ebenfalls als  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ , jedoch in der Raumgruppe  $R3m$  angegeben, wobei jedoch außer der Gitterkonstanten  $a = 555,5(3)$  pm keine weiteren Zellparameter angegeben wurden. Die charakteristischen Baueinheiten dieser Elementarzelle sind ebenfalls trigonal-planare sowie tetraedrische kupfer-zentrierte Polyeder. Da jedoch die Kupferionenleitfähigkeit dieser Verbindung sehr hoch ist, liegen in dieser Veröffentlichung auch keine Daten über Cu–S-Abstände vor.

Auch von  $\text{CuS}$ , welches unter dem Namen Covellit bekannt ist, gab es schon in den dreißiger Jahren erste Untersuchungen [46]. Es folgten ab 1975 weitere Untersuchungen, auf Grund derer immer bessere Daten erhalten wurden [48, 49, 50]. Covellit kristallisiert bei Raumtemperatur in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 379,17(8)$  und  $c = 1634,2(3)$  pm. Die Struktur des Covellits besteht aus zwei unterschiedlich kupfer-zentrierten Polyedern: Zum Einen existieren Tetraeder, welche untereinander eckenverknüpft sind, zum Anderen werden Kupferkationen trigonal-planar von den Schwefelanionen koordiniert. Diese sind ihrerseits mit den Tetraedern über jedes Schwefelanion, also über jede Ecke, verbunden. Die Bindungsabstände fallen mit 219–233 pm sehr kurz aus. In einer weiteren Form liegt  $\text{CuS}$  als orthorhombische Tieftemperaturmodifikation in der Raumgruppe  $Cmcm$  vor [50]. Es besitzt die Gitterkonstanten  $a = 379$ ,  $b = 379$  und  $c = 1631$  pm. Die Koordinationsverhältnisse gleichen denen der Hochdruckmodifikation. Die Bindungsabstände liegen bei 217–233 pm.

Als weitere bedeutende sulfidische Verbindung des Kupfers ist noch  $\text{CuS}_2$  bekannt. In der Zeitschrift *American Mineralogist* (1979) wird die Struktur von  $\text{CuS}_2$  als kubisch in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  mit  $a = 578,91(6)$  pm beschrieben [51]. Hier liegt das

Kupfer sowohl als  $\text{Cu}^+$ - und auch als  $\text{Cu}^{2+}$ -Kation vor. Es existieren in dieser Struktur zwei Arten von Koordinationspolyedern. Zum Einen gibt es ein kupfer-zentriertes trigonales Antiprisma, welches für das Kupferkation eine Koordinationszahl von sechs bedingt. Zum Anderen liegen schwefel-zentrierte Tetraeder vor, welche drei Kupferatome und ein Schwefelatom als Liganden besitzen. Der Cu–S-Bindungsabstand beträgt dabei 245 pm.

Als weitere Verbindung dieser Reihe wurde 1970 das Mineral Anilit  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  von *Koto* und *Morimoto* beschrieben [47]. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten  $a = 789$ ,  $b = 784$  und  $c = 1101$  pm. Die Struktur besteht aus kantenverknüpften kupfer-zentrierten Tetraedern, welche aber sehr stark verzerrt vorliegen, so daß das Zentralatom teilweise sogar in der Flächenebene liegt. Die Abweichungen der Winkel vom idealen Tetraederwinkel sind mit  $86$ – $132^\circ$  daher sehr groß. Folglich decken auch die Bindungsabstände im Polyeder  $225$ – $346$  pm ein weites Intervall ab.

Ausgehend von Sulfiden der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Lanthanide}$ ) wurden ab den sechziger Jahren [29, 31, 119] auch Versuche zur Synthese ternärer Sulfide unternommen [115]. Besonders *Ballestracci* und *Bertaut* [29, 31] gelang es, eine Vielzahl von Verbindungen des Typs  $\text{BM}_2\text{S}_4$  ( $\text{B} = \text{Mg}$ – $\text{Ba}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ) darzustellen, wobei die Veröffentlichungen der Strukturen des Typs  $\text{BM}_2\text{S}_4$  ( $\text{B} = \text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ) [11–14, 19] sowie des  $\text{FeYb}_2\text{S}_4$  [115] der französischen Arbeitsgruppen von Bedeutung sind.

1990 wurde von *Lemoine*, *Tomas*, *Vovan* und *Guittard* die Struktur von  $\text{ZnM}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Sc}$ ,  $\text{Er}$ – $\text{Lu}$ ) aufgeklärt [11].  $\text{ZnSc}_2\text{S}_4$  kristallisiert im kubischen Spinell-Typ, wogegen die Verbindungen der schwereren Homologen im Olivin-Typ (orthorhombisch, Pnma) vorliegen, wobei die Lanthanidatome in beiden Typen die Hälfte der Oktaederlücken, die Zinkatome hingegen ein Achtel der Tetraederlücken besetzen. So betragen die Bindungsabstände in der  $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$ -Struktur für  $\text{Tm1-S}$   $267,1(6)$  –  $270,9(5)$  pm bzw.  $\text{Tm2-S}$   $268,4(8)$  –  $274,4(6)$  und für  $\text{Zn-S}$   $229,4(9)$  –  $238,8(9)$  pm, was natürlich eine Verzerrung der Koordinationspolyeder bedingt. Auch die Kristallstrukturen des homologen  $\text{CdTm}_2\text{S}_4$  sowie von  $\text{CdYb}_2\text{S}_4$  wurden hier vorgestellt. Eine andere Veröffentlichung beschrieb die Verbindung  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$ , welche orthorhombisch in Pnma kristallisiert mit den Gitterkonstanten  $a = 1280,7(3)$ ,  $b = 383,6(2)$  und  $c = 1296,4(3)$  pm [9]. Das Calciumkation ist dabei siebenfach, das Ytterbiumkation sechsfach koordiniert. Die Abstände der Yb–S-Bindungen liegen bei  $266,2(2)$  –  $277,2(3)$  pm.

*Vollebregt* und *Plug* untersuchten darüber hinaus den thermischen Übergang der Tieftemperaturform der Verbindung  $\text{CdHo}_2\text{S}_4$  (Spinell-Typ,  $a = 1116,7(8)$  pm) zur Hochtemperaturform (Defekt-Halit-Struktur,  $a = 572(3)$  pm) [54]. 1985 folgten weitere Experimente zur Synthese  $\text{CdTm}_2\text{S}_4$ , sowie  $\text{CdYb}_2\text{S}_4$  (Olivin-Struktur) [12]. Die Hochtemperaturform (Spinell) wurde jetzt sehr genau in  $\text{Fd}\bar{3}m$  mit  $a = 1105,8(3)$  für  $\text{CdTm}_2\text{S}_4$  bzw.  $a = 1105,5(3)$  pm für  $\text{CdYb}_2\text{S}_4$  beschrieben.

1992 wurden als erste ternäre Sulfide der Selten-Erd-Metalle mit den Münzmetallen etliche Silber-Lanthanoid-Chalkogenide der Bruttoformel  $\text{AgMS}_2$  ( $M = \text{Sm} - \text{Yb}$ ) beschrieben [8]. Einkristallmessungen konnten an  $\text{AgGdS}_2$  und  $\text{AgHoS}_2$  durchgeführt werden, von den  $\text{AgMS}_2$ -Verbindungen ( $M = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) wurden nur Pulverdiffraktometerdaten genannt. Die Struktur von  $\text{AgYbS}_2$  wurde als kubisch-flächenzentriert beschrieben, wobei als  $a = 550,63(1)$  pm angegeben wurde. Die übrigen Verbindungen dagegen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1$  mit  $a \approx b \approx 770$  pm sowie  $c \approx 1200$  pm und  $90 \leq \beta \leq 91^\circ$ . Diese Struktur kann als eine Halit-Struktur betrachtet werden, deren kationische Atomlagen durch Silber und Lanthanidmetall in einer geordneten Weise aufgefüllt sind. Das Silberion besitzt in diesem Verband die hohe Koordinationszahl von sechs. Auch die Ag–S-Abstände variieren stark. Sie reichen von  $241,8(7) - 382,3(8)$  pm. Das oktaedrisch koordinierte Lanthanidmetallion besitzt einheitlichere Werte, die von  $273,3(8) - 280,2(5)$  pm reichen. 1981 erschien die Veröffentlichung der Kristallstruktur der quaternären Verbindung  $\text{AgLaOS}$  [13]. Diese Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $\text{P}4/nmm$ . Die Gitterkonstanten sind  $a = 405,0(2)$  und  $c = 903,9(3)$  pm mit  $Z = 2$  angegeben. Die Struktur wird aus alternierenden (La–O)- und (Ag–S)-Schichten gebildet. Das Lanthankation ist von je 4 Schwefelanionen und Sauerstoffanionen koordiniert, während das  $\text{Ag}^+$ -Kation tetraedrisch von Schwefel umgeben ist. Die Ag–S-Bindungen sind mit Werten zwischen 267 und 405 pm sehr lang, ebenso wie die La–S-Abstände, welche bis zu  $325,5(4)$  pm betragen.

Es gab sehr wenige Daten über analoge kupferhaltige Verbindungen, die aber nicht aus Einkristallmessungen erhalten wurden, sondern lediglich auf röntgenographischen Pulverdaten beruhten, und deren Phasenbreite dazu noch stark variierte [31]. 1981 erschien eine Veröffentlichung, welche die Verbindung  $\text{CuLaS}_2$  beschrieb [14]. Die Darstellung erfolgte aus  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{La}_2\text{S}_3$  im Alkalimetallhalogenid-Flux. Die Verbindung wurde in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/b$  mit  $a = 664,6(2)$ ,  $b = 693,8(2)$  und  $c = 732,5(2)$  pm mit  $\beta = 98,73(2)^\circ$  angegeben. Die Struktur dieser Ver-

bindung basiert auf kupfer-Zentrierten Cu–S-Tetraedern, die durch Kantenverknüpfung Bänder ausbilden, die ihrerseits mittels der lanthan-zentrierten La–S-Polyedern zum Kristallgitter verbunden sind. Die Koordinationszahl beträgt dabei sieben, was im Verhältnis der üblichen Koordinationszahlen von Lanthan recht niedrig ist.

Von den ternären Phasen des Kupfers der Systeme  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{M}_2\text{X}_3$  ( $\text{M} = \text{Lanthanid}$ ,  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) wurden von 1970 bis 1980 die Pulverdaten dreier bekannter Strukturtypen beschrieben: A-CuMS<sub>2</sub> ( $\text{M} = \text{La}-\text{Tb}$ , monoklin,  $\text{P}2_1/\text{c}$ ) [19, 72], B-CuMS<sub>2</sub> ( $\text{M} = \text{Y, Dy}-\text{Lu}$ , orthorhombisch,  $\text{Pnma}$  [62]) und C-CuScS<sub>2</sub> (trigonal,  $\text{P}3\text{m}1$ ) [71]. Über die Verbindung CuSmS<sub>2</sub>, welche mit der Raumgruppensymmetrie  $\text{P}2_1/\text{c}$  kristallisiert, erschienen 1984 Einkristalldaten aus einer sowjetischen Arbeit [72]. *Julien-Pouzol, Jaulmes* und *Guittard* veröffentlichten 1981 Einkristalldaten der Verbindung CuLaS<sub>2</sub>, die in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{b}$  vorliegt. Die Gitterkonstanten sind mit  $a = 646,6(2)$ ,  $b = 693,8(2)$ ,  $c = 732,5(2)$  pm und  $\beta = 98,73(2)^\circ$  angegeben. Das Lanthankation besitzt die Koordinationszahl sieben, das Kupferkation wird von den Schwefelanionen tetraedrisch umgeben. Die Bindungsabstände betragen für  $d(\text{Cu}-\text{S})$  233,7(5) – 253,7(5) pm und für  $d(\text{La}-\text{S})$  289,1(4) – 308,1(4) pm.

*Dismukes* und *Smith* vervollständigten diese Reihe mit der Verbindung CuScS<sub>2</sub> [71], die in der trigonalen Raumgruppe  $\text{P}3\text{m}1$  kristallisiert. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 373,3(3)$  und  $c = 609,8(1)$  pm. Die Struktur wird von einem Gerüst aus Schwefelanionen gebildet, die in Form der hexagonal dichtesten Packung angeordnet sind und somit die Kupferkationen tetraedrisch und die Scandiumkationen oktaedrisch koordinieren. Die Bindungsabstände der Cu–S-Bindungen sind extrem ungleich. So liegt der Wert in Richtung der  $c$ -Achse bei 236 pm, während er bei den anderen Bindungen im Tetraeder 221 pm beträgt. Die Sc–S-Abstände liegen bei 255 bzw. 266 pm.

Mit einer Verbindung der Zusammensetzung CuEu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wurde 1986 auch eine Kristallstruktur vorgestellt, die gemischtvalentes Europium enthält [70]. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in  $\text{Pnam}$  mit  $a = 1034,7(4)$ ,  $b = 1286,3(3)$  und  $c = 395,4(1)$  pm. Eu(III) wird von den Schwefelanionen in Form eines verzerrten Oktaeders koordiniert. Die Bindungsabstände betragen 275,1(4) – 279,3(4) pm. Eu(II) hingegen bildet mit seinen Schwefelliganden ein einfach-überkapptes trigonales Prisma, dessen Bindungsabstände mit 298,2(4) – 314,7(5) pm noch stärker variieren. Die Bindungslängen des Kupfertetraeders liegen dagegen mit 233,7(6) – 239,7(4) pm in dem für solche Systeme üblichen Rahmen.

---

Daneben wurde über trigonale Verbindungen des Formeltyps  $\text{Cu}_{2-x}\text{M}_{(2+x)/3}\text{S}_2$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$ ) mit zum Teil erheblicher Phasenbreite ( $0 \leq x \leq 0,667$ ) berichtet [89]. So wurde für  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd-Yb}$  homogene Phasen der trigonalen Raumgruppe P3 vorgestellt, deren Zusammensetzungen von  $\text{Cu}_2\text{M}_{2/3}\text{S}_2$  bis  $\text{Cu}_{4/3}\text{M}_{8/9}\text{S}_2$  reichen. Die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Er}_{2/3}\text{S}_2$  wird 1990 gut beschrieben [89]. Die Substanz kristallisiert im *anti*- $\text{La}_2\text{O}_3$ -Typ, jedoch in der Raumgruppe P3, wobei die Schwefelionen die Lanthanlagen und die Kupfer- sowie die Erbiumionen die Sauerstofflagen besetzen. Die strukturellen Leerstellen, die durch Stapelfehler senkrecht zur *c*-Achse bedingt sind, liegen auf der Erbium-Lage. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 387,9(1)$  und  $c = 630,3(3)$  pm. Das Kupferkation ist verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bindungsabständen von 237,6(2) und 241,1(5) pm, das Erbiumkation liegt dagegen als regelmäßiges Oktaeder mit einer Bindungslänge von 272,3(2) pm vor.

1998 erschien die erste Veröffentlichung eines quaternären Sulfids der Zusammensetzung  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$  [91]. Diese Verbindung liegt in der orthorhombischen Raumgruppe Cmc $\bar{m}$  mit  $a = 399,2(1)$ ,  $b = 1352,3(3)$  und  $c = 1380,2(3)$  pm vor. In dieser Struktur bilden kanten- und eckenverknüpfte  $\text{GdS}_6$ -Oktaeder und  $\text{CuS}_4$ -Tetraeder gewellte Schichten, die durch kantenverknüpfte  $\text{GdS}_6$ -Einheiten zu einer Kanalstruktur verbunden werden. In diesen Kanälen sind die Kaliumionen in achtfacher Koordination von Schwefelionen umgeben. Die Abstände sowohl der Cu-S- als auch der Gd-S-Bindungen sind mit Werten von  $d(\text{Gd-S})$  273 – 274 pm und  $d(\text{Cu-S})$  von 234 – 237 pm sehr einheitlich.

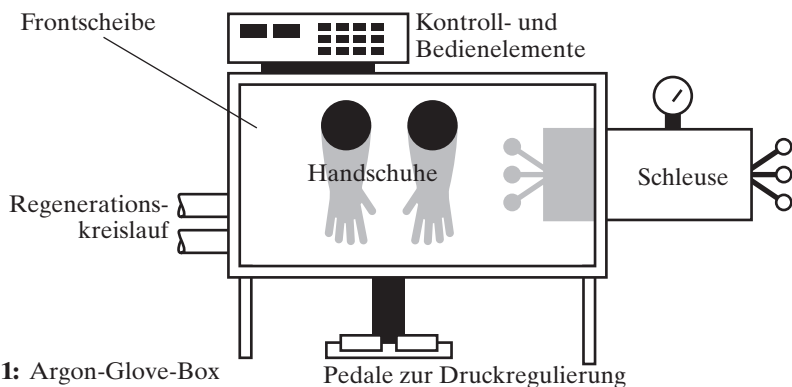


# II. EXPERIMENTELLER TEIL

## 2.1. Apparative Methoden

### 2.1.1 Argon-Glove-Box

Da Sauerstoff und Wasser die in dieser Arbeit aufgeführten Reaktionen erheblich stören, ist es notwendig, unter strengstem Ausschluß dieser beiden Stoffe zu arbeiten. Daher ist das Befüllen der Ampullen in einer Argon-Glove-Box vorzunehmen. In Abb. 1 wird eine solche Box schematisch dargestellt [55]. Sie besitzt eine Frontscheibe aus Plexiglas, in die Gummihandschuhe eingelassen sind, mit denen ein Arbeiten in der Box erst ermöglicht wird. Eine Argon-Umwälzpumpe und eine Regenerierungseinrichtung des Atmosphärgases sowie eine Überwachung des Partialdruckes ( $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 : 0,1\text{--}1,0 \text{ ppm}$ ) mittels eines  $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ -Analyzers gewährleisten gleichbleibende ideale Bedingungen im Inneren der Box. Eine evakuierbare Schleuse ermöglicht einen raschen Austausch von Chemikalien bzw. Geräten. Im Inneren befinden sich benötigte Chemikalien sowie eine Waage. Luftempfindliche Chemikalien, vor allem Kupfer und die recht reaktiven Lanthanidmetalle werden daher in dieser Box aufbewahrt. Die im Trockenschrank während 2h bei  $150^\circ\text{C}$  getrockneten Reaktionsgefäße werden in die Schleuse gebracht, die dann 1h evakuiert wird. Dadurch wird der Ausschluß von Luft bzw. Wasser gewährleistet. Danach können die Gefäße von der Schleuse ins Innere der Glove-Box gebracht werden. Durch ein Fußpedal kann der Innendruck dieser Box leicht abgesenkt werden. Genauso können luftempfindliche Chemikalien wie Kupfer und die Lanthanidmetalle sicher vor Oxidation aufbewahrt werden.

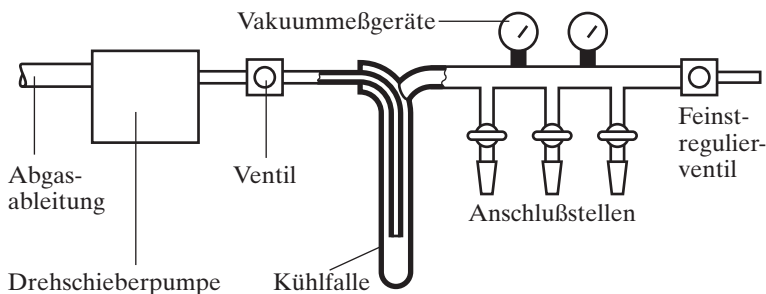


**Abb. 1:** Argon-Glove-Box



### 2.1.2 Vakuum-Schutzgas-Apparatur

Nachdem die Ampullen unter Schutzgas bestückt und luftdicht mit Hilfe von sogenannten »Quick-Fits« verschlossen wurden, werden sie aus der Glove-Box ausgeschleust und anschließend an einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Diese Apparatur ist ein mit mehreren Schliffen versehenes Rohrsystem, das mittels einer Drehschieberpumpe evakuiert ( $p = 1 - 10^{-2}$  Torr) sowie je nach Bedarf mit gereinigtem Argon geflutet werden kann (Abb. 2).



**Abb. 2:** Vakuum-Schutzgas-Apparatur

### 2.1.3 Präparative Methoden

Als Ampullenmaterial hat sich Quarzglas bewährt, da es preiswert, leicht zu bearbeiten und chemisch einigermaßen inert ist. Erst bei hohen Temperaturen bilden sich Silicate als Nebenprodukte.

Metallampullen haben sich für die hier beschriebenen Synthesen als ungeeignet erwiesen, da das Ampullenmaterial mit Schwefel, der als Edukt stets vorhanden war, abreagiert und somit diesen aus der Reaktionsmischung komplett entfernt.

Mit Hilfe einer Knallgasflamme wird ein Quarzglasrohr mit ca. einem Zentimeter Durchmesser an einem Ende zugeschmolzen und dann in der Mitte solcherart verjüngt, daß sowohl eine Bestückung als auch das spätere Abschmelzen mittels eines Erdgasbrenners möglich ist.

Die befüllten und abgeschmolzenen Ampullen werden in elektrischen Muffelöfen senkrecht platziert und auf Reaktionstemperatur gebracht.

Haben sich genügend große Einkristalle von ausreichend guter Qualität gebildet, sucht man einen geeigneten Kristall unter dem Mikroskop heraus und befestigt ihn in einer Glaskapillare. Falls der Kristall instabil gegen Wasser oder Luft sein sollte, muß dies unter Schutzgasatmosphäre in einer geeigneten Glove-Box geschehen. Dann wird er röntgenographischen Strukturaufklärungsmethoden unterzogen.

**Tab. 2:** Kommerzielle Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
Lanthanidmetalle	Heraeus, Karlsruhe	99,9 %
Schwefel	Heraeus, Karlsruhe	99,999 %
Alkalimetallhalogenide	Merck, Darmstadt	p. a.
Kupfer	Aldrich, Steinheim	p. a.
Quecksilbersulfid	Aldrich, Steinheim	p. a.

## 2.2. Strukturaufklärung

### 2.2.1 Röntgenographische Methoden

Man unterscheidet bei Röntgenbeugungsmethoden zwischen Pulver- und Einkristallverfahren (siehe Kapitel 2.2.2 sowie 2.2.3). Das Ziel einer röntgenographischen Untersuchung ist es, die Metrik und Symmetrie der Elementarzelle sowie die Lage und Symmetrie der Atome im Kristall zu bestimmen.

Dies ist möglich, weil die Wellenlänge von Röntgenstrahlung (MoK $\alpha$ - bzw. CuK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71$  bzw.  $154$  pm) größenordnungsmäßig im Bereich der interatomaren Abstände liegt ( $100$ – $500$  pm). Das Kristallgitter beugt die einfallende Röntgenstrahlung wie ein dreidimensionales optisches Gitter. Die Geometrie der Beugung an einer Netzebenenschar hkl entspricht der Reflexion derjenigen eines Lichtstrahls an einem Spiegel. Deshalb werden auch die an einem Kristallgitter gebeugten Röntgenstrahlen »Reflexe« genannt. Dies wird durch die *Bragg'sche* Gleichung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

mit  $n$ : 1, 2, 3, ... (Beugungsordnung)

$\lambda$ : Wellenlänge (pm)

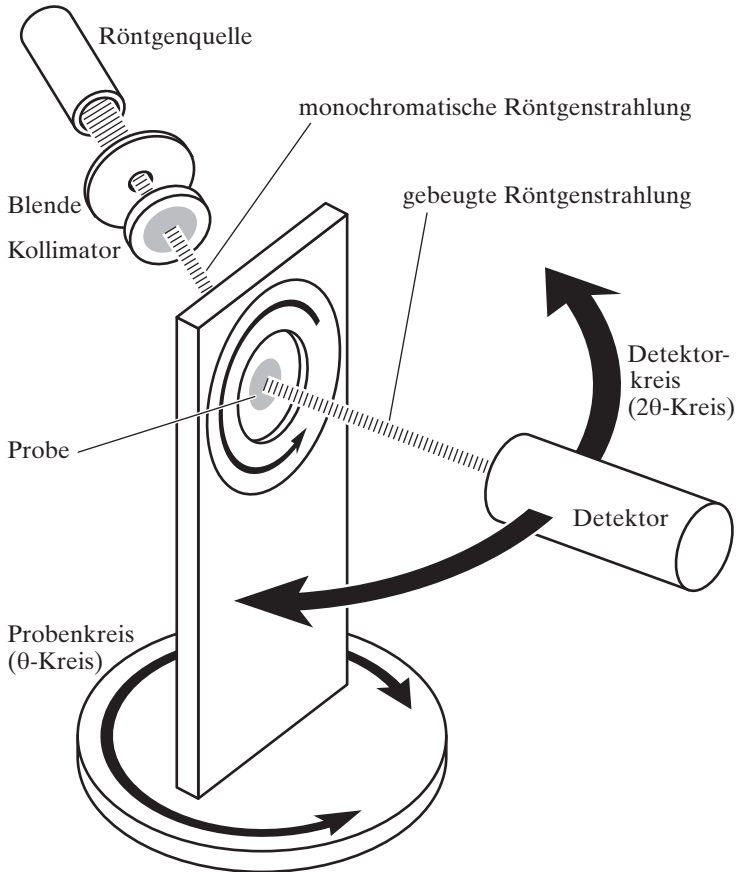
$d_{hkl}$ : Netzebenenabstand (pm)

$\theta_{hkl}$ : Ein- bzw. Ausfallwinkel (Glanzwinkel)

hkl: *Miller'sche* Indices der Netzebenenschar

Die Lage der Reflexe hängt allein von den Gitterkonstanten ab, die Lage und Art der Ionen in der Kristallstruktur bestimmen die Intensitäten. Dadurch können aus Lage und Intensität der Röntgenreflexe Kristallstrukturen ermittelt werden [56, 57].

### 2.2.2 Pulverdiffraktometrie



**Abb. 3:** Pulverdiffraktometer

---

Da es nicht immer gelingt, einen Einkristall ausreichender Qualität zu erhalten, kann man zur ersten Identifizierung einer Substanz (»fingerprint«) und zum Erkennen von Verunreinigungen das Pulververfahren einsetzen (Abb. 3). Wie der Name schon sagt, genügt hier ein feines Kristallpulver. Die Filmmethoden der Pulveruntersuchungen, wie z.B. *Guinier*- oder *Debye-Scherrer*-Aufnahmen sind heutzutage nur noch wenig gebräuchlich und wurden auch im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Bei einem Pulverdiffraktogramm wird die gebeugte Strahlung mit einem Szintillationszähler oder einem Proportionalzählrohr registriert. Diese Methode hat den Vorteil, daß die registrierten Intensitäten direkt an einen Computer weitergegeben werden können, der die empfangenen Daten mittels einer entsprechenden Software auswertet [59]. So werden sowohl Reflexlagen wie auch Reflexintensitäten genauer ermittelt als bei Filmmethoden. Die Indizierung einer Pulveraufnahme ist nicht immer eindeutig möglich. Wenn die Kristallstruktur einer Verbindung jedoch bekannt ist, lassen sich mit Hilfe einer Pulveraufnahme die Gitterkonstanten wesentlich genauer bestimmen als aus Einkristallmessungen [58].

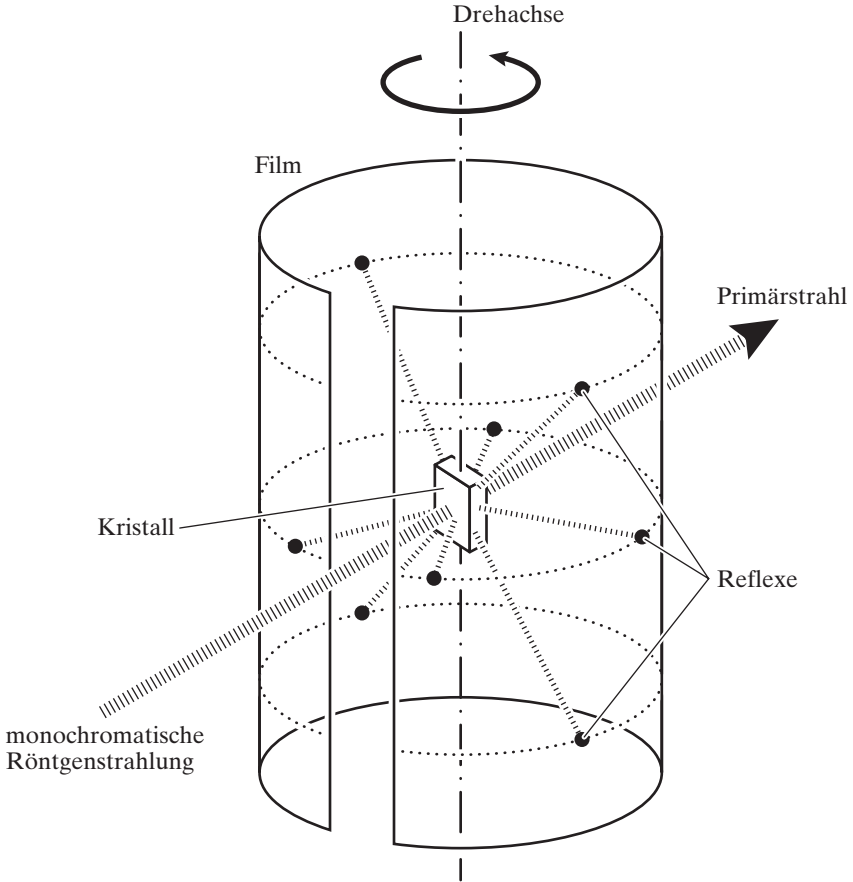
### **2.2.3 Einkristallverfahren**

Das Pulververfahren weist zur Bestimmung einer Struktur gegenüber dem Einkristallverfahren erhebliche Nachteile auf: Die räumliche Information fehlt vollständig, außerdem treten Linienkoinzidenzen ungleichwertiger Reflexe auf. Beides zusammen erschwert die Indizierung und die Intensitätsmessung.

Bei den Einkristallverfahren kann die Raumgruppe in den meisten Fällen zweifelsfrei bestimmt werden, wobei die Bestimmung des Symmetriezentrums das einzige Problem ist. Auch die Lösung der Struktur gelingt leichter als bei Pulvern.

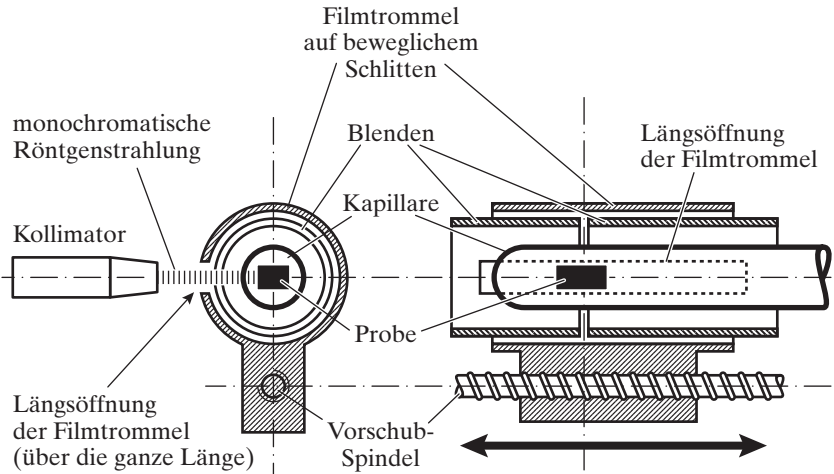
Die Voraussetzung für alle Einkristall-Verfahren ist, daß man einen Kristall von ausreichender Qualität und Größe zur Verfügung hat.

### 2.2.3.1 Weissenberg-Verfahren



**Abb. 4:** Schema einer Drehkristallaufnahme

Nachdem der Kristall in eine Kapillare gebracht und dort befestigt wurde, wird diese auf einem Goniometerkopf solcherart auf die *Weissenberg*-Kamera (Abb. 5) gebracht, daß die Kapillare in etwa in der horizontalen Drehachse des Goniometers liegt (normal-beam-Verfahren). Der Röntgenstrahl trifft senkrecht zur Drehachse

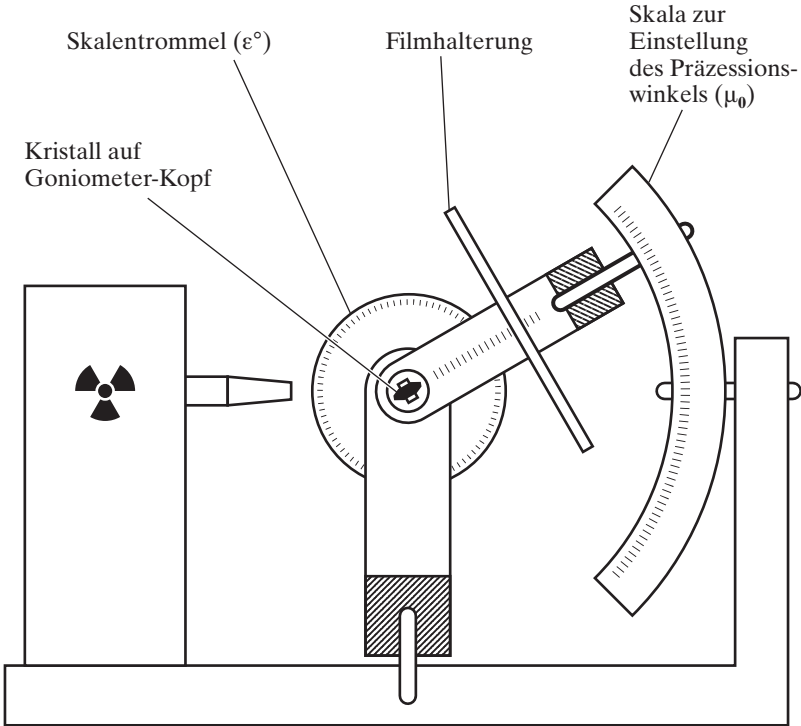


**Abb. 5:** Weissenberg-Goniometer (schematische Darstellung, Quer- und Längsschnitt)

auf den Kristall. Mit Hilfe von Justieraufnahmen wird der Kristall so ausgerichtet, daß eine Ebene des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse steht (Abb. 4). Der Kristall wird also um eine reale Achse gedreht, da immer eine Ebene des reziproken Gitters senkrecht auf einer realen Achse steht. Nach dieser Justierung werden bei den nun folgenden eigentlichen *Weissenberg*-Aufnahmen mit Hilfe zylindrischer Blenden alle Schichtlinien bis auf die gewünschte ausgeblendet [56].

Außerdem ist die Drehung des Kristalls mit einer Verschiebung des Films gekoppelt. Zur Aufnahme höherer Schichtlinien wird das Goniometer gekippt, so daß Drehachse und Röntgenstrahl keinen rechten Winkel mehr bilden (equi-inclination-Verfahren). Beim *Weissenberg*-Verfahren entsteht stets ein verzerrtes Abbild der Reflexe einer reziproken Ebene. Mit Hilfe des sogenannten »*Buerger*-Dreiecks« und von Polarkoordinatenpapier läßt sich diese Darstellung entzerren. Man erhält auf diese Weise zwei reziproke Achsen und den von ihnen eingeschlossenen Winkel, außerdem die Symmetrie dieser reziproken Ebene. Aus den systematischen Auslöschungen erhält man weitere Symmetrieeinformationen.

### 2.2.3.2 Das Buerger-Präzessionsverfahren



**Abb. 6:** Buerger-Goniometer (stark vereinfachte Abbildung)

Das Buerger-Präzessionsverfahren, ebenfalls eine Einkristall-Filmmethode, liefert im Unterschied zur Weissenberg-Aufnahme unverzerrte Abbildungen der reziproken Gitterebenen [56]. Dadurch kann man eine Buerger-Filmaufnahme direkt auswerten, d. h. die Umzeichnung der Röntgenaufnahme mittels Buerger-Dreieck und Polarkoordinatenpapier entfällt.

Bei diesem Verfahren wird eine reziproke Gitterebene aufgenommen, welche in der Grundstellung des Instruments parallel zur Drehachse des Goniometerkopfes und senkrecht zum Primärstrahl steht. Dazu ist es notwendig, eine reale Achse des Kristalls in Richtung des Röntgenstrahls zu justieren, d. h. senkrecht zur Drehachse des



---

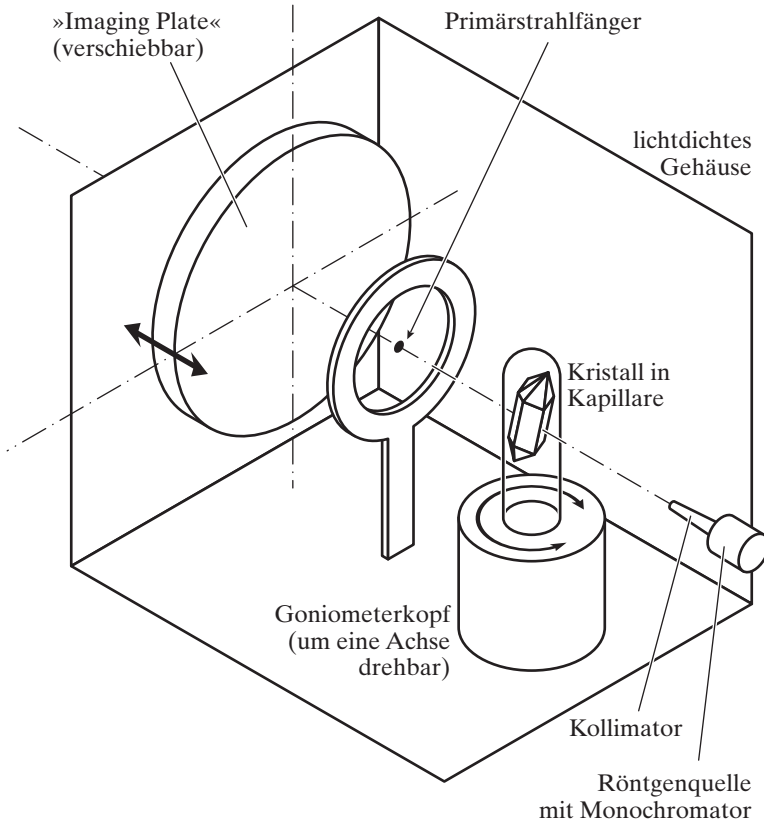
Goniometerkopfes. Bei Kristallen mit gut ausgebildeten Flächen kann man dazu den Kristall lichtoptisch vorjustieren. Daran schließt sich dann die röntgenographische Feinjustierung an. Bei nadelförmigen Kristallen, womöglich noch mit nicht-orthogonalem Kristallsystem kann das Auffinden einer Achse erhebliche Probleme bereiten, da ein solcher Kristallhabitus keine lichtoptische Vorjustierung ermöglicht. Will man jedoch einen Kristall untersuchen, welcher den Habitus einer Platte hat (wie das bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen meist der Fall war), kann man die Reflektion des sichtbaren Lichts zur Vorjustierung benutzen. Im letzteren Fall kann die röntgenographische Justierung des Kristalls beim *Buerger*-Präzessionsverfahren wesentlich schneller zu bewerkstelligen sein als beim *Weissenberg*-Verfahren. Im Gegensatz zum *Weissenberg*-Verfahren wird der Kristall beim *Buerger*-Verfahren nicht um die Achse des Goniometerkopfes gedreht, sondern während der Aufnahme in einer definierten azimutalen Stellung festgehalten (Abb. 6). Vor Beginn der Aufnahme wird die justierte Kristallachse um einen Winkel  $\mu$  aus der Strahlrichtung heraus gedreht. Während der Aufnahme beschreibt diese Achse eine Präzessionsbewegung mit Öffnungswinkel  $2\mu_0$  um die Primärstrahlrichtung.

Der Film wird einer definierten feststehenden Entfernung zum Kristall (60 mm) parallel zur reziproken Gitterebene geführt, so daß die Normale zur Filmebene die gleiche Präzessionsbewegung um den einfallenden Röntgenstrahl beschreibt wie die Normale der reziproken Gitterebene. Jede der beiden Normalen bewegt sich folglich auf einem Kegelmantel um den einfallenden Röntgenstrahl. Man bezeichnet  $\mu_0$  als den Präzessionswinkel.

Die erwünschte Schichtlinie wird analog zum *Weissenberg*-Verfahren mittels einer (hier allerdings kreisförmigen) Blende ausgewählt. Auf diese Weise erhält man die unverzerrte Abbildung einer *Buerger*-Präzessionsaufnahme.

Da sowohl bei der *Weissenberg*-Methode als auch beim *Buerger*-Präzessionsverfahren Intensitätsmessungen nur über mühsame Photometermessungen möglich sind, werden heutzutage diese Daten mit computergesteuerten Diffraktometern gewonnen.

### 2.2.3.3 Einkristalldiffraktometrie



**Abb. 7:** IPDS-Diffraktometer (schematisch)

Auch wenn mit Hilfe der soeben vorgestellten Filmmethoden die Elementarzelle und die *Laue*-Gruppe eines Kristalls zweifelsfrei bestimmt werden kann, hat ein Diffraktometer mit Zählrohr oder Flächendetektoren den Vorteil, die Reflexintensitäten wesentlich genauer und schneller ermitteln zu können. Bei den Einkristalldiffraktometern unterscheidet man zwei Gruppen: Zum Einen ein nach dem

---

Prinzip der *Euler-Wiege* konstruiertes Diffraktometer, wie z. B. das sogenannte Vierkreisdiffraktometer, zum Anderen das  $\kappa$ -Achsen-Diffraktometer, das ebenfalls vier Achsen besitzt, bei dem aber eine Achse ( $\kappa$ ) schräg steht. Die Datensätze für die vorliegende Abhandlung wurden mit einem solchen Einachsdiffraktometer mit Flächendetektor, genannt IPDS (»imaging plate diffraction system«) gemessen (siehe Abb. 7).

Das bedeutet, daß der zu vermessende Kristall während der Messung nur um eine Achse oszilliert, die aus Gründen der Gewinnung von Informationen nicht mit einer realen Kristallachse identisch sein sollte (Oszillationswinkel  $0,5-1,0^\circ$ ). Das Beugungsmuster wird auf einer Platte abgebildet, die mit  $\text{Eu}^{2+}$ -dotiertem BaFCl beschichtet ist. Ein solcher Detektor ist wesentlich empfindlicher als die z. B. bei Vierkreisdiffraktometern häufig verwendeten Zählrohre, weshalb hier deutlich kleinere Kristalle vermessen werden können.

Die Reflexintensitäten werden dann mit einem LASER-Strahl ausgelesen und anschließend mit einer starken Lichtquelle gelöscht. Der Meßablauf wird mit dem daran anschließenden Oszillationsintervall wiederholt. Nach ca. 200–400 solcher Aufnahmen sind genügend Informationen für eine Strukturlösung vorhanden.

Ein großer Nachteil bei diesem Verfahren ist, daß keine Möglichkeit zu einer empirischen Absorptionskorrektur besteht, was vor allem bei Kristallen mit stark absorbierenden Elementen wie den Lanthaniden Probleme verursacht. Dieser Nachteil kann aber durch eine Absorptionskorrektur mittels des Programms X-SHAPE [60] kompensiert werden, vorausgesetzt, es stehen genügend Reflexe zur Verfügung. Dieses Programm nähert die mögliche Gestalt des Kristalls auf der Grundlage äquivalenter Reflexe bei vorgegebener Raumgruppe iterativ an. Basierend auf diesem möglichen Habitus werden im nächsten Schritt die Intensitäten aller Reflexe korrigiert.

## 2.3 Strukturlösung und -verfeinerung

Aus den vorhandenen Datensätzen, die mittels Diffraktometer erhalten werden, wie Reflexintensitäten, Kristallsystem und Raumgruppe, ist nun die Lage der Atome in der Elementarzelle zu ermitteln, also ein Strukturmodell zu erstellen. Mittels der Computerprogramme SHELXS-86 [61] bzw. SHELXS-93 [62] kann man Lösungsansätze entweder über »Patterson-Synthese« oder mit »Direkten Methoden«, die im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt verwendet wurden, erhalten. In beiden Fällen wird mittels *Fourier*-Transformation aus den Daten des IPDS eine Elektronendichtefunktion ermittelt, deren Maxima den im Kristallgitter enthaltenen Elementen entsprechen. Wegen des Phasenproblems lassen sich im allgemeinen so nur die Lagen der Schweratome ermitteln. Dieses anfängliche Modell wird mittels SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 [63] verfeinert und eine Differenz-*Fourier*-Synthese erstellt, aus der sich die restlichen Atomlagen ermitteln lassen. Das nun vollständige Strukturmodell wird durch weitere Verfeinerung von Atomlagen und zunächst isotropen, später auch anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Um die Qualität der Daten beurteilen zu können, werden mit den Programmen SHELX-93 bzw. SHELX-97 »Residual«- oder R-Werte für  $R_{\text{int}}$ , der eine Abschätzung für die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe liefert, und  $R_{\sigma}$ , der eine Aussage über das durchschnittliche Verhältnis von Intensität zu Standardabweichung der Reflexe macht, berechnet. Diese sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_{\text{o}}^2 - \overline{F_{\text{o}}^2}|}{\sum_{i=1}^n F_{\text{o}}^2}$$

mit  $n$ : Zahl der gemessenen Reflexe

$F_{\text{o}}^2$ : beobachtetes Quadrat der Strukturamplitude

$\overline{F_{\text{o}}^2}$ : aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemitteltes  
Quadrat der Strukturamplitude

und

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_0^2)}{\sum_{i=1}^n F_0^2}$$

mit  $\sigma(F_0^2)$ : Standardabweichung der Strukturfaktoren

wobei  $\sigma$  = Standardabweichung, die sich berechnet nach

$$N_n = N_b - N_u$$

mit  $N_n$  = Netto-Intensität des Reflexes (ohne Untergrund)

$N_b$  = Brutto-Intensität des Reflexes (mit Untergrund)

$N_u$  = Untergrund-Intensität

$$\sigma(N_n) = \sqrt{N_b + N_u}$$

Über die Übereinstimmung von Datensatz und Strukturmodell geben verschiedene Gütefaktoren Auskunft. Der von SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 direkt minimierte ist  $wR_2$ , der wie folgt definiert ist:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{i=1}^n w(F_0^2)^2}}$$

mit  $F_c^2$ : aus dem Strukturmodell berechnetes Quadrat der Strukturamplitude,

$w$ : Wichtungsfaktor, wobei er definiert ist als

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 - bP}$$

mit  $P = 1/3 (F_0^2 + 2F_C^2)$  sowie  $a$  und  $b$  als aus der Verfeinerung ermittelte Größen, und somit die einzelnen Reflexe nach den Quadraten ihrer Standardabweichung wichtet. Daneben wird in dieser Arbeit der konventionelle R-Wert ( $R_1$ ) angegeben, der als

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^n ||F_0| - |F_C||}{\sum_{i=1}^n |F_0|}$$

definiert ist und nicht auf den Quadraten der Strukturfaktoren, sondern auf deren Beträgen beruht. Ein weiteres Qualitätsmerkmal für das Strukturmodell ist der sogenannte »Goodness of fit«, abgekürzt GooF:

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w(F_0^2 - F_C^2)^2}{n - p}}$$

mit  $n$  als Zahl der Reflexe und  $p$  als Zahl der verfeinerten Parameter. Dieser unterscheidet sich von allen anderen Werten dadurch, daß sein optimaler Wert 1 ist, während alle anderen 0 als idealen Wert aufweisen.

## Verwendete Geräte und Computerprogramme

**Tab. 3:** Verwendete Geräte

Gerätetyp	Modell	Hersteller
Argon-Glove-Box	Labmaster MB 150B-G-I	Braun
Mikroskop	SZ 40	Olympus
Einkristalldiffraktometer	IPDS	Stoe
Pulverdiffraktometer	STADIP	Stoe
<i>Weissenberg</i> -Kamera	WB-Goniometer 100	Huber
<i>Buerger</i> -Kamera	AED2-Goniometer	Stoe

**Tab. 4:** Verwendete Computerprogramme und deren Funktion

Proramm	Funktion
Stoe Visual X <sup>pow</sup> [59]	Programmpaket zur Auswertung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen
SHELXS-86 [61]	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Röntgen-Beugungsdaten mittels Patterson-Synthese oder direkten Methoden
SHELXL-93 [62]	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen
SHELX-97 [63]	Weiterentwicklung von SHELXL-93 und SHELXS-86
XRED [64]	Programm zur Raumgruppenbestimmung sowie zur numerischen Absorptionskorrektur
X-SHAPE [65]	Programm zur Berechnung eines möglichen Kristallhabitus mittels symmetrieäquivalenter Reflexe
Diamonds 2 [66]	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen
MAPLE 4.0 [67]	Programm zur Berechnung von Teilchenabständen und Bindungswinkeln aus Strukturdaten

# I. S P E Z I E L L E R T E I L

## 3.1 Binäre Sulfide

Während die Sesquisulfide der Lanthanide vom A-Typ formal ein Schichtgitter ausbilden, das aus überkappt trigonal-prismatischen Koordinationspolyedern des Lanthanidmetalls mit Schwefel aufgebaut wird, herrschen bei den Lanthanidsulfiden vom  $MS_2$ - bzw.  $MS_{1,9}$ -Typ andere Bindungsverhältnisse vor. Obwohl  $MS_2$  in derselben Raumgruppe wie  $M_2S_3$  kristallisiert (vgl. A- $Nd_2S_3$ : Pnma,  $a = 743,97(5)$ ,  $b = 402,78(3)$ ,  $c = 1551,96(9)$ ,  $Z = 4$  [71]), liegt dennoch ein völlig anderes Aufbauprinzip zugrunde (Tab. 5, 15+16). So weist die Struktur der Disulfide wesentlich mehr Gemeinsamkeiten mit derjenigen der  $MS_{1,9}$ -Phasen (tetragonal,  $P4_2/n$ ) auf. Die charakteristische Baueinheiten sowohl von  $MS_{1,9}$  wie auch von  $MS_2$  setzt sich aus einer alternierenden Folge zweier kristallographisch unterschiedlicher Schichten zusammen. Eine Doppelschicht aus ecken- und kantenverknüpften M–S-Polyedern in Form von einfach überkappten quadratischen Antiprismen baut alternierend mit einer Schicht, welche ausschließlich aus Sulfidanionen gebildet wird, das Kristallgitter auf (Abb. 10+11 bzw. Abb. 18). Diese Sulfid-Anionenschicht besteht aus Disulfid-Einheiten, welche gleichzeitig zur Koordinationsumgebung des Lanthanidkations gehören und dadurch die Schichten zum Raumgitter verbinden (Abb. 13+19). Daraus resultiert für einen Teil dieser Schwefelanionen eine fünf-fache Koordination (Abb. 9+17).



### 3.1.1 MS<sub>2</sub> (M = La–Pr)

#### Darstellung von MS<sub>2</sub> (M = La–Pr)

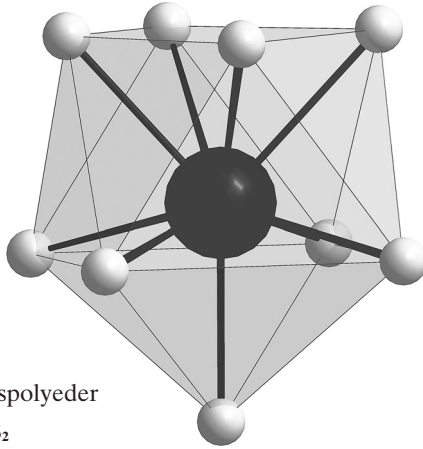
Bei Versuchen zur Darstellung von CuMS<sub>2</sub> aus den Elementen im CsCl-Flux konnte bei einer Reaktionstemperatur von 700°C als Nebenprodukt MS<sub>2</sub> (orthorhombisch, Pnma) isoliert werden [14, 72, 73]. Dabei wurden Lanthanidmetall mit Kupfer und Schwefel im molaren Verhältnis Cu:M:S = 1:1:2 eingesetzt. Als Flußmittel diente ein starker Überschuß an CsCl. Auch bei den Umsetzungen von Kupfer, Lanthanidmetall und Schwefel im CsCl-Flux bei 700–1000°C entstand innerhalb von sieben Tagen als Nebenprodukt MS<sub>2</sub>, das in Form plättchenförmiger, schwarzer, hydrolyseunempfindlicher Kristalle anfiel.



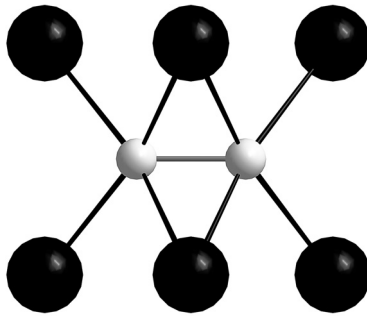
#### Kristallstruktur von MS<sub>2</sub>

Die Elementarzelle von MS<sub>2</sub> (orthorhombisch, Pnma, Z = 8) ( $\equiv (M^{3+})_8[(S_2^{2-})_4](S^{2-})_8$  pro Elementarzelle) enthält  $[MS_9]^{11-}$ -Einheiten, bei denen die Sulfidanionen das Metallkation in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas koordinieren (Abb. 12).

Durch die Kondensation dieser Polyeder in Richtung [010] über deren Kanten entstehen Einheiten der Zusammensetzung  $\frac{2}{3}\{(M_{2/1}S_{16/4})^{2-}\}$ . Durch die weitere Verknüpfung in Richtung [001] über deren Kanten entsteht eine Doppelschicht der Zusammensetzung  $\frac{2}{3}\{(M_8S_8)^{8+}\}$  (Abb. 10, 12). Diese sind in alternierender Folge mit einer anionischen Schicht angeordnet, welche ausschließlich von  $(S_2)^{2-}$ -Einheiten gebildet wird (Abb. 11).



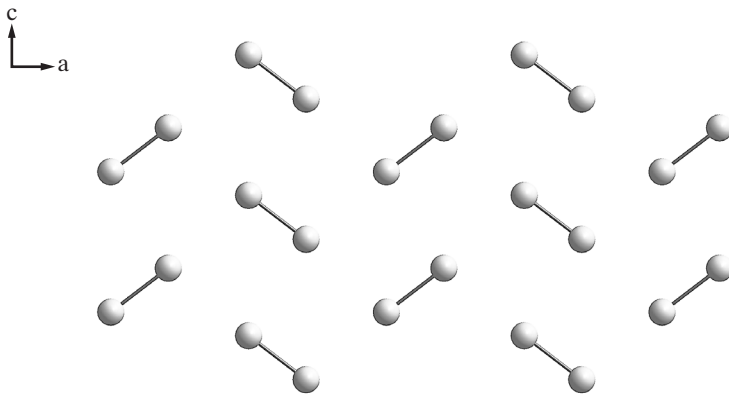
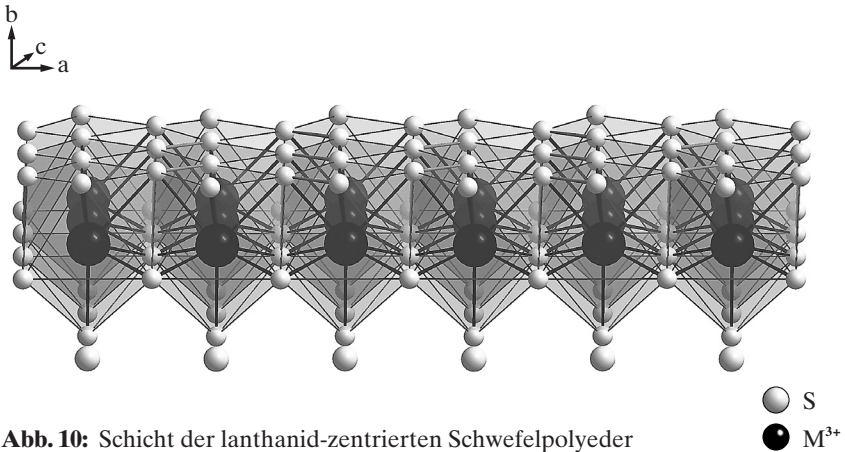
**Abb. 8:** Koordinationspolyeder um  $M^{3+}$  in  $MS_2$



**Abb. 9:** Koordinationspolyeder mit Schwefelanion ( $[S_2]^{2-}$ ) als Zentralion in  $MS_2$

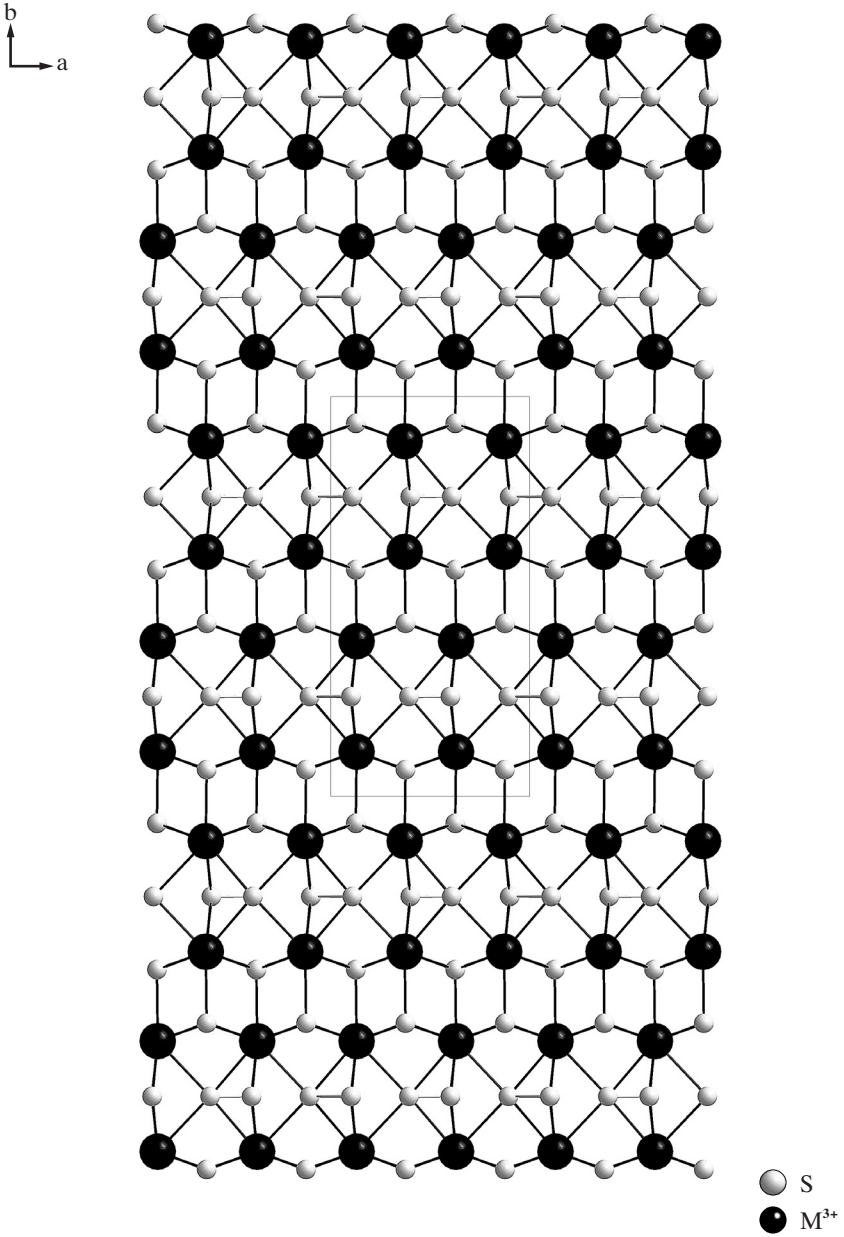
Diese bilden ein fischgrätartiges Muster parallel (010) und verknüpfen in Richtung [010] die lanthanid-zentrierte Polyederschicht. Somit wird die dreidimensionale Vernetzung zum Raumgitter sowie der Ladungsausgleich gewährleistet. Daraus resultiert für die Schwefelionen dieser Disulfideinheiten eine fünfbindige Koordination (Abb. 9).

Die Schwefelatome besetzen folglich drei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Diejenigen, welche die Lage 4c besetzen, sind vierfach koordiniert, während

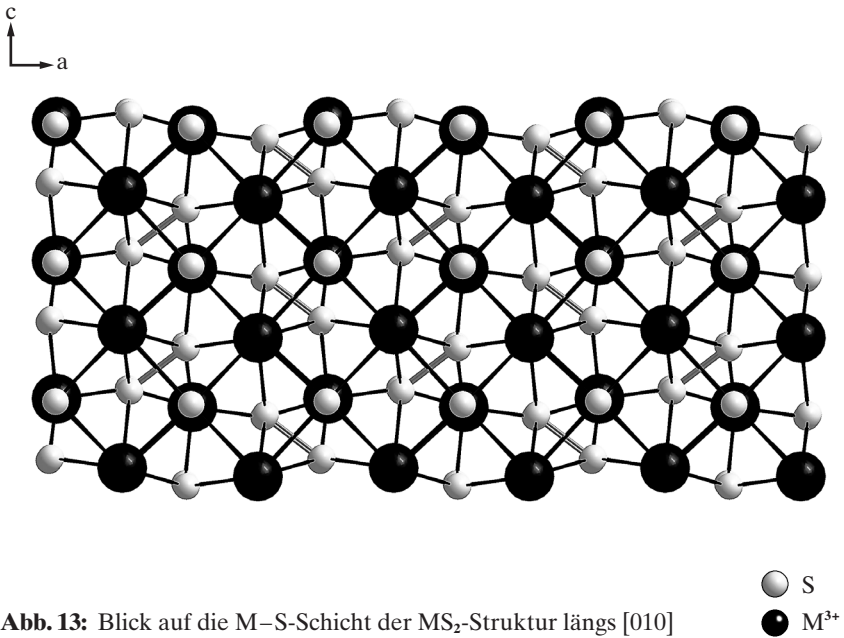


die Anionen, welche die Lage 8d einnehmen, eine Fünffachkoordination ausbilden, da sie über die Disulfidbrücken ( $d(S1-S2) \approx 211 \text{ pm}$ ) auch untereinander verbunden sind.

Dadurch wird eine fortlaufende Kette aus Disulfideinheiten gebildet, mittels deren die Lanthanidkationen  $\mu^2$ -verbrückt werden. Die Bindungslängen überstreichen mit  $280-320 \text{ pm}$  ein sehr weites Intervall (Tab. 13), und folglich weichen auch die Winkel der Metall-Schwefel-Bindungen vom Idealwert des quadratischen Antiprismas stark ab (Tab. 14).



**Abb. 12:** Kristallstruktur von  $MS_2$  mit Blick längs  $[001]$



**Tab. 5:** Kristallographische Daten von MS<sub>2</sub> (M = La, Ce, Pr) [32]

	La	Ce	Pr
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)		
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 813,98(5) b = 1637,85(9) c = 414,36(3)	a = 806,76(5) b = 1621,64(9) c = 409,50(3)	a = 804,38(5) b = 1616,06(9) c = 407,34(3)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	8		
Berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	4,882	5,064	5,144
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	41,583	40,328	39,859
F(000)	712	720	728
Meßbereich (Θ <sub>max</sub> /grd)	32,8	27,5	32,8
	-12 ≤ h ≤ 12	-10 ≤ h ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 12
	-24 ≤ k ≤ 24	-21 ≤ k ≤ 21	-24 ≤ k ≤ 24
	-6 ≤ l ≤ 6	-5 ≤ l ≤ 5	-5 ≤ l ≤ 5
gemessene Reflexe	8045	9378	7668
davon symmetrie- unabhängig	1056	635	973
μ/mm <sup>-1</sup>	16,60	18,16	19,59
Absorptionskorrektur	X-SHAPE		
R <sub>int</sub>	0,074	0,049	0,071
R <sub>σ</sub>	0,049	0,017	0,040
Strukturverfeinerung	SHELXL-97		
Extinktionskoeffizient	0,0033(2)	0,0046(3)	0,0030(3)
R <sub>1</sub>	0,058	0,026	0,050
wR <sub>2</sub>	0,053	0,064	0,071
Goof	0,870	1,083	0,918

**Tab. 6:** Lageparameter von LaS<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
La	8d	0,12919(4)	0,11187(2)	0,21918(6)
S1	4c	0,3920(3)	$\frac{1}{4}$	0,1421(4)
S2	4c	0,0991(3)	$\frac{1}{4}$	0,6650(4)
S3	8d	0,3748(2)	0,06741(6)	0,7399(4)

**Tab. 7:** Lageparameter von CeS<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Ce	8d	0,12901(3)	0,11176(2)	0,22130(8)
S1	4c	0,3920(3)	$\frac{1}{4}$	0,1475(5)
S2	4c	0,1001(3)	$\frac{1}{4}$	0,6668(5)
S3	8d	0,3749(2)	0,06726(9)	0,7404(4)

**Tab. 8:** Lageparameter von PrS<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr	8d	0,12905(4)	0,11180(2)	0,21954(7)
S1	4c	0,3924(2)	$\frac{1}{4}$	0,1472(5)
S2	4c	0,1010(2)	$\frac{1}{4}$	0,6660(5)
S3	8d	0,3749(2)	0,06696(8)	0,7399(4)

**Tab. 9:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{LaS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
La	80(1)	84(1)	104(1)	-7(1)	0(1)	2(2)
S1	120(9)	86(7)	146(7)	0	2(6)	0
S2	121(9)	102(7)	119(7)	0	3(6)	0
S3	91(4)	91(4)	119(4)	6(4)	15(4)	9(7)

**Tab. 10:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CeS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ce	97(2)	91(2)	93(2)	-8(1)	-2(1)	2(1)
S1	144(8)	138(9)	151(9)	0	-13(7)	0
S2	146(8)	145(9)	143(9)	0	6(7)	0
S3	92(7)	93(6)	97(7)	-7(4)	15(4)	2(4)

**Tab. 11:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{PrS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pr	49(2)	92(2)	76(2)	-9(1)	-3(1)	4(1)
S1	38(7)	85(7)	80(9)	0	4(6)	0
S2	44(7)	94(8)	68(9)	0	-1(6)	0
S3	51(5)	106(5)	80(6)	-9(4)	8(4)	1(5)

**Tab. 12:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Disulfiden  $\text{MS}_2$ 

	S1	S2	S3	CN
M	2/4	2/4	5/5	9
CN	4	4	5	



**Tab. 13:** Bindungsabstände in den Disulfiden MS<sub>2</sub> (M = La, Ce, Pr)

LaS <sub>2</sub>		CeS <sub>2</sub>		PrS <sub>2</sub>	
Bindung	d/pm	Bindung	d/pm	Bindung	d/pm
La-S1	302,9	Ce-S1	299,5	Pr-S1	298,4
-S1'	313,0	-S1'	310,1	-S1'	309,2
-S2	293,1	-S2	290,0	-S2	288,9
-S2'	323,3	-S2'	319,9	-S2'	318,1
-S3	290,5	-S3	288,1	-S3	286,5
-S3'	291,1	-S3'	288,7	-S3'	287,3
-S3''	293,8	-S3''	290,5	-S3''	289,0
-S3'''	303,0	-S3'''	299,6	-S3'''	298,8
-S3''''	313,7	-S3''''	309,5	-S3''''	309,1
S1-S2	211,2	S1-S2	211,6	S1-S2	210,8

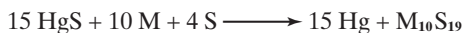
**Tab. 14:** Ausgesuchte Bindungswinkel in den Disulfiden MS<sub>2</sub> (M = La, Ce, Pr)

Winkel	M = La: ∠ /grd	M = Ce: ∠ /grd	M = Pr: ∠ /grd
S1-M-S2'	64,1	63,6	63,8
S1'-M-S2'	58,2	58,3	58,3
S3-M-S3'	88,7	88,8	89,0
S3-M-S3'''	151,2	151,3	151,0
S3-M-S1	81,8	81,4	81,6
S3'-M-S2	132,9	132,7	132,6
S3'-M-S3'''	88,4	88,2	88,0
S3''-M-S3'''	75,3	75,4	75,2
S3''-M-S3''''	75,9	75,0	74,8
S3''-M-S1'	137,2	137,1	137,1
S3''''-M-S2'	128,3	128,3	128,5

### 3.1.2 $M_{10}S_{19}$ (M = La – Gd)

#### Darstellung von $M_{10}S_{19}$

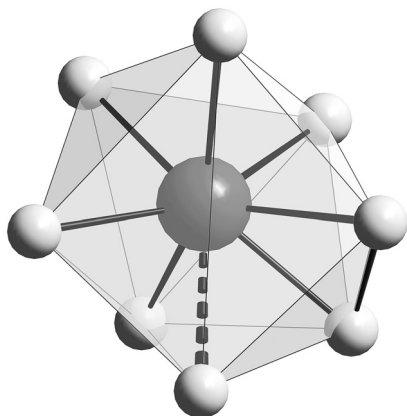
Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen an Lanthanidmetall mit Schwefel und Quecksilbersulfid in einem Überschuß von CsCl als Flußmittel entstehen in evakuierten Quarzglasampullen bei einer Reaktionstemperatur von 700°C in fast quantitativer Ausbeute dunkle, metallisch glänzende, achteckige Kristalle von  $MS_{1,9}$  (tetragonal,  $P4_2/n$ ) [29]. Lange Reaktionszeiten von bis zu 21 Tagen begünstigen diese Reaktion. Die Umsetzung verläuft gemäß der Gleichung:



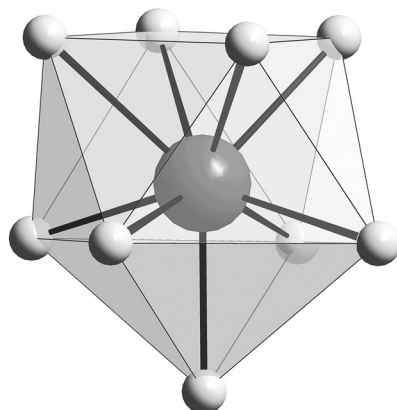
#### Kristallstruktur der Polysulfide $M_{10}S_{19}$

Ähnlich wie für  $MS_2$  liegen in der Struktur von  $M_{10}S_{19}$  (Abb. 20) ( $\equiv (M_{20}(S^2)_{22}([S_2]^2)_8$  pro Elementarzelle)  $[MS_9]^{11-}$ - sowie  $[MS_8]^{13-}$ -Einheiten vor. Zum Einen wird  $M^{3+}$  von den Sulfidionen in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas (CN = 9) koordiniert, welches zwei Disulfideinheiten enthält, deren S–S-Bindung zwei der Kanten des Polyeders bilden (Abb. 15 + 16). Das andere Koordinationspolyeder liegt in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas (CN = 8) vor (Abb. 14). Die Bindungslängen variieren dabei mit 292 bis 325 pm sehr stark (Tab. 28 – 30), wodurch die starke Verzerrung der Polyeder erklärt wird (Tab. 31).

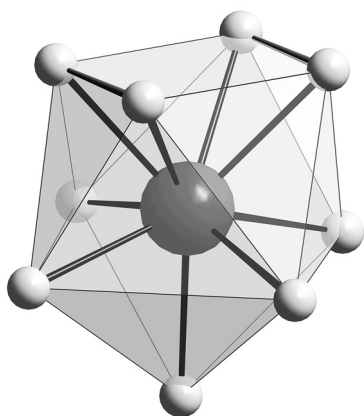
Sie sind analog zur Struktur der Disulfide  $MS_2$  mittels Kantenverknüpfung zu einer  $[M_2S_{17}]^{28-}$ -Einheit verbunden, welche ihrerseits in Richtung [100] zu einer Doppelschicht mit der Zusammensetzung  ${}^2\{(M_{10}S_{10})^{10+}\}$  verknüpft ist. Diese ordnet sich alternierend mit einer reinen Sulfidanionenschicht an (vgl. Kap. 3.1.1), welche aus  $S^{2-}$ - und  $(S_2)^{2-}$ -Ionen besteht. Dabei sind je acht Disulfid-Hanteln ringförmig um ein Sulfidion angeordnet, so daß sich eine geschichtete Teilstruktur der Zusammensetzung  ${}^2\{(S(S_2)_{8/2})^{10-}\}$  ergibt (Abb. 18). Das Sulfidion ist von den Lanthanidkationen tetraedrisch koordiniert, die Disulfideinheit über Lanthanidkationen  $\mu^2$ -verbrückt (Abb. 17). Daraus resultiert für die Disulfidanionen selbst eine sechsbindige



**Abb. 14:** Koordinationspolyeder  
um  $(M1)^{3+}$  in 8g

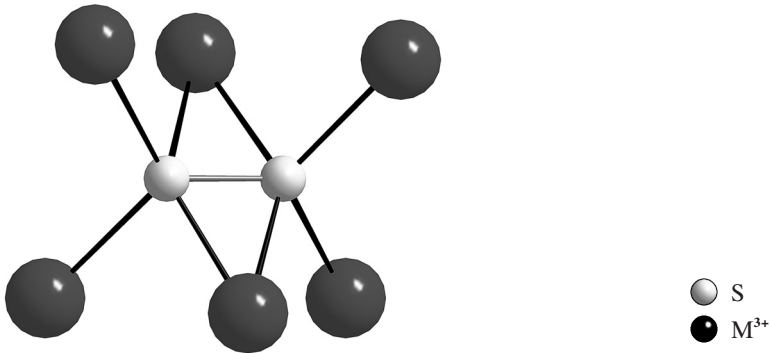


**Abb. 15:** Koordinationspolyeder  
um  $(M2)^{3+}$  in 8g



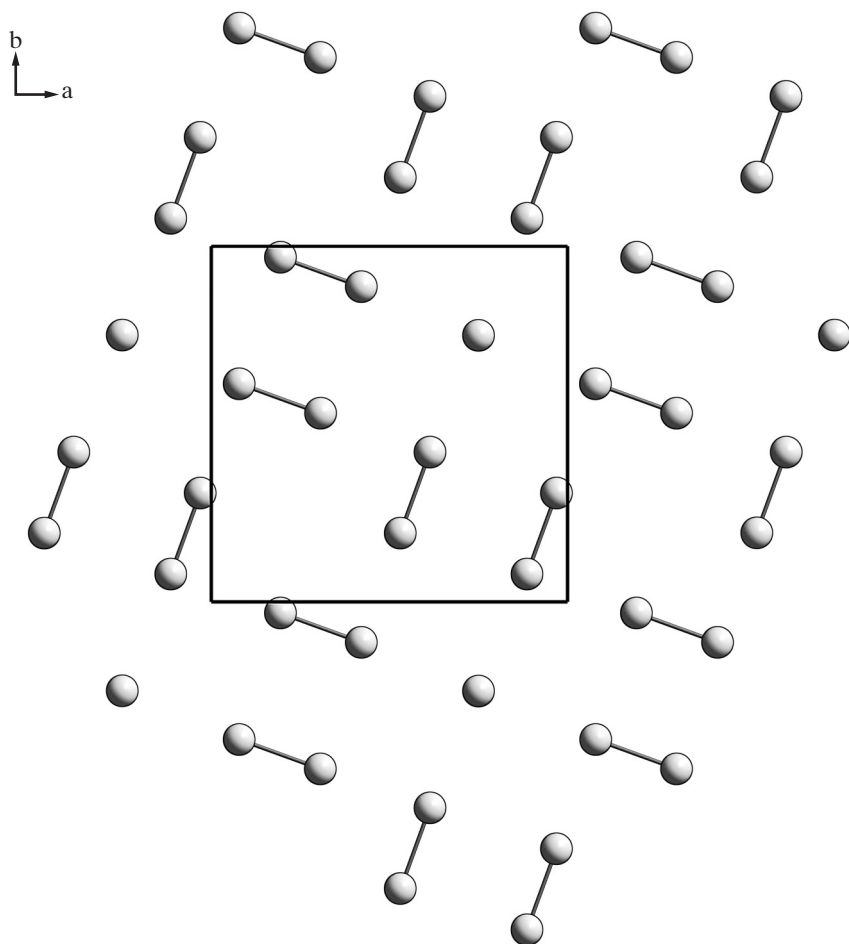
**Abb. 16:** Koordinationspolyeder  
um  $(M3)^{3+}$  in 4e



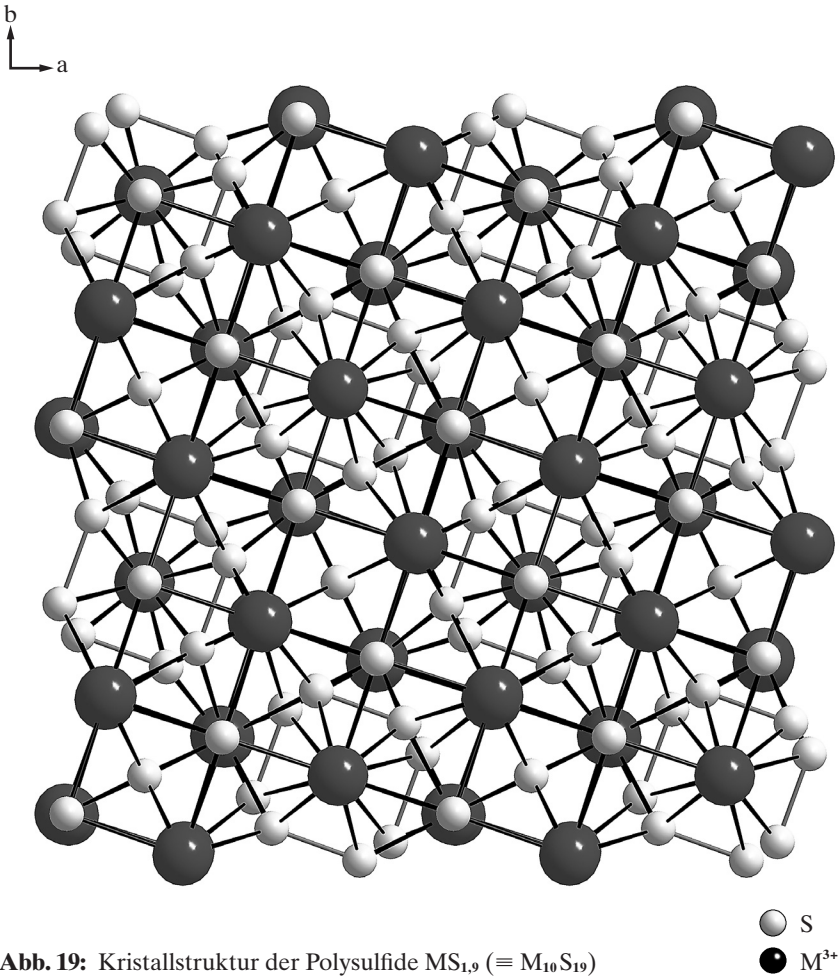


**Abb. 17:** Koordinationsumgebung des fünfbindigen Schwefels im  $(S_2)^{2-}$ -Anion in den Polysulfiden  $M_{10}S_{19}$

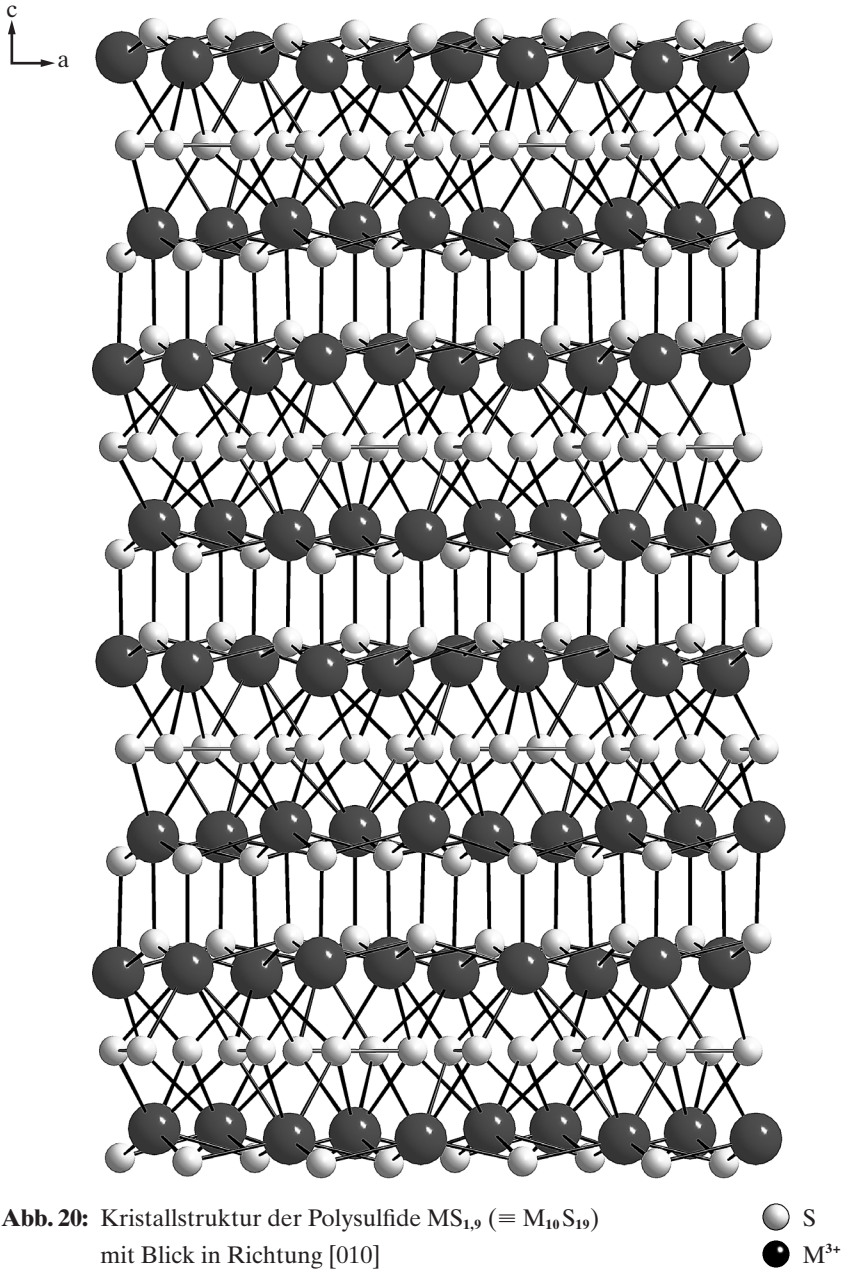
Koordination, wobei die beiden einzelnen Schwefelatome der  $(S_2)^{2-}$ -Hantel jeweils tetraedrisch von  $M^{3+}$ -Kationen umgeben sind (Abb. 17, 19, 20). Dadurch können nicht alle Kationen das gleiche Verknüpfungsmuster mit der Schwefelanionenschicht eingehen. So haben nicht alle Koordinationspolyeder, welche Lanthanid als Zentralatom enthalten, eine Disulfidbindung als Polyederkante. Daraus resultieren drei kristallographisch unterschiedliche Lagen, welche die Metallkationen einnehmen. Die weitere räumliche Anordnung der Schichten ist analog angeordnet wie bei den Disulfiden vom Typ  $MS_2$ . Der Abstand der Disulfid-Einheiten zum Sulfidanion beträgt 330 pm, was deutlich belegt, daß hier keine polysulfidischen Elemente vom Typ  $(S_3)^{2-}$  o. ä. vorhanden sind.



**Abb. 18:** Blick in die Ebene der Sulfid- und Disulfid-Anionen in den Polysulfiden vom Typ  $M_{10}S_{19}$



**Abb. 19:** Kristallstruktur der Polysulfide  $MS_{1,9}$  ( $\equiv M_{10}S_{19}$ )  
mit Blick in Richtung [001]



**Tab. 15:** Kristallographische Daten der Polysulfide MS<sub>1,9</sub> (M = La, Ce)

	La	Ce
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4 <sub>2</sub> /n (Nr. 86)	
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 914,11(4) c = 1633,02(8)	a = 899,81(5) c = 1616,39(9)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	20	
Berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	4,864	5,102
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	41,087	39,406
F(000)	1748	1768
Meßbereich (Θ <sub>max</sub> /grad)	32,85	32,88
	-13 ≤ h ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 11
	-13 ≤ k ≤ 12	-13 ≤ k ≤ 13
	-24 ≤ l ≤ 24	-24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	19545	18457
davon		
symmetrieunabhängig	2531	2423
μ/mm <sup>-1</sup>	15,11	18,51
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	
R <sub>int</sub>	0,112	0,102
R <sub>σ</sub>	0,069	0,077
Strukturverfeinerung	SHELXL-97	
Extinktionskoeffizient	0,0030(7)	0,007(3)
R <sub>1</sub>	0,045	0,035
wR <sub>2</sub>	0,115	0,069
GooF	0,928	0,864



**Tab. 16:** Kristallographische Daten der Polysulfide  $MS_{1,9}$  ( $M = \text{Pr, Nd}$ )

	Pr	Nd
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$P4_2/n$ (Nr. 86)	
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 894,16(5) c = 1607,83(9)	a = 890,75(4) c = 1606,15(8)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	20	
Berechnete Dichte ( $D_x/g \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5,214	5,346
Molares Volumen ( $V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	38,707	38,372
F(000)	1788	1808
Meßbereich ( $\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$ )	32,90 $-9 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 24$	32,92 $-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-24 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	21485	21969
davon		
symmetrieunabhängig	2400	2387
$\mu/\text{mm}^{-1}$	20,09	21,51
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	
$R_{\text{int}}$	0,081	0,067
$R_{\sigma}$	0,063	0,038
Strukturverfeinerung	SHELXL-97	
Extinktionskoeffizient	0,0006(1)	0,0006(8)
$R_1$	0,057	0,083
w $R_2$	0,187	0,229
GooF	0,886	1,149

**Tab. 17:** Kristallographische Daten der Polysulfide MS<sub>1,9</sub> (M = Sm, Gd)

	Sm [122]	Gd
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4 <sub>2</sub> /n (Nr. 86)	
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 881,8(1) c = 1592,8(1)	a = 874,4(1) c = 1590,9(1)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	20	
Berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	5,660	5,957
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	37,292	36,625
F(000)	1848	1888
Meßbereich (Θ <sub>max</sub> /grd)	35,0 -19 ≤ h ≤ 19 0 ≤ k ≤ 19 0 ≤ l ≤ 32	32,87 -8 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	11800	21750
davon		
symmetrieunabhängig	3478	2275
μ/mm <sup>-1</sup>	26,32	28,46
Absorptionskorrektur	numerische Integration	X-SHAPE
R <sub>int</sub>	0,053	0,118
R <sub>σ</sub>	0,035	0,063
Strukturverfeinerung	JANA	SHELXL-97
Extinktionskoeffizient	0,008(5)	0,0006(8)
R <sub>1</sub>	0,036	0,103
wR <sub>2</sub>	0,045	0,187
Goof	1,123	0,781

**Tab. 18:** Atomlagen von  $LaS_{1,9}$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
La1	8g	0,14664(6)	0,44422(5)	0,10253(3)
La2	8g	0,54160(6)	0,65149(5)	0,12244(3)
La3	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,11260(2)
S1	8g	0,8483(3)	0,5490(2)	0,0747(1)
S2	8g	0,5533(2)	0,6483(2)	0,9373(1)
S3	8g	0,3023(3)	0,5296(2)	0,2511(1)
S4	8g	0,4180(2)	0,8881(3)	0,2501(1)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9323(2)
S6	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

**Tab. 19:** Atomlagen von  $CeS_{1,9}$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Ce1	8g	0,15162(6)	0,45881(5)	0,12274(2)
Ce2	8g	0,55596(5)	0,64646(6)	0,10208(2)
Ce3	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,11258(2)
S1	8g	0,8519(3)	0,5527(2)	0,0622(1)
S2	8g	0,5489(3)	0,6519(3)	0,9250(1)
S3	8g	0,3686(3)	0,5798(3)	0,2501(1)
S4	8g	0,4710(2)	0,8016(3)	0,2509(1)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9329(2)
S6	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

**Tab. 20:** Atomlagen von PrS<sub>1,9</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr1	8g	0,14649(9)	0,44498(8)	0,10333(5)
Pr2	8g	0,54203(8)	0,65135(9)	0,12115(5)
Pr3	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,11281(9)
S1	8g	0,8482(4)	0,5489(3)	0,0737(2)
S2	8g	0,5529(3)	0,6481(4)	0,9374(2)
S3	8g	0,3082(4)	0,5317(4)	0,2506(2)
S4	8g	0,4185(4)	0,8893(4)	0,2501(3)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9331(3)
S6	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

**Tab. 21:** Atomlagen von NdS<sub>1,9</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Nd1	8g	0,14717(11)	0,44622(9)	0,10440(5)
Nd2	8g	0,54361(9)	0,65124(10)	0,12079(5)
Nd3	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,11362(9)
S1	8g	0,8486(4)	0,5488(4)	0,0727(2)
S2	8g	0,5524(4)	0,6491(4)	0,9361(2)
S3	8g	0,3061(6)	0,5309(6)	0,2503(3)
S4	8g	0,4213(5)	0,8864(6)	0,2502(3)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9332(3)
S6	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

**Tab. 22:** Atomlagen von  $\text{SmS}_{1,9}$  (Literaturwerte gemäß [122])

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Sm1	8g	0,55508(2)	0,85422(2)	0,89754(1)
Sm2	8g	0,54110(2)	0,84851(2)	0,37742(1)
Sm3	4e	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0,11397(2)
S1	8g	0,55348(9)	0,85168(9)	0,56202(7)
S2	8g	0,54852(9)	0,84823(9)	0,07405(7)
S3	8g	0,38463(11)	0,92390(10)	0,74993(6)
S4	8g	0,30336(11)	0,97166(11)	0,24953(7)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,06604(8)
S6	2b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

**Tab. 23:** Atomlagen von  $\text{GdS}_{1,9}$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Gd1	8g	0,1513(3)	0,4552(3)	0,1200(1)
Gd2	8g	0,5535(3)	0,6477(4)	0,1062(1)
Gd3	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1123(3)
S1	8g	0,8506(16)	0,5526(15)	0,0629(5)
S2	8g	0,5481(14)	0,6509(15)	0,9290(5)
S3	8g	0,3834(19)	0,5757(15)	0,2517(7)
S4	8g	0,4691(18)	0,8091(18)	0,2494(6)
S5	4e	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0672(9)
S6	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

**Tab. 24:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{LaS}_{1,9}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
La1	60(3)	59(3)	90(3)	-6(2)	5(2)	0(2)
La2	72(3)	54(3)	107(3)	5(2)	-18(2)	-1(2)
La3	68(3)	59(4)	61(3)	0	0	-2(3)
S1	115(12)	50(11)	73(8)	-6(6)	-1(7)	-50(11)
S2	116(12)	46(11)	68(8)	-16(7)	4(6)	-52(11)
S3	162(11)	128(10)	86(9)	0(8)	-10(8)	40(8)
S4	105(10)	133(10)	135(10)	-2(8)	-10(8)	34(9)
S5	108(15)	43(13)	57(11)	0	0	-54(11)
S6	100(12)	= $U_{11}$	81(17)	0	0	0

**Tab. 25:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CeS}_{1,9}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ce1	53(3)	84(3)	66(2)	11(1)	2(1)	6(3)
Ce2	69(3)	75(3)	53(8)	2(1)	10(1)	3(3)
Ce3	54(4)	71(4)	54(2)	0	0	8(3)
S1	102(18)	49(17)	61(5)	10(5)	3(6)	-4(18)
S2	94(17)	86(16)	90(5)	11(6)	-3(5)	-2(17)
S3	115(11)	92(10)	52(7)	3(6)	-1(9)	97(4)
S4	157(11)	118(10)	52(7)	-5(5)	-4(6)	-14(8)
S5	129(21)	62(19)	40(11)	0	0	-9(18)
S6	137(14)	= $U_{11}$	44(13)	0	0	0

**Tab. 26:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{PrS}_{1,9}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pr1	73(4)	76(4)	132(4)	-4(3)	2(3)	6(4)
Pr2	82(4)	72(4)	158(4)	4(3)	-3(3)	1(4)
Pr3	84(5)	86(5)	89(5)	0	0	-2(4)
S1	104(17)	73(17)	131(13)	4(10)	2(12)	33(16)
S2	87(17)	94(17)	102(12)	0(12)	2(10)	27(16)
S3	257(17)	128(14)	80(13)	3(12)	-3(13)	93(13)
S4	118(14)	173(16)	266(19)	7(15)	-7(15)	87(13)
S5	82(20)	66(20)	105(21)	0	0	38(16)
S6	44(14)	= $U_{11}$	65(22)	0	0	0

**Tab. 27:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{NdS}_{1,9}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nd1	147(5)	144(4)	282(4)	6(2)	14(2)	-4(4)
Nd2	176(5)	129(4)	278(4)	3(2)	-34(2)	-4(4)
Nd3	135(5)	118(5)	246(5)	0	0	-5(4)
S1	165(18)	129(18)	189(12)	-12(9)	-5(10)	2(19)
S2	158(18)	125(17)	200(12)	1(10)	-1(10)	2(18)
S3	423(26)	373(23)	180(16)	6(15)	-17(14)	88(19)
S4	276(20)	392(23)	269(18)	-5(16)	-7(15)	31(19)
S5	133(21)	108(20)	173(18)	0	0	12(17)
S6	265(23)	= $U_{11}$	166(25)	0	0	0

**Tab. 28:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{SmS}_{1,9}$   
(Literaturwerte gemäß [122])

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sm1	96(1)	92(1)	81(1)	-3(1)	-11(1)	1(1)
Sm2	97(1)	94(1)	89(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
Sm3	96(1)	93(1)	78(1)	0	0	-1(1)
S1	98(5)	106(5)	89(4)	4(2)	4(2)	0(5)
S2	102(6)	100(5)	85(4)	1(2)	0(2)	1(5)
S3	120(4)	117(3)	89(3)	3(3)	-2(3)	5(3)
S4	126(4)	142(4)	95(4)	5(3)	2(3)	-10(3)
S5	100(6)	98(6)	93(4)	0	0	-2(5)
S6	118(4)	= $U_{11}$	48(6)	0	0	0

**Tab. 29:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{GdS}_{1,9}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	242(15)	255(15)	495(10)	-14(8)	-28(8)	-39(12)
Gd2	240(14)	256(15)	494(8)	2(9)	62(8)	-14(12)
Gd3	106(17)	95(16)	1595(49)	0	0	-27(15)
S1	290(73)	199(69)	425(33)	-8(37)	51(40)	104(61)
S2	207(67)	248(75)	448(35)	22(40)	-22(37)	-90(61)
S3	519(71)	320(55)	239(27)	-7(30)	32(35)	-72(46)
S4	456(91)	185(52)	1064(103)	31(54)	17(71)	-52(55)
S5	270(101)	196(97)	716(115)	0	0	39(72)
S6	640(107)	= $U_{11}$	111(49)	0	0	0



**Tab. 30:** Interatomare Abstände in  $LaS_{1,9}$  (d/pm) und  $CeS_{1,9}$  (d/pm)

M = La		M = Ce	
Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
La1–S1	291,0	Ce1–S1	286,9
–S1'	294,9	–S1'	290,4
–S2	289,6	–S2	286,2
–S2'	292,4	–S2'	287,7
–S3	291,4	–S3	289,8
–S5	300,5	–S5	295,9
–S4	292,0	–S4	288,7
–S4'	316,0	–S4'	312,8
–S6	305,7	–S6	310,6
La2–S1	302,4	Ce2–S1	299,2
–S1'	303,4	–S1'	299,2
–S2	302,0	–S2	297,3
–S2'	305,6	–S2'	301,1
–S5	295,3	–S5	291,0
–S3	305,0	–S3	299,6
–S3'	321,2	–S3'	314,8
–S4	323,0	–S4	318,8
La3–S1	303,3 (2×)	Ce3–S1	298,9 (2×)
–S2	294,3 (2×)	–S2	289,6 (2×)
–S3	299,7 (2×)	–S3	296,0 (2×)
–S4	304,0 (2×)	–S4	300,4 (2×)
–S5	294,5	–S5	290,7
S3–S4	214,9	S3–S4	213,7

**Tab. 31:** Interatomare Abstände in PrS<sub>1,9</sub> (d/pm) und NdS<sub>1,9</sub> (d/pm)

M = Pr		M = Nd	
Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Pr1–S1	295,4	Nd1–S1	294,3
–S1'	298,6	–S1'	296,8
–S2	295,6	–S2	295,3
–S2'	296,3	–S2'	296,8
–S3	313,8	–S3	315,5
–S5	309,0	–S5	289,2
–S4	300,0	–S4	314,5
–S4'	316,9	–S4'	298,0
–S6	292,0	–S6	290,9
Pr2–S1	284,7	Nd2–S1	281,3
–S1'	286,4	–S1'	284,7
–S2	285,9	–S2	283,9
–S2'	288,9	–S2'	292,6
–S4	284,6	–S4	283,2
–S3	288,0	–S3	286,4
–S3'	293,0	–S3'	306,1
–S5	292,0	–S5	293,5
Pr3–S1	288,3 (2×)	Nd3–S1	287,8 (2×)
–S2	297,0 (2×)	–S2	295,0 (2×)
–S3	298,6 (2×)	–S3	297,2 (2×)
–S4	294,6 (2×)	–S4	293,1 (2×)
–S5	289,0	–S5	289,8
S3–S4	214,7	S3–S4	215,5

**Tab. 32:** Interatomare Abstände in  $\text{SmS}_{1,9}$  (d/pm) [122] und  $\text{GdS}_{1,9}$  (d/pm)

M = Sm		M = Gd	
Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Sm1–S1	294,2	Gd1–S1	291,0
–S1'	293,5	–S1'	291,0
–S2	295,9	–S2	289,4
–S2'	292,4	–S2'	291,5
–S3	311,8	–S3	284,6
–S5	285,6	–S5	284,5
–S4	292,8	–S4	291,6
–S4'	306,9	–S4'	309,7
–S6	287,5	–S6	287,0
Sm2–S1	283,4	Gd2–S1	281,4
–S1'	285,1	–S1'	283,6
–S2	283,4	–S2	281,5
–S2'	283,5	–S2'	282,0
–S4	290,2	–S4	282,1
–S3	283,3	–S3	277,9
–S3'	306,5	–S3'	302,6
–S5	285,6	–S5	286,9
Sm3–S1	294,1 (2×)	Gd3–S1	289,8 (2×)
–S2	284,3 (2×)	–S2	282,5 (2×)
–S3	290,7 (2×)	–S3	289,3 (2×)
–S4	295,0 (2×)	–S4	296,2 (2×)
–S5	286,7	–S5	285,5
S3–S4	214,6	S3–S4	217,5

**Tab. 33:** Ausgesuchte Winkel ( $\angle$ /grad) der Lanthanoid-zentrierten Koordinationspolyeder in den Polysulfiden  $M_{10}S_{19}$  (M = La – Nd, Sm, Gd)

Bindung	Winkel ( $\angle$ /grad)					
	$La_{10}S_{19}$	$Ce_{10}S_{19}$	$Pr_{10}S_{19}$	$Nd_{10}S_{19}$	$Sm_{10}S_{19}$	$Gd_{10}S_{19}$
S1–M1–S1'	81,5	70,5	81,0	80,2	87,1	85,2
S1–M1–S2	78,5	74,9	78,1	77,9	78,2	74,2
S1–M1–S2'	78,5	73,1	76,3	76,5	78,2	71,9
S1–M1–S3	144,8	131,3	143,9	144,5	125,0	134,7
S1–M1–S3'	140,6	135,1	140,9	140,3	144,8	133,4
S1–M1–S4	144,9	134,1	145,3	144,9	122,5	133,7
S1–M1–S5	77,6	74,1	77,2	77,0	75,2	74,2
S1'–M1–S2	158,1	145,8	157,3	156,7	157,6	146,1
S1'–M1–S2'	76,7	76,5	76,3	77,9	76,3	73,1
S1'–M1–S3	76,6	71,3	77,0	77,3	78,9	70,5
S1'–M1–S3'	121,6	134,4	121,1	121,7	121,4	137,5
S1'–M1–S4	76,6	73,1	77,2	77,2	77,0	72,9
S1'–M1–S5	87,7	85,3	87,7	87,6	87,8	85,2
S2–M1–S2'	87,5	84,6	87,3	87,1	81,4	85,2
S2–M1–S3	125,3	132,0	125,8	125,6	121,4	133,4
S2–M1–S3'	68,8	73,4	69,9	69,2	76,2	72,3
S2–M1–S4	127,9	135,1	127,8	127,7	144,7	134,5
S2–M1–S5	86,1	86,9	86,0	86,3	77,0	86,3
S2'–M1–S3	78,8	73,7	78,3	78,6	77,8	77,3
S2'–M1–S3'	121,6	134,4	122,5	121,9	141,4	133,9
S2'–M1–S4	121,5	132,9	121,9	122,7	144,7	132,8
S2'–M1–S5	86,6	84,2	86,1	86,3	85,9	86,3
S3–M1–S3'	74,3	73,7	75,0	74,9	73,5	75,2
S3–M1–S5	75,8	72,0	75,9	76,6	76,2	72,1
S3–M1–S4	43,2	60,2	44,0	44,6	44,3	56,4
S3'–M1–S4	59,2	62,6	58,0	58,6	58,5	63,1
S3'–M1–S5	133,2	131,2	132,9	133,9	133,5	127,5
S4–M1–S5	74,4	72,3	75,3	75,6	75,3	72,3

**Tab. 33:** Fortsetzung

Bindung	Winkel ( $\angle$ /grad)					
	$La_{10}S_{19}$	$Ce_{10}S_{19}$	$Pr_{10}S_{19}$	$Nd_{10}S_{19}$	$Sm_{10}S_{19}$	$Gd_{10}S_{19}$
S1–M2–S1'	84,6	87,6	84,7	85,0	84,4	86,6
S1–M2–S2'	74,9	78,5	84,5	74,6	74,5	76,9
S1–M2–S4	137,8	125,1	133,9	137,6	136,4	126,6
S1–M2–S4'	71,0	69,0	71,1	71,4	71,4	70,5
S1–M2–S3	130,1	130,1	134,6	134,5	135,4	128,4
S1–M2–S5	147,6	156	146,4	147,5	146,5	153,3
S1–M2–S6	72,0	74,8	72,4	72,6	72,5	75,2
S1'–M2–S4	127,6	121,4	72,4	77,2	71,0	78,9
S1'–M2–S4'	137,8	125,1	134,6	133,9	133,4	122,9
S1'–M2–S5	86,9	86,0	86,9	86,6	86,6	86,2
S1'–M2–S3	120,1	121,7	132,5	132,9	135,4	124,1
S1'–M2–S6	71,5	74,3	72,0	72,6	72,5	74,9
S2–M2–S1	73,1	78,5	73,2	73,4	74,5	76,9
S2–M2–S1'	73,1	76,6	74,9	72,1	71,4	75,7
S2–M2–S2'	71,3	76,1	71,5	72,1	71	78,8
S2–M2–S3	132,1	142,4	132,9	134,5	132,4	144,4
S2'–M–S4'	131,9	119,5	135,6	132,4	135,4	123,4
S2–M2–S4	132,9	141,0	132,5	135,0	133,4	144,1
S2–M2–S4'	134,0	145,0	132,2	137,6	136,7	140,4
S2–M2–S5	74,5	77,5	74,4	74,1	73,8	76,4
S2–M2–S6	133,1	140,9	133,7	134,3	133,3	140,3
S2'–M2–S6	133,2	125,5	132,9	132,7	128,9	127,6
S2'–M2–S1'	146,2	158,4	146,4	146,7	145,4	154,5
S2'–M2–S4	69,4	77,3	69,6	69,7	71,0	78,3
S3–M2–S6	94,8	76,1	93,3	93,2	94,3	75,1
S4–M2–S3	57,1	43,9	56,1	56,5	57,3	45,7
S4–M2–S4'	95,9	73,7	95,0	94,1	94,4	75,2
S4–M2–S5	70,9	76,2	127,2	127,4	128,9	133,8
S4'–M2–S5	85,4	79,0	71,2	71,5	72,7	76,9
S4'–M2–S6	66,3	50,3	63,6	63,0	63,0	49,2

Tab. 33: Fortsetzung

Bindung	Winkel (°/grad)					
	La <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	Ce <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	Pr <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	Nd <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	Sm <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	Gd <sub>10</sub> S <sub>19</sub>
S5–M2–S6	134,5	125,1	134,2	133,9	135,0	127,0
S4–M2–S5	66,3	76,2	71,5	71,4	72,7	76,9
S4–M2–S3	64,7	61,4	64,1	63,7	57,3	45,7
S4–M2–S6	64,2	48,3	65,8	65,1	64,8	51,3
S3–M2–S5	72,0	72,1	72,7	72,2	73,0	76,1
S2'–M2–S5	84,5	87,8	85,5	85,5	86,4	87,4
S2'–M2–S3	72,8	75,5	73,3	72,7	73,1	78,8
S1–M3–S1'	155,8	148,2	154,8	153,6	154,2	148,5
S2–M3–S1'	86,4	87,1	86,2	86,6	86,7	86,4
S1'–M3–S3	134,9	135,0	121,4	121,6	120,9	137,0
S1–M3–S3' (2×)	78,8	73,2	78,4	79,2	79,2	74,3
S1–M3–S4 (2×)	120,3	139,2	120,6	121,7	122,0	137,7
S1–M3–S5 (2×)	77,9	74,1	77,4	76,8	77,1	74,3
S1'–M3–S2 (2×)	87,1	86,3	87,0	86,3	86,7	86,4
S1'–M3–S4 (2×)	79,1	69,2	79,5	79,4	78,6	70,4
S2–M3–S2'	148,8	155,6	148,5	148,6	147,3	153,1
S2'–M3–S1' (2×)	87,1	87,1	86,2	86,6	86,1	86,4
S2–M3–S3' (2×)	68,9	77,5	69,9	69,5	69,6	79,1
S2–M3–S3 (2×)	138,9	122,7	138,0	138,4	120,9	122,5
S2–M3–S4 (2×)	138,0	120,0	138,2	137,6	122,0	122,2
S2–M3–S4' (2×)	70,1	79,0	70,2	70,4	78,6	79,3
S2–M3–S5 (2×)	74,4	77,8	74,2	74,3	77,1	76,6
S3–M3–S3'	85,9	80,2	85,2	85,3	85,9	83,2
S3–M3–S4	69,6	66,5	68,7	68,7	69,0	67,3
S3'–M3–S4' (2×)	41,7	43,7	42,4	42,8	42,5	43,6
S3–M3–S5 (2×)	137,1	139,9	137,4	137,3	137,0	138,4
S4–M3–S4'	83,1	85,7	83,1	83,4	83,7	84,1
S4–M3–S5 (2×)	138,4	137,2	138,4	138,3	138,2	138,0
S3'–M3–S1'	120,1	135,0	121,4	121,6	120,9	137,0
S3'–M3–S4	69,6	66,4	69,4	68,7	69,6	67,3

**Tab. 34:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in der  $MS_{1,9}$ -Struktur

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	CN
M1	2/2	2/2	1/2	1/1	2/2	0/0	8
M2	1/1	2/2	1/2	2/2	1/1	1/4	9
M3	2/1	2/1	1/1	2/1	2/1	0/0	9
CN	4	5	5	4	4	4	

## 3.2 Ternäre Sulfide

### 3.2.1 CsCuS<sub>6</sub>

#### Darstellung von CsCuS<sub>6</sub>

Bei Versuchen zur Darstellung von CuYbS<sub>2</sub> im CsCl-Flux wurden neben Cu<sub>1,45</sub>Yb<sub>0,85</sub>S<sub>2</sub> als Nebenprodukt auch Einkristalle einer Verbindung der Zusammensetzung CsCuS<sub>6</sub> [74] erhalten.



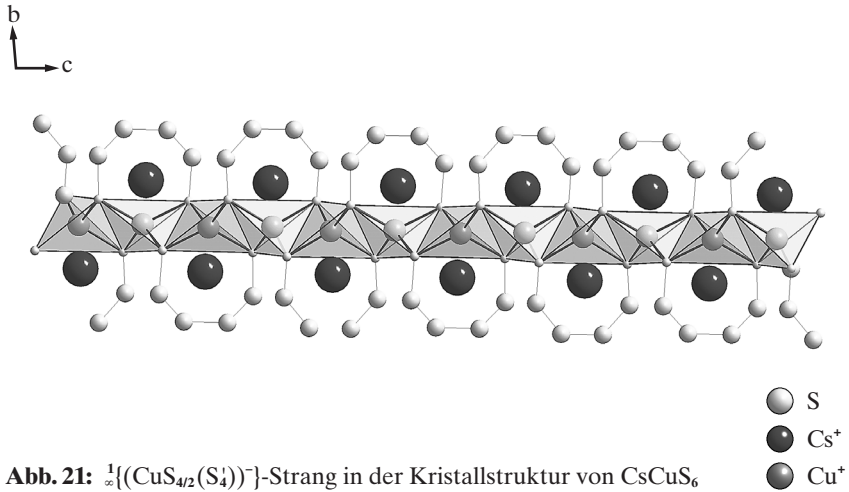
Sie entstanden bei der Umsetzung von Kupfer mit Ytterbium und Schwefel im molaren Verhältnis 1:1:2 in Gegenwart von CsCl als Flußmittel bei einer Reaktionstemperatur von 700°C innerhalb von sieben Tagen. Diese Verbindung bildet Kristalle vom Habitus dünner, hellroter, graphitartiger Plättchen, welche luftstabil und hydrolyseunempfindlich sind.

#### Kristallstruktur von CsCuS<sub>6</sub>

Die Kristallstruktur von CsCuS<sub>6</sub> (triklin, P $\bar{1}$  (Nr. 2); a = 717,10(5), b = 1067,53(9), c = 1123,14(9) pm,  $\alpha$  = 74,013(8),  $\beta$  = 85,396(8),  $\gamma$  = 78,825(8)°, Z = 4) enthält *trans*-kantenverknüpfte [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Tetraeder, welche in [001]-Richtung Ketten der Zusammensetzung  $\frac{1}{2}\{[\text{CuS}_{4/2}]^-\}$  bilden (Abb. 21). Diese kantenverknüpften Tetraeder werden außerdem von einer S<sub>4</sub>-Polysulfid-Einheit dermaßen verbrückt, daß die *cis*-ständigen Ecken eines kondensierten Tetraeder-Bausteins alternierend mit einer Tetrasulfid-Einheit (S<sub>4</sub>) verbunden ist und so die Zusammensetzung dieses Bandes mit  $\frac{1}{2}\{(\text{CuS}_{4/2}(\text{S}_4))^-\}$  beschrieben werden kann (Abb. 24).

Der Zusammenhalt dieser Bänder wird in der (101)-Ebene durch die Caesiumkationen, welche die Lücken zwischen den Bändern besetzen, gewährleistet. Jedes Cs<sup>+</sup>-Kation wird von den Schwefelanionen 12+2-fach koordiniert (Abb. 23). Die starke Verzerrung der Polysulfidbrücken zu der sesselförmigen Konformation verhindert



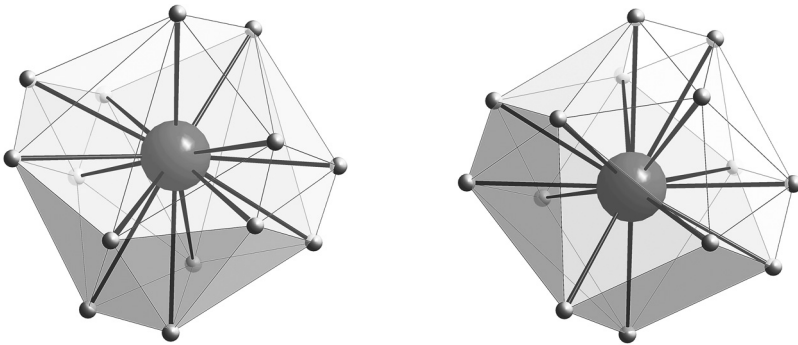
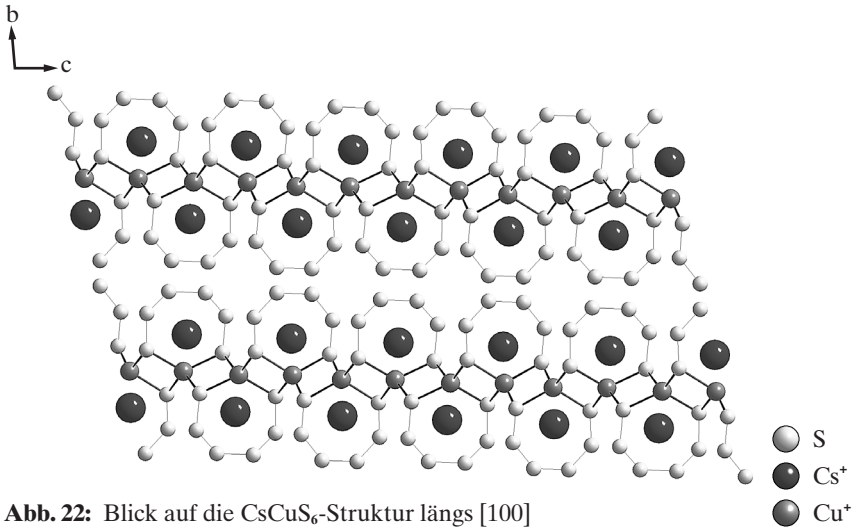


**Abb. 21:**  $\frac{1}{2}\{(\text{CuS}_{4/2}(\text{S}_4))^{-}\}$ -Strang in der Kristallstruktur von CsCuS<sub>6</sub>

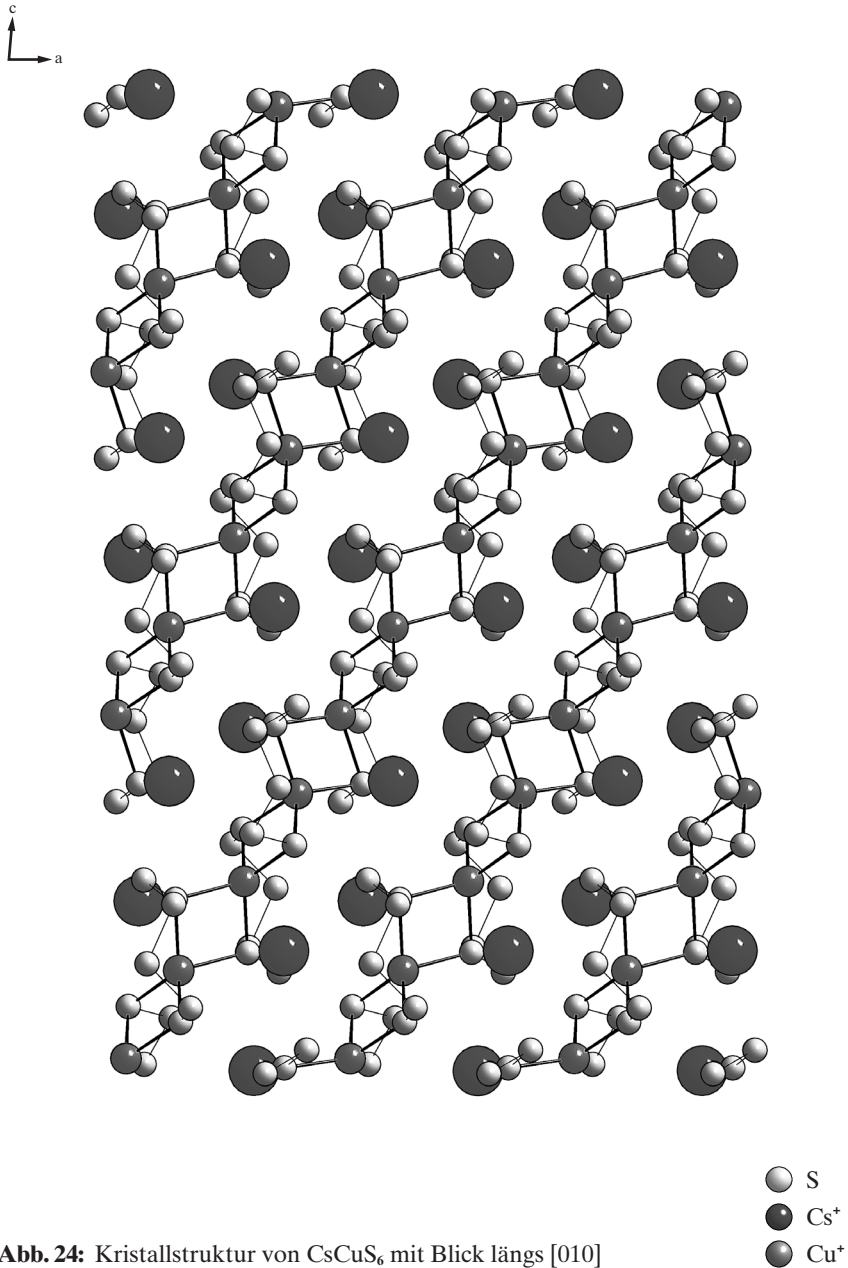
die Ausbildung einer höheren Symmetrie dieser Polysulfid-Einheiten. Die Werte der Bindungswinkel (Tab. 39) in diesem System überstreichen daher ein weites Intervall.

Auch innerhalb der kupfer-zentrierten Tetraeder fallen sowohl die Bindungsabstände und -winkel sehr uneinheitlich aus und weichen daher von den Idealmaßen recht stark ab (Tab. 38 + 39). So variiert z. B. der S–S-Bindungsabstand von 203,9 bis 207,7 pm. Daher sorgen die Cs<sup>+</sup>-Kationen lediglich in Richtung [100] für den Zusammenhalt der Schichtstruktur. Die Schichten werden in Richtung [010] analog der Graphitstruktur nur durch die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Polysulfidbrücken zusammengehalten (Abb. 22), wodurch die Neigung dieser Kristalle, in sehr dünne Plättchen zu zerfallen, hinreichend erklärt ist.

Auch die Verteilung der Ladung auf die Schwefelanionen gestaltet sich sehr variabel. So liefern diejenigen Sulfidionen, welche direkt an Kupferkationen gebunden sind, laut MAPLE-Daten [67] schon 95% der ionischen negativen Ladung. Die Polysulfid-Einheiten tragen dagegen aufgrund ihres hohen kovalenten Bindungsanteils viel weniger zum Ladungsausgleich und somit auch zum elektrostatischen Zusammenhalt der Kristallstruktur bei.



**Abb. 23:** Koordinationsumgebung von  $(\text{Cs}1)^+$  (rechts) und  $(\text{Cs}2)^+$  (links) in  $\text{CsCuS}_6$



**Tab. 35:** Kristallographische Daten von CsCuS<sub>6</sub>

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten	a = 717,10(5)	$\alpha$ = 74,013(8)
(l/pm, $\angle$ /grad)	b = 1067,53(9)	$\beta$ = 85,396(8)
	c = 1123,14(9)	$\gamma$ = 78,825(8)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	4	
Berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	3,186	
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	122,028	
F(000)	720	
Meßbereich ( $\Theta_{\max}$ /grad)	27,94	
	-9 ≤ h ≤ 9	
	-14 ≤ k ≤ 14	
	-14 ≤ l ≤ 14	
gemessene Reflexe	10159	
davon symmetrie- unabhängig	3581	
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	8,56	
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	
R <sub>int</sub>	0,069	
R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,052	
Strukturverfeinerung	SHELXL-97	
Extinktionskoeffizient	0,008(2)	
R <sub>1</sub>	0,101	
wR <sub>2</sub>	0,091	
Goof	0,753	

**Tab. 36:** Lageparameter für CsCuS<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	2i	0,17091(11)	0,30236(7)	0,42191(6)
Cs2	2i	0,32053(11)	0,69763(7)	0,07268(6)
Cu1	2i	0,15157(21)	0,49658(14)	0,86999(11)
Cu2	2i	0,60161(20)	0,49383(13)	0,38594(12)
S1	2i	0,1574(4)	0,3911(3)	0,0770(2)
S2	2i	0,2965(4)	0,1982(3)	0,1342(2)
S3	2i	0,1656(4)	0,0814(3)	0,0627(2)
S4	2i	0,2919(4)	0,0807(3)	0,8898(2)
S5	2i	0,1036(4)	0,1996(3)	0,7607(2)
S6	2i	0,1513(4)	0,3911(3)	0,7186(2)
S7	2i	0,6190(4)	0,3795(3)	0,2353(2)
S8	2i	0,8084(4)	0,1992(3)	0,2681(2)
S9	2i	0,6822(4)	0,0670(3)	0,4031(2)
S10	2i	0,2171(4)	0,9337(3)	0,4311(2)
S11	2i	0,4087(4)	0,8020(3)	0,3615(2)
S12	2i	0,3072(4)	0,6234(3)	0,4134(2)

**Tab. 37:** Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{CsCuS}_6$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cs1	399(4)	361(4)	253(3)	-93(3)	10(3)	-52(3)
Cs2	448(5)	414(4)	291(4)	-109(3)	46(3)	-48(3)
Cu1	530(10)	427(8)	248(6)	-54(6)	13(6)	-144(7)
Cu2	429(9)	387(8)	358(7)	-136(6)	17(6)	16(6)
S1	379(16)	287(13)	224(11)	-24(10)	-12(11)	14(11)
S2	304(15)	330(13)	317(12)	-40(10)	-34(11)	34(11)
S3	501(19)	346(14)	328(13)	-18(11)	62(13)	-127(13)
S4	456(18)	316(14)	410(14)	-118(11)	73(13)	35(12)
S5	361(16)	347(13)	334(12)	-126(10)	26(11)	-127(12)
S6	448(17)	295(14)	298(13)	-113(11)	97(12)	-72(12)
S7	313(15)	292(14)	246(11)	-42(10)	17(11)	-33(11)
S8	379(16)	385(14)	352(13)	-147(11)	125(12)	-43(12)
S9	535(19)	285(14)	425(14)	-88(11)	29(14)	-91(13)
S10	444(18)	304(14)	382(14)	-25(11)	-12(13)	18(12)
S11	409(17)	399(14)	315(12)	-64(11)	123(12)	-100(12)
S12	299(15)	313(14)	321(13)	-102(11)	5(11)	-26(11)

**Tab. 38:** Ausgewählte Bindungsabstände (d/pm) in CsCuS<sub>6</sub>

Abstände	d/pm	Abstände	d/pm
Cs1–S1	373,0	Cs2–S1	366,8
–S2	369,0	–S1'	402,9
–S5	367,8	–S2	359,4
–S6	365,3	–S3	396,4
–S6'	369,2	–S3'	400,4
–S7	379,3	–S4	401,2
–S8	371,9	–S4'	409,8
–S9	387,0	–S5	358,9
–S9'	404,9	–S6	407,2
–S10	385,8	–S7	372,1
–S10'	406,3	–S7'	374,4
–S11	382,5	–S8	381,7
–S12	371,7	–S11	384,2
–S12'	381,3	–S12	368,5
Cu1–S1	228,7	Cu2–S6	239,6
–S1'	241,9	–S7	232,6
–S6	228,4	–S12	233,2
–S7	235,0	–S12'	233,8
		S1–S2	205,7
		S2–S3	205,1
		S3–S4	207,7
		S4–S5	204,3
		S5–S6	205,7
		S7–S8	208,8
		S8–S9	205,1
		S9–S10	204,8
		S10–S11	203,9
		S11–S12	208,9

**Tab. 39:** Ausgesuchte Bindungswinkel ( $\angle$ /grad) der kupfer-zentrierten Koordinationspolyeder in  $\text{CsCuS}_6$

Bindung	Winkel ( $\angle$ /grad)	Bindung	Winkel ( $\angle$ /grad)
S6–Cu1–S1	123,7	S7–Cu2–S12	119,0
S6–Cu1–S7	93,4	S7–Cu2–S12'	116,2
S6–Cu1–S1'	114,8	S7–Cu2–S6	91,2
S1–Cu1–S7	123,9	S12–Cu2–S12'	104,2
S1–Cu1–S1'	83,7	S12–Cu2–S6	109,6
S7–Cu1–S1'	119,9	S12'–Cu2–S6	116,9

**Tab. 40:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in  $\text{CsCuS}_6$

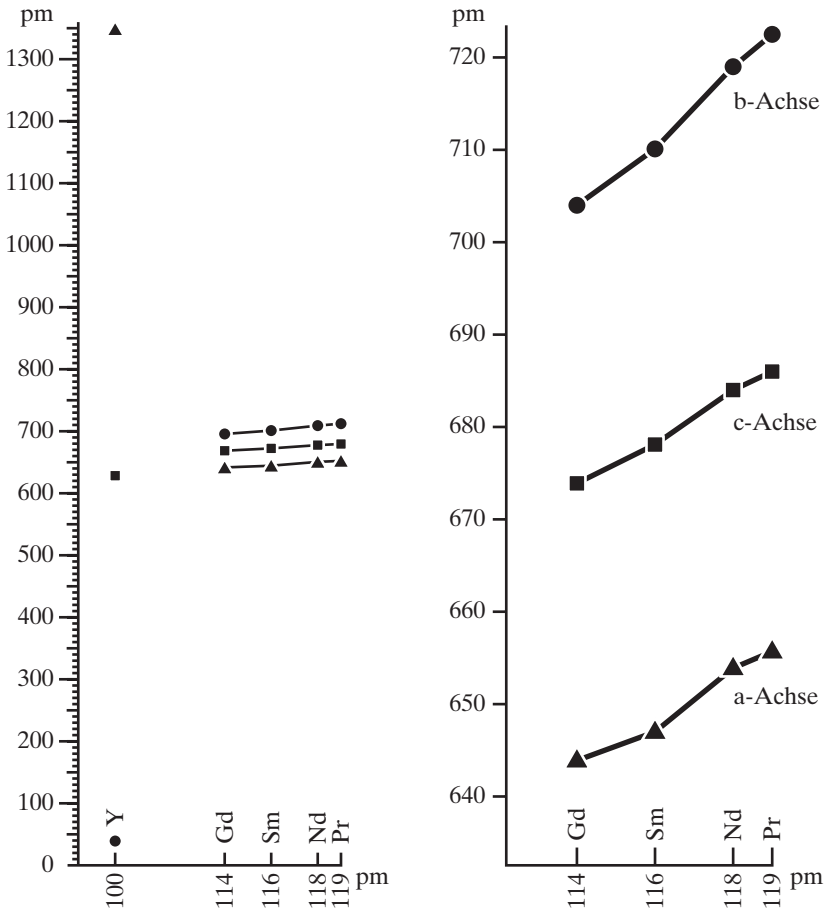
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	CN
Cs1	1/1	1/1	0/0	0/0	1/1	2/2	2/2	1/2	3/3	2/3	1/2	1/3	14
Cs2	3/3	1/1	3/3	3/3	1/1	2/2	2/2	1/1	0/0	0/0	1/1	1/1	14
Cu1	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/1	0/0	0/0	0/0	0/0	4
Cu2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/1	2/2	4
CN	6	2	3	3	2	6	6	4	3	3	4	6	



### 3.2.2 Die Kristallstrukturen von $\text{CuMS}_2$

Während die ternären Verbindungen  $\text{LiMS}_2$  in den Systemen  $\text{Li}_2\text{S-M}_2\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Sc, Y, La, Ce} - \text{Lu}$ ) [5, 29, 31, 76, 77, 78] bereits gut beschrieben wurden, war über die Kristallstruktur des »missing link«  $\text{CuYS}_2$  überraschenderweise kaum etwas bekannt [19]. Während jene auf der Basis einer kubisch-dichtesten  $\text{S}^{2-}$ -Anionenpackung mit ungeordneten oder geordneten Kationenteilgitter ( $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typ) [79, 103] und oktaedrisch bzw. trigonal-antiprismatisch koordinierten  $\text{Li}^+$ - und  $\text{M}^{3+}$ -Kationen in der Halitstruktur ( $\text{NaCl}$ -Typ) kristallisieren, findet man für die bisher bekannten, formalen Kupfer(I)-Analoge  $\text{CuMS}_2$  völlig andere Aufbauprinzipien vor. Trotz nahezu identischer Ionenradien ( $r_i(\text{Li}^+) = 59$ ,  $r_i(\text{Cu}^+) = 60$  pm für CN = 4 bzw.  $r_i(\text{Li}^+) = 76$ ,  $r_i(\text{Cu}^+) = 77$  pm für CN = 6) [81] weist die Kristallstruktur von  $\text{CuScS}_2$  (C-Typ; trigonal,  $\text{P3m1}$ ) [71, 107] zwar immer noch trigonal-antiprismatisch koordiniertes  $\text{Sc}^{3+}$  ( $r_i = 75$  pm, CN = 6) [81] auf, dagegen besetzt  $\text{Cu}^+$  nun tetraedrische Lücken innerhalb der hexagonal-dichtest gepackten  $\text{S}^{2-}$ -Teilstruktur. Dies gilt bezüglich der  $\text{Cu}^+$ -Kationen auch für den Aufbau von  $\text{CuLaS}_2$  (A-Typ; monoklin,  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) [14], während der größere Ionenradius der  $\text{La}^{3+}$ -Kationen ( $r_i = 110$  pm, CN = 7) [81] diesen zu einer einfach-überkappt trigonal-prismatischen Siebenerkoordination durch die  $\text{S}^{2-}$ -Anionen verhilft. Obwohl in beiden ternären Sulfiden vom Typ  $\text{CuMS}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc, La}$ ) untereinander zu Schichten verknüpfte  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder vorliegen, ist deren Konnektivitätsmuster grundverschieden.

In der  $\text{CuScS}_2$ -Struktur erfolgt die wechselweise Verknüpfung über drei Ecken, in der  $\text{CuLaS}_2$ -Struktur über je zwei Ecken und eine Kante pro  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Einheit, wobei sich in beiden Fällen gemäß  ${}^2_3\{[\text{CuS}_{3/3}\text{S}'_{1/1}]^{3-}\}$  jeweils eine einzige Tetraederecke nicht an der Kondensation beteiligt. Die Kristallstruktur von  $\text{CuYS}_2$  (B-Typ; orthorhombisch,  $\text{Pnma}$ ) weist parallel  $[010]$  verlaufende Ketten  ${}^1_3\{[\text{CuS}_{3/3}\text{S}'_{1/1}]^{3-}\}$  aus *cis*-kantenverknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern auf, die nach Art einer dichtesten Stabpackung hexagonal gebündelt sind, und durch oktaedrisch koordinierte  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen dreidimensional vernetzt werden. Die ternären monoklinen Verbindungen  $\text{CuMS}_2$  (A-Typ; monoklin  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) ( $\text{M} = \text{La, Nd, Pr, Gd}$ ) haben im Unterschied zu  $\text{CuYS}_2$  allesamt als Baueinheit eine Siebenerkoordination, da durch den größeren Radius dieser Lanthanidmetall-Kationen eine höhere Koordinationszahl begünstigt wird.



**Abb. 25:** Auftragung der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  von  $\text{CuMS}_2$  ( $M = \text{Y, La-Gd}$ ) gegen den Ionenradius  $r_i$  ( $M^{3+}$ ) der Lanthanidkationen für  $\text{CN} = 7$  ( $M = \text{La-Gd}$ ), bzw.  $\text{CN} = 6$  ( $\text{CuYS}_2$ ) für  $\text{Y}^{3+}$ . Rechts: Ausschnittvergrößerung für  $\text{CuMS}_2$  (A-Typ, monoklin).

Im Sinne des *anti*-isotypen Isopuntalprinzips läßt sich diese Struktur mit dem Aufbaukonzept des Selten-Erd(III)-Oxidsulfids  $\text{Dy}_2\text{OS}_2$ -II (monoklin,  $P2_1/c$ ) vergleichen [87] (Abb. 26). Bei dieser Strukturbeschreibung fällt auf, daß eine ganz ähnliche bereits für beide Formen von  $\text{Dy}_2\text{OS}_2$  [87] verwendet wurde. Hier ordnen

sich allerdings die Dy<sup>3+</sup>-Kationen nach dem Motiv der hexagonal-dichtesten Kugelpackung an, während die Anionen in geordneter Weise sämtliche oktaedrische (S<sup>2-</sup>) und ein Viertel der tetraedrischen Lücken (O<sup>2-</sup>) besetzen (Abb. 30). Gemäß der *anti*-isotypen Schreibweise [O(S1)(S2)(Dy1)(Dy2)] für das orthorhombische Dy<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>-I (Raumgruppe: Pnma) liegen in CuYS<sub>2</sub> sogar isopuntale Verhältnisse vor, wenn man entsprechend der Formel [Cu(Y)□(S1)(S2)] Cu gegen O, Dy1 gegen S1, Dy2 gegen S2 sowie S1 gegen Y austauscht und S2 streicht. Das gleiche *anti*-isotype Isopuntalprinzip läßt sich auch auf das dichtere Dy<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>-II (monoklin, P2<sub>1</sub>/c) in Bezug auf CuMS<sub>2</sub> (M = Pr–Gd; monoklin, P2<sub>1</sub>/c) [14] übertragen.

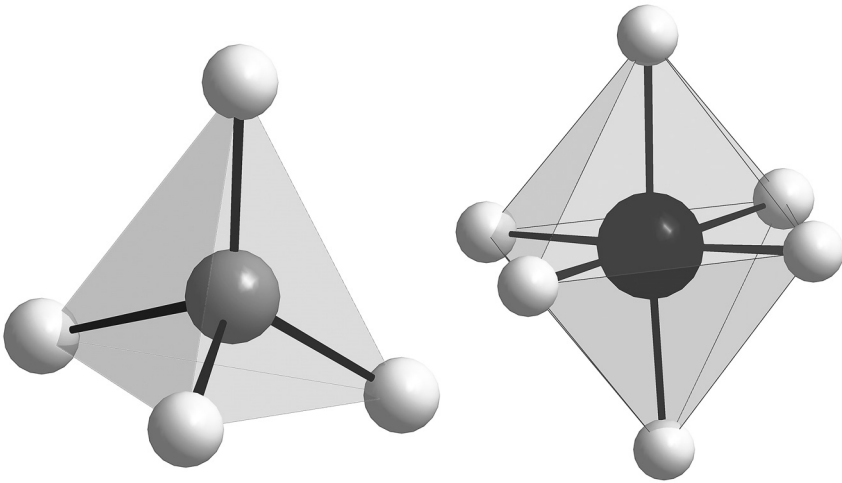
### 3.2.2.1 CuYS<sub>2</sub>

#### Darstellung von CuYS<sub>2</sub>

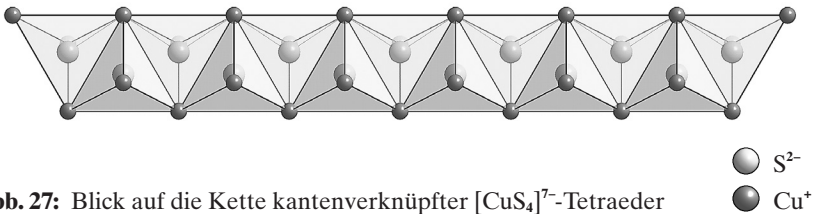
Die Darstellung von CuYS<sub>2</sub> gelingt durch Oxidation äquimolarer Mengen Kupfer und Yttrium mit Schwefel im molaren Verhältnis von 1:1:2. Nach vierzehn Tagen bei 900°C bildet sich in evakuierten Quarzglasampullen das kristalline Produkt in Form dünner zartgelber Nadelchen, die sich gegenüber feuchter Luft und Wasser als hydrolyseunempfindlich erweisen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, stäbchenförmige Einkristalle werden durch Zugabe größerer Menge an CsCl als Flußmittel zu den Ausgangselementen bei nur 700°C innerhalb von sieben Tagen erhalten:



Höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten bewirken die Bildung von CsCu<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>5</sub> im CsCu<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Typ [83] (s. Kap. 3.3.1) durch die Mobilisierung von Cs<sup>+</sup>-Kationen aus dem Flußmittel und von Y<sub>4</sub>S<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] im Sm<sub>4</sub>S<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Typ [84, 85] bzw. Y<sub>2</sub>S[SiO<sub>4</sub>] im Er<sub>2</sub>S[SiO<sub>4</sub>]-Typ [86] durch Aktivierung der SiO<sub>2</sub>-Ampullenwand unter dem Einfluß basischer Oxidkontamination.



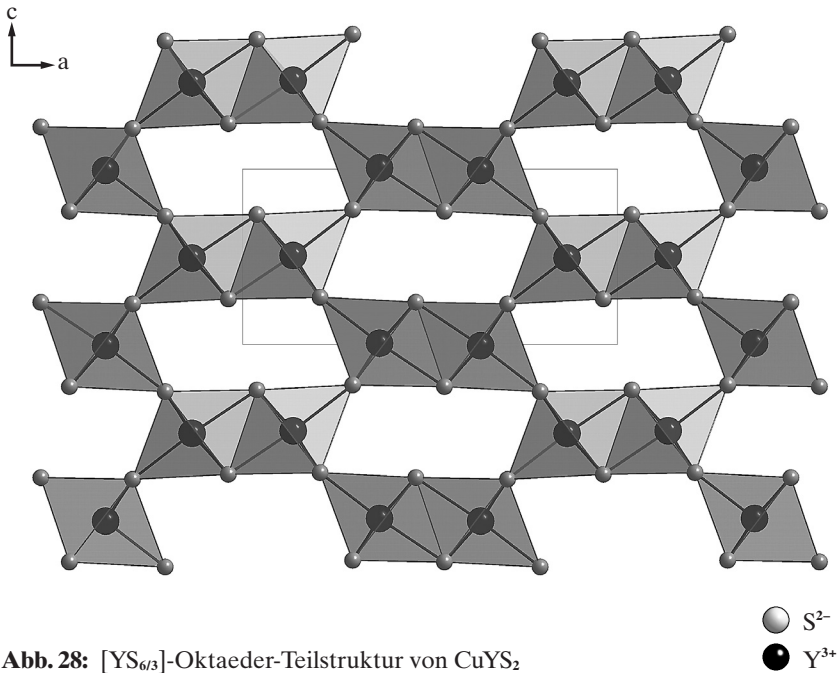
**Abb. 26:** Koordinationsumgebung von  $\text{Cu}^+$  (links) und  $\text{Y}^{3+}$  (rechts) in  $\text{CuYS}_2$



**Abb. 27:** Blick auf die Kette kantenverknüpfter  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder parallel  $[010]$

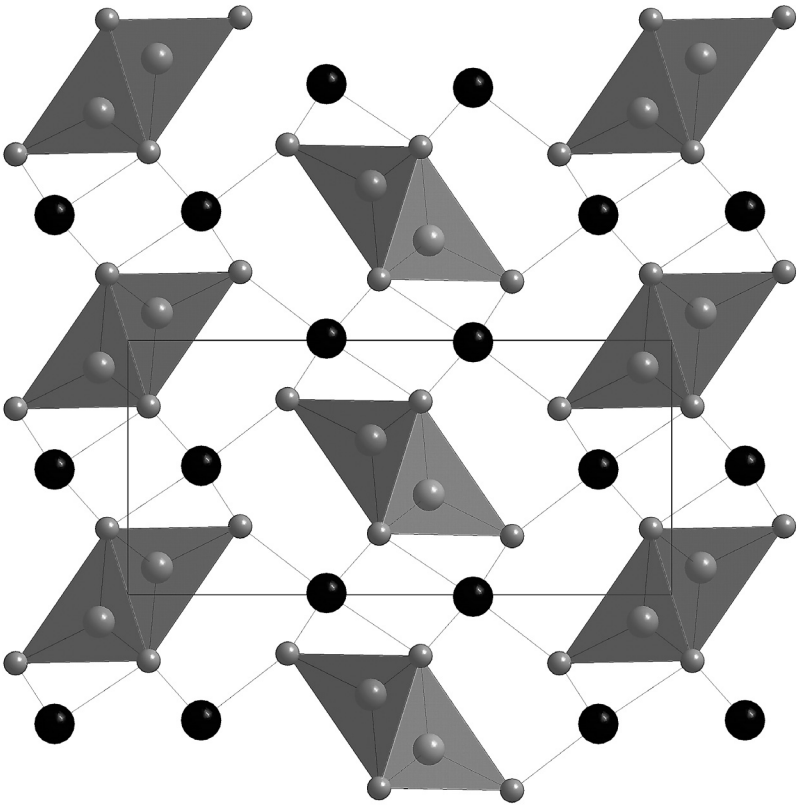
### Kristallstruktur von $\text{CuYS}_2$ im B-Typ




Die Kristallstruktur von  $\text{CuYS}_2$  (Abb. 29) (orthorhombisch,  $\text{Pnma}$ ;  $a = 1345,3(1)$ ,  $b = 389,12(4)$ ,  $c = 629,08(6)$  pm,  $Z = 4$ ; Tab. 41) enthält  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder und  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder (beide mit der Punktsymmetrie  $m$ , Abb. 26) als charakteristische Baugruppen. Parallel  $[010]$  verlaufen Ketten der Zusammensetzung  ${}^2_3\{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$  aus *cis*-kantenverknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern (Abb. 27), die nach Art einer dichtesten Stabpackung hexagonal gebündelt sind und durch oktaedrisch koordinierte  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen dreidimensional vernetzt werden (Abb. 29). Die Metall-Schwefel-Abstände in den  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern überstreichen mit 229 bis 253 pm ein sehr weites



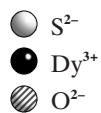
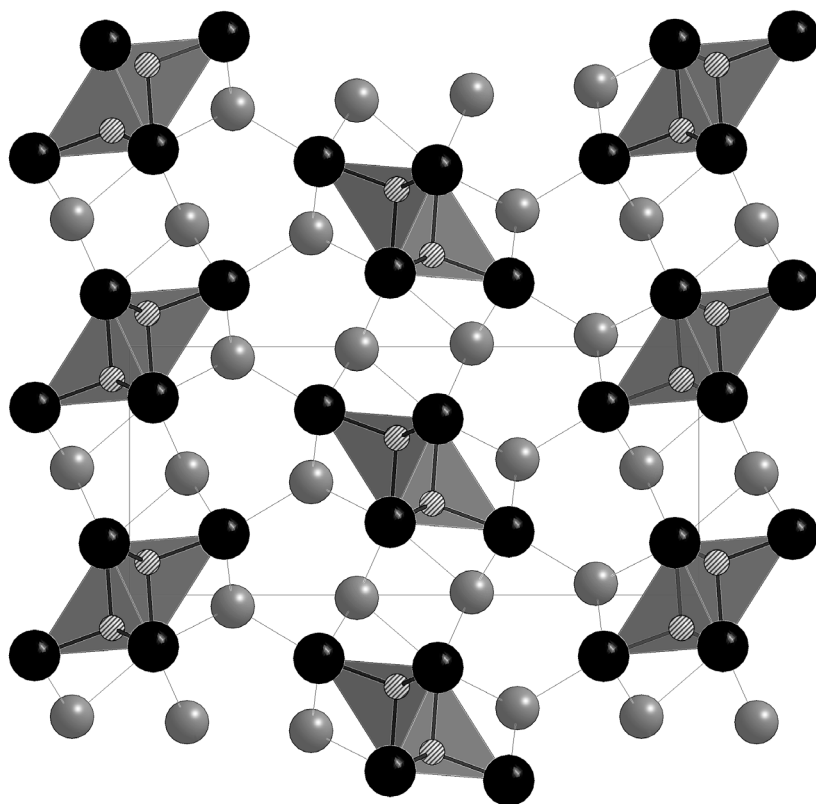
**Abb. 28:**  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder-Teilstruktur von  $\text{CuYS}_2$

Intervall, während jene in den  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaedern recht eng beieinander liegen (Tab.44). Auch in den Winkeln (S-M-S) liegen jene für die  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Einheiten ( $85 - 96^\circ$  bzw.  $173 - 176^\circ$ ) näher an den Idealwerten als diejenigen ( $104 - 121^\circ$ ) innerhalb der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Gruppen (Tab. 45). Erwartungsgemäß sind die bezüglich der Tetraeder-Verknüpfung terminalen Cu-S-Abstände ( $d(\text{Cu}-\text{S}2) = 230\text{pm}$ ) die kürzesten, während jene von  $\text{Cu}^+$  zu den  $\text{S}^{2-}$ -Anionen der verknüpfenden Kanten ( $d(\text{Cu}-\text{S}1)$ ,  $2\times$ ) mit  $259\text{pm}$  am längsten ausfallen. Vergleichbares gilt für die sechs Kantenlängen ( $= d(\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-})$ ) der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder: Hier stehen  $376\text{pm}$  für die beiden verknüpfenden Werte von  $384$  bis  $398\text{pm}$  für die vier übrigen Kanten gegenüber. Im  $\{\text{Y}(\text{S}1)(\text{S}2)\}^-$ -Teil der  $\text{CuYS}_2$ -Struktur bilden die  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen mit den  $\text{S}^{2-}$ -Anionen ein  $^3_6[[\text{Y}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{3/3}]^-]$ -Netzwerk ecken- und kantenverknüpfter  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder nach Art der Ramsdellit-Topologie von  $\gamma\text{-MnO}_2$  [99, 100] aus. Es liegen also zunächst über gemeinsame Kanten (S1-S1 und S1-S2, je  $2\times$ ) zu Doppelketten parallel  $[010]$  ecken- und kantenverknüpfte  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder vor, deren dreidimensionaler Zusammenhalt durch Eckenverknüpfung der diesbezüglich noch nicht



-  S<sup>2-</sup>
-  Y<sup>3+</sup>
-  Cu<sup>+</sup>

**Abb. 29:** Kristallstruktur von CuYS<sub>2</sub> mit Blick entlang [010]



**Abb. 30:** Kristallstruktur von  $\text{Dy}_2\text{OS}_2$ -I mit Blick entlang  $[010]$

betroffenen Oktaederecken innerhalb der (010)-Ebene gewährleistet wird (Abb. 28). Hier treten mit 374 (S1–S2) pm und 376 (S1–S1) pm auch die kürzesten S<sup>2-</sup>–S<sup>2-</sup>-Abstände im gesamten System auf, die jedoch die Summe der S<sup>2-</sup>-Ionenradien ( $r_i = 184\text{pm}$ , CN = 6) [81] problemlos überschreiten. Durch Auffüllung der Tetraederlücken in den Kanälen entlang [010] mit Cu<sup>+</sup> unter Ausbildung der  $\frac{1}{2}[\text{Cu}(\text{S1})_{3/3}(\text{S2})_{1/1}]^{3-}$ -Teilstruktur erfolgt schließlich der Ladungsausgleich (Abb. 29). So läßt sich die Kristallstruktur von CuYS<sub>2</sub> auch mit dem Motiv einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung aus S<sup>2-</sup>-Anionen beschreiben, wobei in geordneter Weise die Hälfte der oktaedrischen Lücken durch Y<sup>3+</sup>- und ein Viertel der tetraedrischen Lücken durch Cu<sup>+</sup>-Kationen besetzt sind.

Vergleicht man den Madelung-Anteil der Gitterenergie (nach *Hoppe*: MAPLE [67, 101, 102] von CuYS<sub>2</sub> (MAPLE = 1858 kcal/mol) mit der MAPLE-Summe der binären Komponenten ( $\frac{1}{2} \times \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{S})$  [43] +  $\frac{1}{2} \times \text{MAPLE}(\text{Y}_2\text{S}_3)$  [103] =  $\frac{1}{2} \times 677 \text{ kcal/mol} + \frac{1}{2} \times 3022 \text{ kcal/mol}$ ), so ergibt sich mit 1850 kcal/mol ein Wert, der eine Abweichung von nur 0,4% aufweist. Dies erstaunt umso mehr, als die interatomaren Abstände (Cu<sup>+</sup>–S<sup>2-</sup>) in Cu<sub>2</sub>S (224 – 242 pm für CN = 3 (21×), 218 – 224 plus 290 pm für CN = 2+1 (2×) sowie 225, 234, 256 plus 287 pm für CN = 3+1 (1×); Chalkosin-Typ [38, 43]) bzw. (Y<sup>3+</sup>–S<sup>2-</sup>) in Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (263 – 285 pm für CN = 6 (3×); D-Typ der Selten-Erd-Sesquisulfide [103]) nicht allzu gut mit jenen in CuYS<sub>2</sub> (Tab. 44) übereinstimmen. Innerhalb der Serie CuMS<sub>2</sub> stehen die sinkenden MAPLE-Werte allerdings sehr gut in Einklang mit den bei steigender Ordnungszahl anwachsenden M<sup>3+</sup>-Ionenradien: CuScS<sub>2</sub> (MAPLE = 1915 kcal/mol), CuYS<sub>2</sub> (MAPLE = 1858 kcal/mol), CuLaS<sub>2</sub> (MAPLE = 1778 kcal/mol).



**Tab. 41:** Kristallographische Daten von CuYS<sub>2</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 1345,3(1) b = 398,12(4) c = 629,08(6)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	4
Berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	4,269
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	50,725
F(000)	400
Meßbereich (Θ <sub>max</sub> /grad)	27,9 -17 ≤ h ≤ 17 -5 ≤ k ≤ 5 -8 ≤ l ≤ 8
gemessene Reflexe	3254
davon symmetrie- unabhängig	460
μ/mm <sup>-1</sup>	24,39
Absorptionskorrektur	numerisch, Programm HABITUS
R <sub>int</sub>	0,087
R <sub>σ</sub>	0,061
Strukturbestimmung	SHELXS-86
Strukturverfeinerung	SHELXL-93
R <sub>1</sub>	0,065 (für alle 460 Reflexe) 0,036 (für 313 Reflexe mit F <sub>o</sub> ≥ 4σ(F <sub>o</sub> ))
wR <sub>2</sub>	0,067 (für alle Reflexe)
Goof	0,917

**Tab. 42:** Lageparameter von CuYS<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu	4c	0,4465(1)	$\frac{1}{4}$	0,39193(24)
Y	4c	0,13488(7)	$\frac{1}{4}$	0,49254(16)
S1	4c	0,4623(2)	$\frac{1}{4}$	0,7597(4)
S2	4c	0,2934(2)	$\frac{1}{4}$	0,2310(4)

**Tab. 43:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von CuYS<sub>2</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	335(7)	502(9)	246(8)	0	-82(6)	0
Y	113(3)	138(4)	152(4)	0	6(4)	0
S1	113(8)	148(12)	98(10)	0	14(8)	0
S2	135(9)	174(13)	117(11)	0	40(8)	0

**Tab. 44:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für CuYS<sub>2</sub>

Abstände	d/pm	Abstände	d/pm
Cu-S1	232,4	Y-S1	279,6 (2×)
-S1'	252,5 (2×)	-S1'	279,7
-S2	229,5	-S2	267,3 (2×)
		-S2'	269,3

**Tab 45:** Ausgesuchte Bindungswinkel ( $\angle$ /grad) für CuYS<sub>2</sub>

Bindung	Winkel ( $\angle$ /grad)
S2-Cu-S1	121,4
S2-Cu-S1'	105,6 (2 $\times$ )
S1'-Cu-S1'	109,4 (2 $\times$ )
S1''-Cu-S1''	104,0
S2-Y-S2'	96,3
S2-Y-S1''	86,1(2 $\times$ )
S2-Y-S1''''	89,2 (2 $\times$ )
S2-Y-S2'	93,3 (2 $\times$ )
S2-Y-S1''	173,3 (2 $\times$ )
S2'-Y-S1''	92,9 (2 $\times$ )
S2'-Y-S1''''	176,2
S1''-Y-S1''''	90,8
S1''-Y-S1''''	84,5 (2 $\times$ )

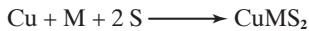
**Tab. 46:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in CuYS<sub>2</sub>

	S1	S2	CN
Cu	3/3	1/1	4
Y	3/3	3/3	6
CN	6	4	

### 3.2.2.2 CuMS<sub>2</sub> (M = Pr–Gd)

#### Darstellung von CuMS<sub>2</sub> (M = Pr–Gd) im A-Typ

Die Darstellung von CuMS<sub>2</sub> gelingt analog derjenigen von CuYS<sub>2</sub> durch Oxidation äquimolarer Mengen Kupfer und Lanthanidmetall mit Schwefel im molaren Verhältnis von 1:1:2 unter Verwendung eines Überschusses an CsCl als Flußmittel. Nach sieben Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 800°C bildet sich in evakuierten Quarzglasampullen das kristalline Produkt gemäß

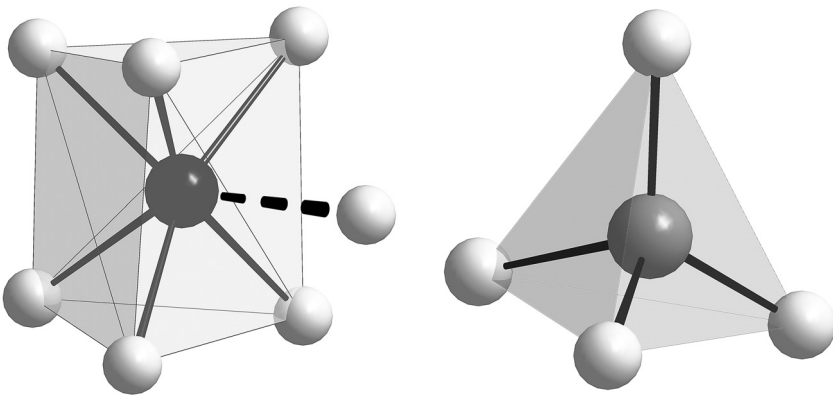


im Habitus derber Plättchen, welche sich als luft- und wasserstabil erweisen.

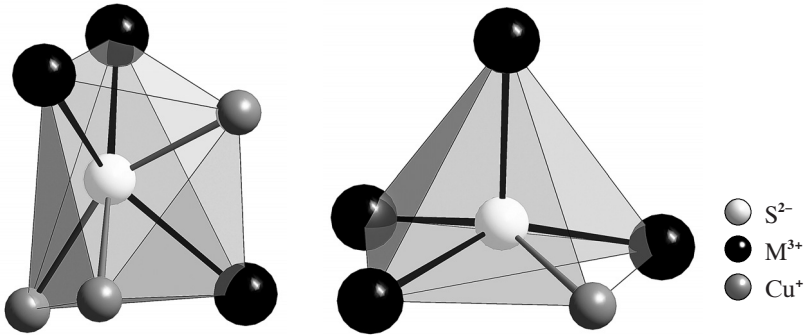
#### Kristallstruktur von CuMS<sub>2</sub> im A-Typ

Die Kristallstruktur von CuMS<sub>2</sub> (Abb. 37) (monoklin, P2<sub>1</sub>/c) enthält [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Tetraeder und [MS<sub>7</sub>]<sup>11-</sup>-Polyeder (Abb. 31) als charakteristische Baugruppen. Zunächst treten zwei [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Einheiten zu Tetraederdoppeln [Cu<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>10-</sup> mit gemeinsamer Kante zusammen (Abb. 35).

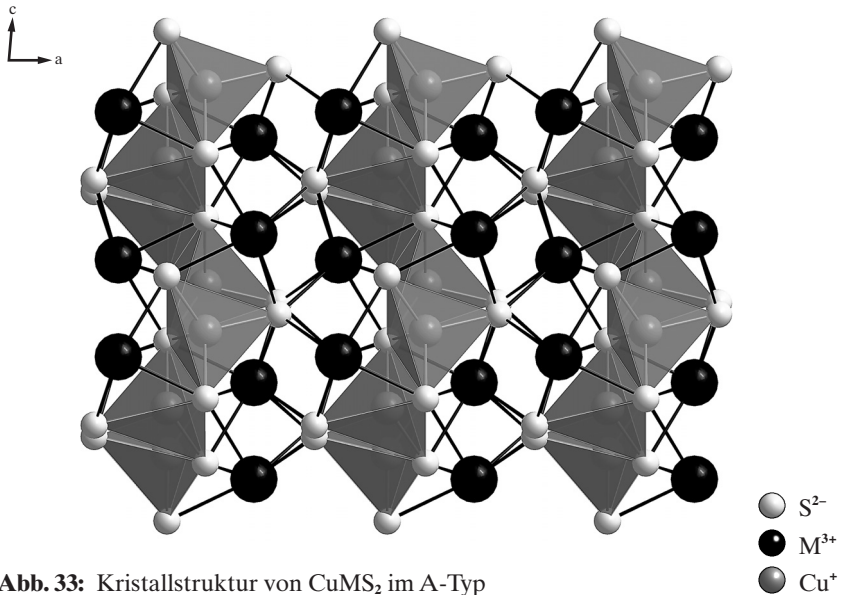
Durch deren Weiterkondensation über gemeinsame Ecken entstehen parallel (100)



**Abb.31:** Koordinationspolyeder um M<sup>3+</sup> (links) und Cu<sup>+</sup> (rechts) in CuMS<sub>2</sub> (A-Typ)

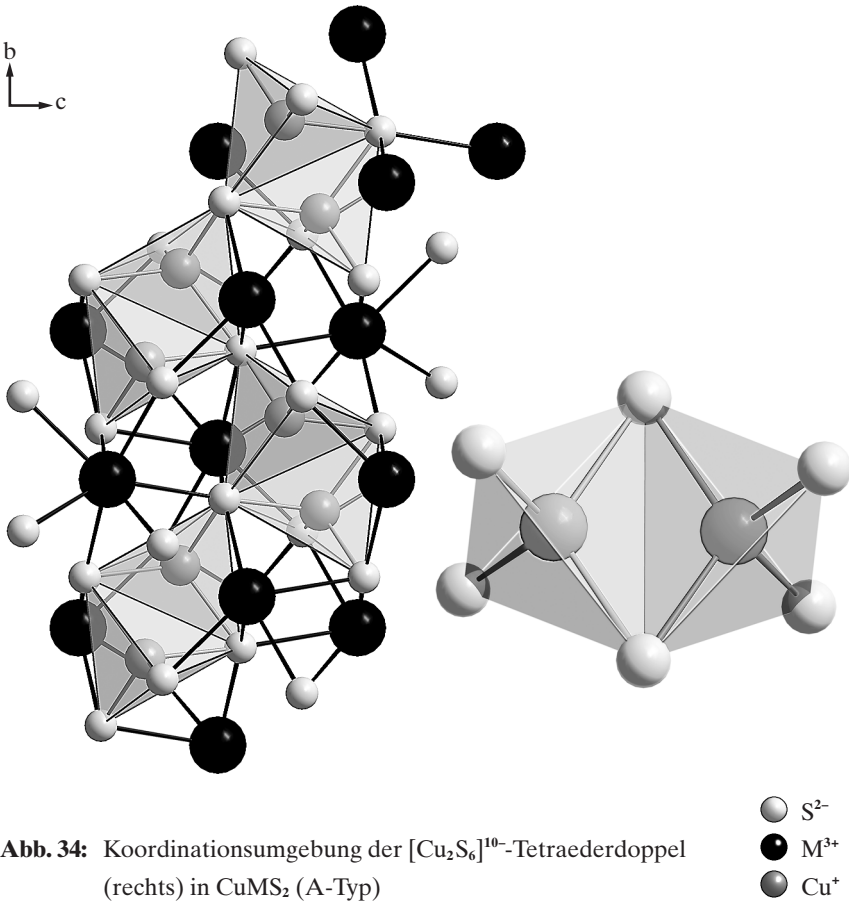


**Abb. 32:** Koordinationspolyeder von  $\text{S}^{2-}$  (S1: links, S2: rechts) in  $\text{CuMS}_2$  (A-Typ)



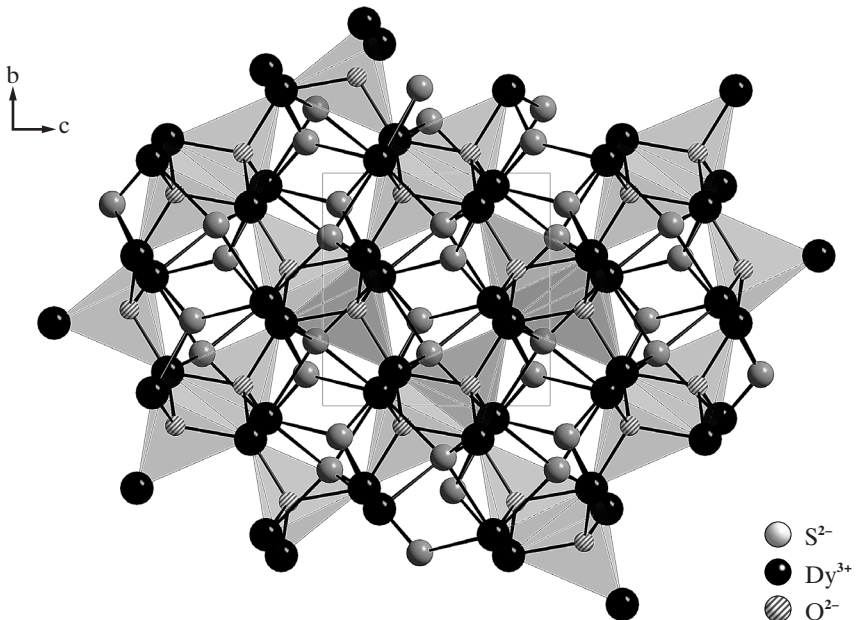
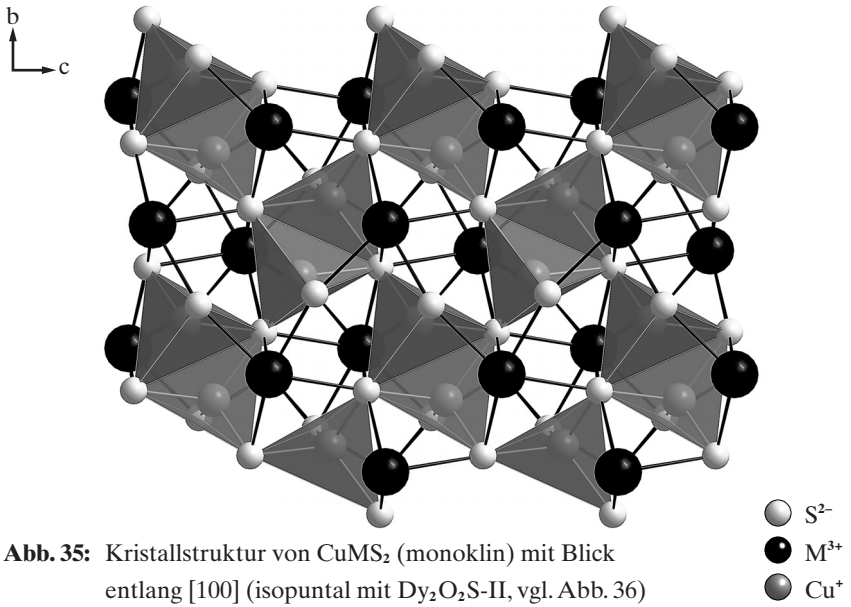
**Abb. 33:** Kristallstruktur von  $\text{CuMS}_2$  im A-Typ

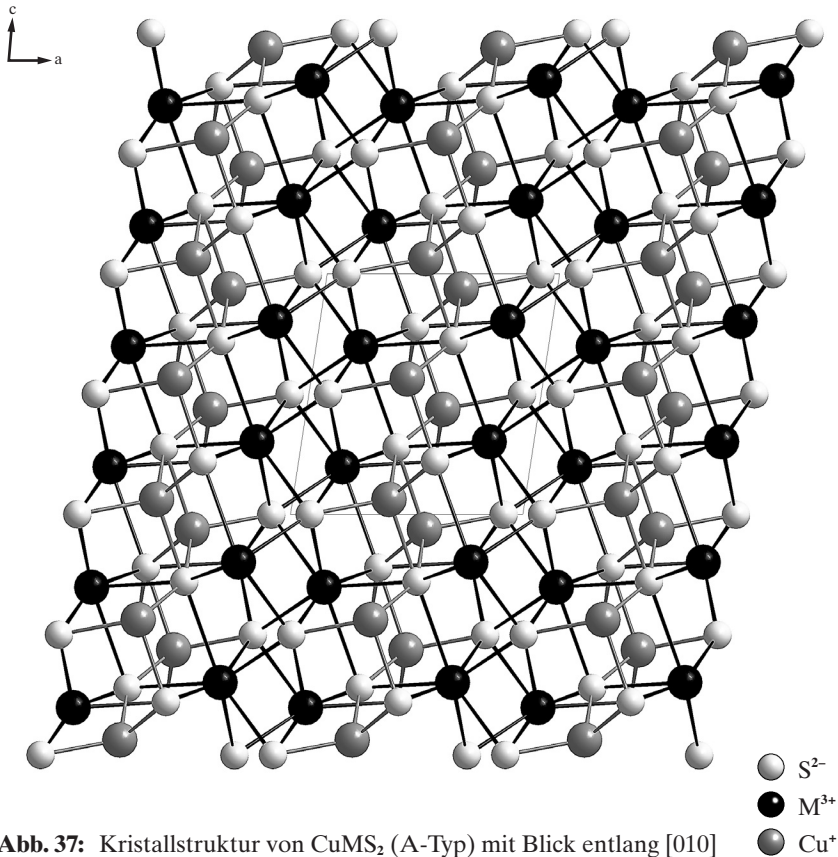
verlaufende gewellte Schichten der Zusammensetzung  $\infty\{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$  (Abb. 33), welche durch  $\text{M}^{3+}$ -Kationen in überkappt-trigonal-prismatischer Siebenerkoordination von  $\text{S}^{2-}$ -Anionen dreidimensional vernetzt werden (Abb. 34 + 37). Die Cu–S-Abstände in den  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraedern überstreichen mit 231–246 pm ( $\text{CuSmS}_2$ ) bzw. 233–248 pm ( $\text{CuPrS}_2$ ) ein recht weites Intervall, während jene innerhalb der  $[\text{MS}_7]^{11-}$ -Polyeder vergleichsweise enger beieinanderliegen (Tab. 57 + 58). Auch die



Winkel innerhalb der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Gruppen weichen recht stark vom idealen Tetraederwert ( $109,5^\circ$ ) ab (Tab. 59).

Erwartungsgemäß sind die bezüglich der Tetraederverknüpfung terminalen  $\text{Cu}-\text{S}$ -Abstände die kürzesten, während jene von  $\text{Cu}^+$  zu den  $(\text{S}1')^{2-}$ -Anionen der verknüpfenden Kante mit 248 und 247 pm am längsten ausfallen. Dieser Effekt tritt auch bei den sechs Kantenlängen ( $\equiv d(\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-})$ ) der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in Erscheinung: Hier variieren die Werte für die verknüpfenden Kanten des Tetraeders um bis zu 20%.





**Abb. 37:** Kristallstruktur von CuMS<sub>2</sub> (A-Typ) mit Blick entlang [010]

Im [M(S1)(S2)]<sup>-</sup>-Teil der CuMS<sub>2</sub>-Struktur bilden die M<sup>3+</sup>-Kationen mit den S<sup>2-</sup>-Anionen ein komplexes  $\frac{3}{z}[\text{M}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{4/4}]^{-}$ -Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften [MS<sub>7</sub>]<sup>11-</sup>-Polyedern aus, das der Kristallstruktur von EuI<sub>2</sub> [80] entspricht (Abb. 37).



**Tab. 47:** Kristallographische Daten von CuMS<sub>2</sub> (M = Pr, Nd)

	Pr	Nd
Kristallsystem	monoklin (Nr. 14)	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten (l/pm, $\angle$ /grad)	a = 655,72(6) b = 722,49(6) c = 686,81(6) $\beta$ = 98,686(7)	a = 653,94(6) b = 719,67(6) c = 683,98(6) $\beta$ = 98,452(7)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4	
berechnete Dichte (D <sub>x</sub> /g · cm <sup>-3</sup> )	5,546	5,672
Molares Volumen (V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	48,424	47,757
F(000)	480	484
Meßbereich ( $\Theta_{\max}$ /grad)	32,81 -9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -10 ≤ l ≤ 10	32,79 -9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -10 ≤ l ≤ 10
gemessene Reflexe	5194	4592
davon symmetrieunabhängig	1181	1177
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	22,56	23,80
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	
Extinktionskoeffizient	0,029(2)	0,0066(3)
R <sub>int</sub>	0,045	0,034
R <sub><math>\sigma</math></sub>	0,0299	0,028
Strukturverfeinerung	SHELXL-97	
R <sub>1</sub>	0,031 (für 985 Reflexe mit  F <sub>o</sub>   ≥ 4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )) 0,040 (für alle 1181 Reflexe)	0,035 (für 1091 Reflexe mit  F <sub>o</sub>   ≥ 4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )) 0,037 (für alle 1177 Reflexe)
wR <sub>2</sub>	0,076	0,091
Goof	0,989	1,074

**Tab. 48:** Kristallographische Daten von  $\text{CuMS}_2$  (M = Sm, Gd)

	Sm	Gd
Kristallsystem	monoklin (Nr. 14)	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 647,05(6)	a = 643,91(6)
(l/pm, $\angle$ /grad)	b = 710,80(6)	b = 704,00(6)
	c = 678,12(6)	c = 673,90(6)
	$\beta$ = 98,27(7)	$\beta$ = 98,31(7)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	4	
berechnete Dichte ( $D_x/g \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5,818	5,901
Molares Volumen ( $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	46,465	45,261
F(000)	492	500
Meßbereich ( $\Theta_{\max}/\text{grad}$ )	32,90	32,85
	$-9 \leq h \leq 9$	$-9 \leq h \leq 9$
	$-10 \leq k \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$
	$-10 \leq l \leq 9$	$-10 \leq l \leq 10$
gemessene Reflexe	4503	1119
davon	177	184
symmetrieeunabhängig		
$\mu/\text{mm}^{-1}$	20,07	29,61
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	
Extinktionskoeffizient	0,180(5)	0,152(5)
$R_{\text{int}}$	0,060	0,109
$R_{\sigma}$	0,046	0,095
Strukturverfeinerung	SHELXL-97	
$R_1$	0,062	0,042
$wR_2$	0,193	0,120
GooF	1,490	0,826

**Tab. 49:** Atomlagen von  $\text{CuPrS}_2$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu	4e	0,4135(1)	0,1558(1)	0,4372(1)
Pr	4e	0,80755(4)	0,05263(4)	0,19761(4)
S1	4e	0,4116(2)	0,6161(2)	0,7196(2)
S2	4e	0,0832(2)	0,2279(2)	0,5008(2)

**Tab. 50:** Atomlagen von  $\text{CuNdS}_2$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu	4e	0,4129(2)	0,1564(1)	0,4377(1)
Nd	4e	0,80740(4)	0,05211(3)	0,19748(3)
S1	4e	0,4115(2)	0,6159(2)	0,7191(2)
S2	4e	0,0813(2)	0,2280(2)	0,5007(2)

**Tab. 51:** Atomlagen von  $\text{CuSmS}_2$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu	4e	0,4117(1)	0,1563(1)	0,4379(2)
Sm	4e	0,80692(4)	0,05128(4)	0,19726(5)
S1	4e	0,4098(2)	0,6158(2)	0,7175(2)
S2	4e	0,0783(2)	0,2279(2)	0,4999(2)

**Tab. 52:** Atomlagen von  $\text{CuGdS}_2$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu	4e	0,4099(1)	0,1556(1)	0,4385(2)
Gd	4e	0,80621(4)	0,05042(4)	0,19696(4)
S1	4e	0,4098(2)	0,6155(2)	0,7161(2)
S2	4e	0,0749(2)	0,2283(2)	0,4999(2)

**Tab. 53:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CuPrS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	164(4)	179(4)	281(4)	64(3)	106(3)	43(3)
Pr	58(2)	61(2)	66(2)	-4(1)	13(1)	-7(1)
S1	69(5)	81(6)	74(5)	1(4)	-2(4)	16(4)
S2	57(5)	63(6)	62(5)	2(4)	10(4)	1(4)

**Tab. 54:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CuNdS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	169(4)	165(3)	270(4)	58(3)	94(3)	40(3)
Nd	83(2)	57(2)	70(2)	-5(1)	17(1)	-6(1)
S1	93(5)	75(5)	75(4)	4(3)	2(4)	9(4)
S2	85(5)	69(4)	70(4)	1(3)	10(4)	-5(4)

**Tab. 55:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CuSmS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	135(3)	120(4)	277(6)	59(4)	117(4)	35(3)
Sm	49(2)	28(2)	101(3)	-7(1)	39(2)	-7(1)
S1	45(5)	40(5)	99(7)	6(6)	21(5)	-1(4)
S2	45(5)	37(5)	92(7)	5(5)	26(4)	-7(4)

**Tab. 56:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{CuGdS}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	100(4)	115(4)	200(5)	42(3)	51(4)	28(3)
Gd	20(2)	26(2)	55(2)	-3(1)	-6(1)	-5(1)
S1	38(6)	44(6)	60(7)	-2(5)	-17(5)	1(5)
S2	18(6)	29(5)	55(6)	-1(5)	-10(5)	3(4)

**Tab. 57:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) von CuMS<sub>2</sub> (M = Pr, Nd)

M = Pr		M = Nd	
Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Pr–S1	289,2	Nd–S1	288,5
–S1'	289,3	–S1'	288,0
–S1''	304,0	–S1''	303,0
–S2	284,1	–S2	283,2
–S2'	285,8	–S2'	284,6
–S2''	288,9	–S2''	286,9
–S2'''	290,9	–S2'''	290,1
Cu–S1	235,9	Cu–S1	235,1
–S1'	246,7	–S1'	246,2
–S1''	247,7	–S1''	247,4
–S2	233,2	–S2	233,1

**Tab. 58:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) von CuMS<sub>2</sub> (M = Sm, Gd)

M = Sm		M = Gd	
Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Sm–S1	285,1	Gd–S1	282,3
–S1'	285,1	–S1'	284,0
–S1''	299,4	–S1''	296,5
–S2	279,8	–S2	277,3
–S2'	281,1	–S2'	279,7
–S2''	283,4	–S2''	280,7
–S2'''	287,6	–S2'''	284,9
Cu–S1	233,2	Cu–S1	232,2
–S1'	244,5	–S1'	242,2
–S1''	246,4	–S1''	245,6
–S2	231,0	–S2	231,4

**Tab. 59:** Ausgewählte Winkel am Beispiel von  $\text{CuPrS}_2$  und  $\text{CuGdS}_2$  im A-Typ

Winkel	Winkel ( $\angle$ /grad) für M = Pr	Winkel ( $\angle$ /grad) für M = Gd
S1–M–S1'	82,1	81,9
S1–M–S1''	83,2	83,6
S1–M–S2'''	120,9	120,7
S1'–M–S1''	79,2	78,7
S1'–M–S2'''	78,2	78,7
S2–M–S1	76,5	75,5
S2–M–S1'	128,8	128,4
S2–M–S1''	141,4	141,4
S2–M–S2'	122,5	121,9
S2–M–S2''	74,0	72,8
S2–M–S2'''	74,2	74,7
S2'–M–S1	160,2	161,6
S2'–M–S1'	88,3	89,9
S2'–M–S1''	78,0	80,5
S2'–M–S2''	90,5	90,0
S2'–M–S2'''	73,5	73,7
S2''–M–S1	90,1	89,3
S2''–M–S1'	152,3	151,1
S2''–M–S1''	73,5	73,0
S2''–M–S2'''	127,7	127,0
S2'''–M–S1''	143,8	145,1
S2–Cu–S1'	117,3	117,8
S2–Cu–S1''	111,8	111,6
S1'–Cu–S1''	103,8	103,1
S2–Cu–S1'''	99,1	100,4
S1'–Cu–S'''	109,2	107,8
S1''–Cu–S1'''	116,3	116,8

**Tab. 60:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in  $\text{CuMS}_2$  (A-Typ)

	S1	S2	CN
Cu	3/3	1/1	4
M	3/3	4/4	7
CN	6	5	

### 3.2.3 $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ (M = Tb – Lu)

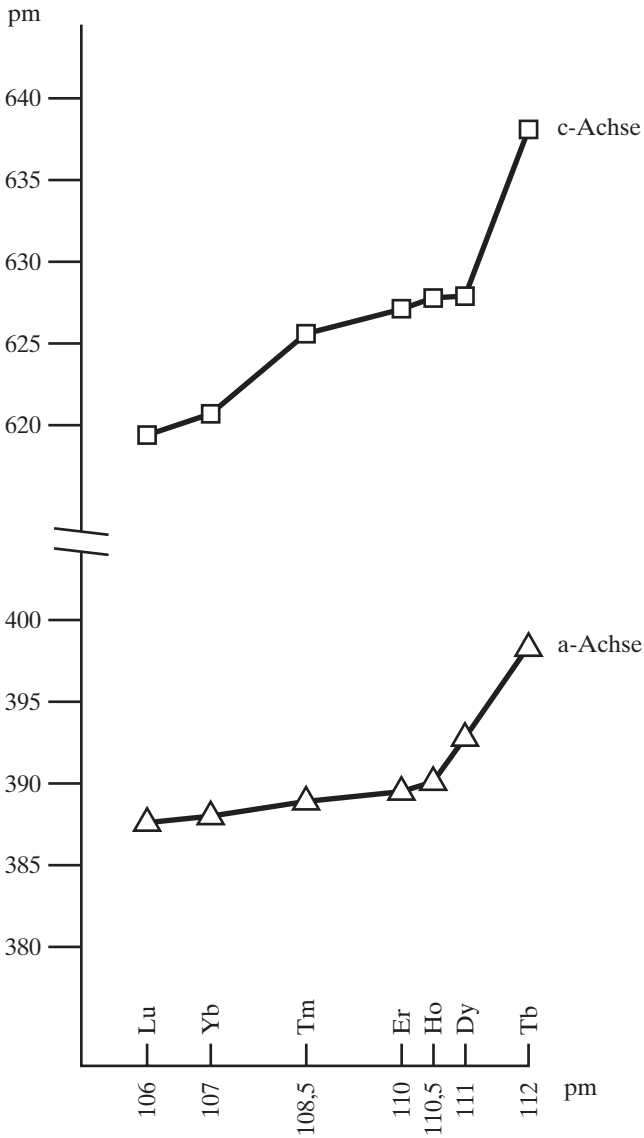
Für die ternären Kupfer(I)-Selten-Erd(III)-Sulfide kennt man derzeit drei Strukturtypen: A- $\text{CuMS}_2$  (M = La; monoklin,  $P2_1/c$ ) [14, 81], B- $\text{CuMS}_2$  (M = Y; orthorhombisch,  $Pnma$  [72]) und C- $\text{CuMS}_2$  (M = Sc; trigonal,  $P3m1$ ) [71]. Daneben wurde gelegentlich über trigonale Verbindungen des Formeltyps  $\text{Cu}_{2-x}\text{M}_{(2+x)/3}\text{S}_2$  (M = Y, Tb – Lu) mit zum Teil erheblicher Phasenbreite ( $0 \leq x \leq 0,67$ ) berichtet [70]. Die Kristallstruktur von  $\text{CuScS}_2$  im trigonalen C-Typ in der Raumgruppe  $P3m1$  [107] weist oktaedrisch koordiniertes  $\text{Sc}^{3+}$  und tetraedrisch koordiniertes  $\text{Cu}^+$  innerhalb der hexagonal-dichtest gepackten  $\text{S}^{2-}$ -Teilstruktur auf. Das Verhältnis der die Tetraederlücken besetzenden  $\text{Cu}^+$ -Kationen kann bis zu einer Grenzzusammensetzung von  $\text{Cu}_{2,000}\text{M}_{0,667}\text{S}_2$  erhöht werden, wobei sich im Gegenzug der Anteil der die Oktaederlücken besetzenden  $\text{M}^{3+}$ -Kationen absenkt. Hierbei erfolgt außerdem ein Raumgruppenwechsel von  $P3m1$  nach  $P\bar{3}m1$ , wie das folgende Kapitel nun belegt [108]. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie zur in Kap. 3.2.2 beschriebenen Darstellung von  $\text{CuMS}_2$  entstanden mit den schwereren Lanthanoid-Metallen (M = Tb – Lu) in guter Ausbeute  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ -Phasen.

#### Darstellung von $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ (M = Tb – Lu)

Bei der Umsetzung von elementarem Kupfer mit Lanthanoid-Metallen und Schwefel in evakuierten, gasdicht abgeschmolzenen Quarzglasampullen bei einer Reaktionstemperatur von  $900^\circ\text{C}$  (im molaren Verhältnis  $\text{Cu}:\text{M}:\text{S} = 1:1:2$ ) mit einem Zusatz von äquimolaren Mengen an  $\text{CsCl}$  als Flußmittel entstehen innerhalb von sieben Tagen Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ .

Diese Verbindungen fallen als luft- und hydrolyseunempfindliche, goldgelbe, glänzende Plättchen mit drei- oder sechseckigem Querschnitt an, welche das Licht sehr stark reflektieren.



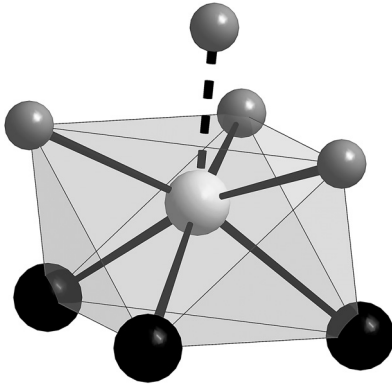


**Abb. 38:** Auftragung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ -Phasen ( $M = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) gegen den Ionenradius  $r_i(M^{3+})$  der Lanthanoidkationen für  $\text{CN} = 6$

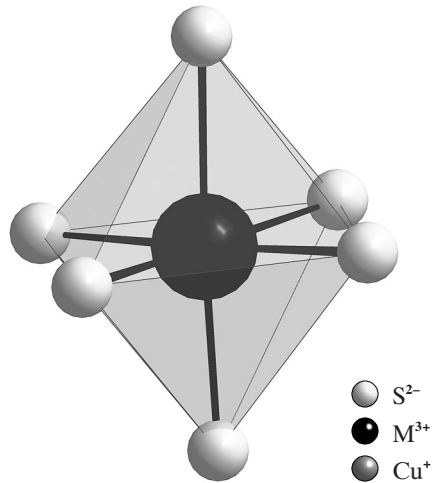


**Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$** 

Der Aufbau von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  (Abb. 42) kann mit Hilfe von  $\text{CdI}_2$ -analogen Schichten der Zusammensetzung  $\frac{2}{3}[(\text{M}^{3+})(\text{S}^{2-})_{6/3}]$  beschrieben werden, innerhalb derer  $[\text{MS}_6]^{9-}$ -Oktaeder (z. B.  $d(\text{Er}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 272 \text{ pm}$ , 6×; Abb. 40 + 42) über sechs ihrer insgesamt zwölf Kanten miteinander verknüpft sind. Die Stapelung der anionischen Schichten erfolgt parallel (001) und ihr Zusammenhalt wird durch interstitielle  $\text{Cu}^+$ -Kationen in tetraedrischer Koordination der  $\text{S}^{2-}$ -Anionen ( $d(\text{Cu}^+-\text{S}^{2-}) = 236 \text{ pm}$ , 1×; 240 pm, 3×; Tab. 70) gewährleistet (Abb. 43).

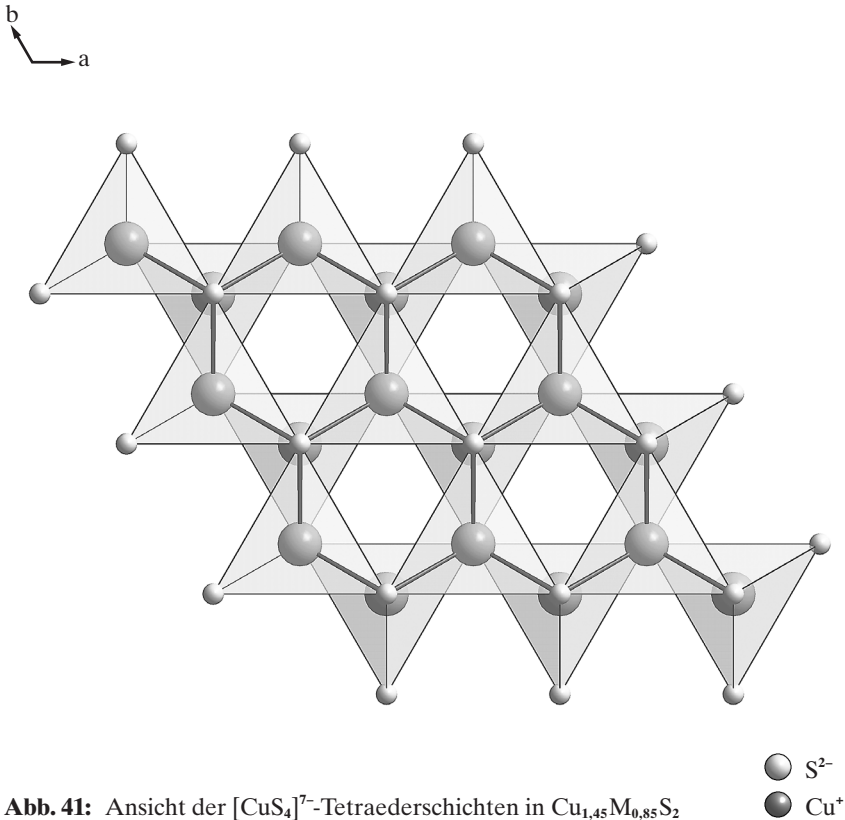


**Abb. 39:** Koordinationspolyeder mit  $\text{S}^{2-}$  als Zentralion



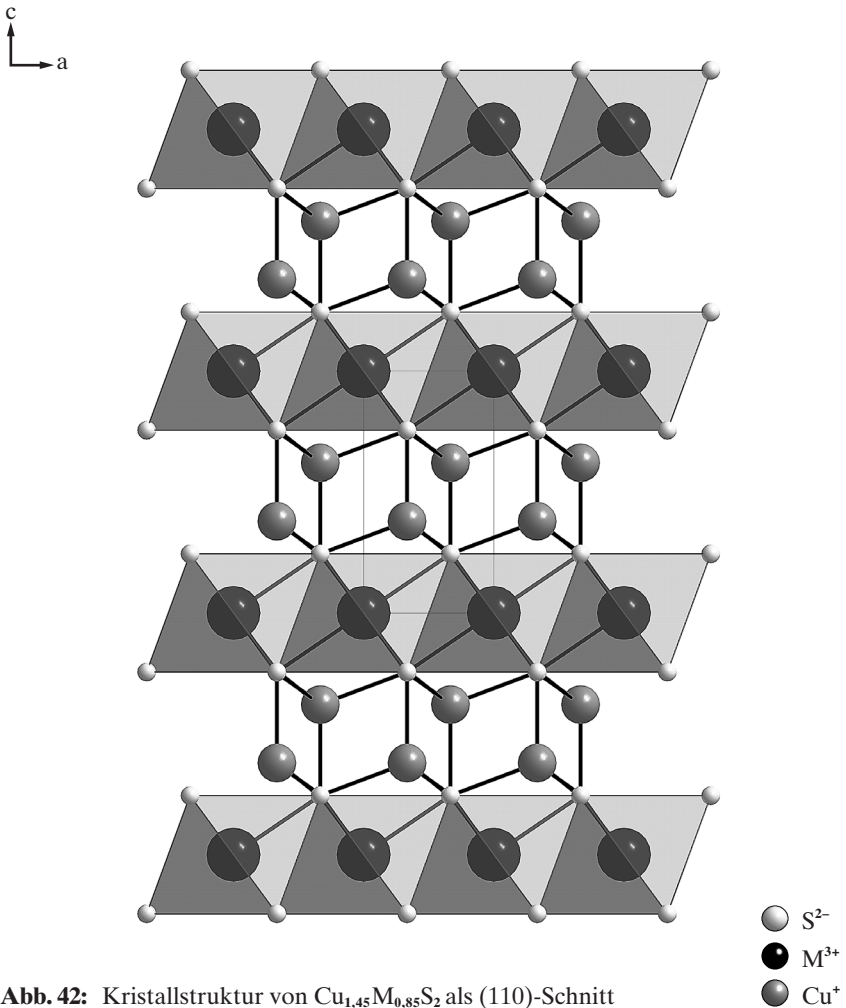
**Abb. 40:** Koordinationspolyeder mit  $\text{M}^{3+}$  als Zentralion

Dabei bilden sich ebenfalls anionische Schichten der Zusammensetzung  $\frac{2}{3}[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]_2$  aus, die sich durch Kondensation der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder über drei (nicht-coplanare *cis*-ständige) ihrer sechs Kanten ergeben (Abb. 41). Die kürzesten Abstände zwischen gleichgeladenen Ionen fallen nicht ungewöhnlich kurz aus (Tab. 70), und auch die Winkel (S–Cu–S) um  $\text{Cu}^+$  bzw. (S–M–S) um  $\text{M}^{3+}$  weichen nicht dramatisch von den Idealwerten für ein Tetraeder bzw. Oktaeder ab (Tab. 71). Für  $\text{S}^{2-}$  trifft man schließlich ein überkappedes trigonales Antiprisma aus vier  $\text{Cu}^+$ - und drei  $\text{M}^{3+}$ -Kationen (jeweils mit Unterbesetzung) als Koordinationspolyeder an (Abb. 39 + 40).



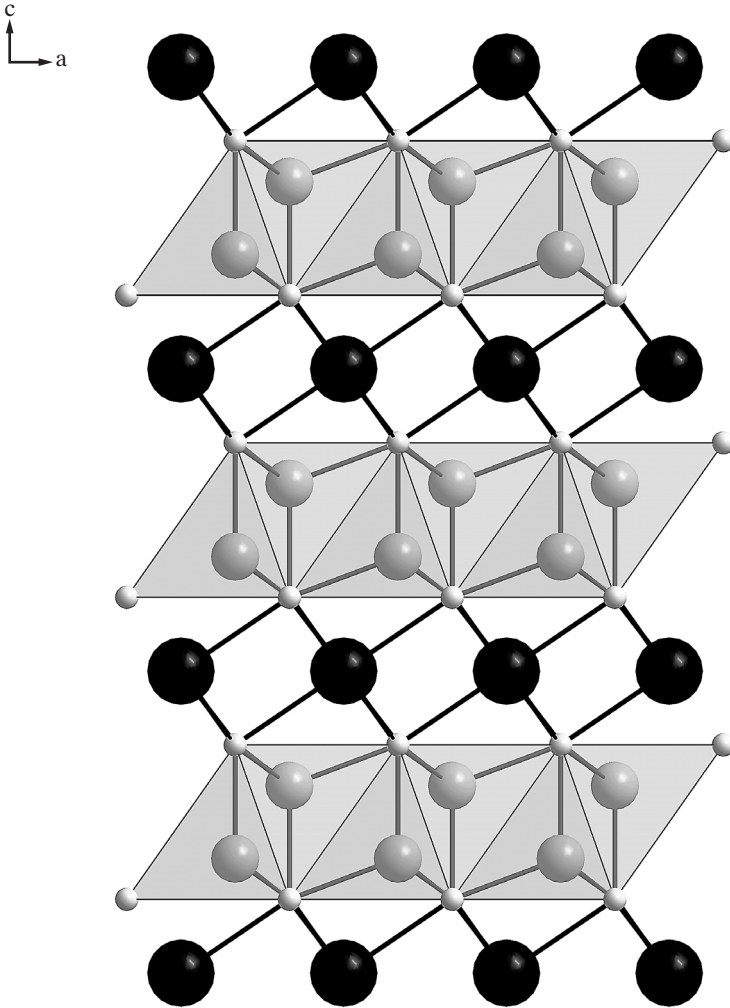
**Abb. 41:** Ansicht der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraederschichten in  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$

Wenn sich die S<sup>2-</sup>-Anionen nach Art einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung anordnen und die entsprechenden Anionenschichten durch lateinische Großbuchstaben repräsentiert werden, dann besetzen die M<sup>3+</sup>-Kationen (symbolisiert durch lateinische Kleinbuchstaben) und die Cu<sup>+</sup>-Kationen (durch griechische Kleinbuchstaben bezeichnet) schichtweise alternierend die Hälfte der Oktaeder- (M<sup>3+</sup>) und Tetraederlücken (Cu<sup>+</sup>) gemäß AcB αβ AcB αβ A... (Abb. 42 + 43). Beide Kationensorten nehmen jedoch zum Ladungsausgleich nur einen bestimmten Prozentsatz (Cu<sup>+</sup>: 72,6%; M<sup>3+</sup>: 85,1%) ihrer regulären Positionen ein, weshalb die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  auch als doppelt kationendefektes CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ-Arrangement [73, 88] gemäß  $(\text{Cu}_{1,45}\square_{0,55})(\text{M}_{0,85}\square_{0,15})\text{S}_2$  bezeichnet werden kann. Die Teilbesetzung der Kationen ließ sich sowohl durch die Freigabe der Besetzungsfaktoren im

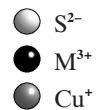


**Abb. 42:** Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  als (110)-Schnitt

Verläufe der Kristallstrukturverfeinerung als auch durch Elektronenstrahl-Mikrosonden-Untersuchungen (DX-4, Fa. EDAX: 34(2) mol-% Cu, 20(1) mol-% Er, 46(2) mol-% S, gemessen an  $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$ ) nachweisen. Dies ist von besonderem Interesse, da es zeigt, daß z. B.  $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$  als Repräsentant der  $\text{Er}_2\text{S}_3$ -reichsten Seite der Mischkristallreihe zwischen den Grenzzusammensetzungen  $\text{Er}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$  (=  $\text{Cu}_{2,000}\text{Er}_{0,667}\text{S}_2$ ) und  $\text{Er}_2\text{S}_3 \cdot 3/2 \text{Cu}_2\text{S}$  (=  $\text{Cu}_{1,333}\text{Er}_{0,889}\text{S}_2$ ) offenbar zu keiner



**Abb. 43:** Ansicht der  $[\text{CuS}_4]^-$ -Tetraederschichten  $\frac{2}{3}[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{2+}$  in den  $\text{Cu}_{1.45}\text{M}_{0.85}\text{S}_2$ -Phasen und ihre Verknüpfung durch die  $\text{M}^{3+}$ -Kationen als (110)-Schnitt der Kristallstruktur



---

Ausordnung der Kationenvakanzen befähigt zu sein scheint, während dies für die  $\text{Er}^{3+}$ -Leerstellen in der Phase am  $\text{Cu}_2\text{S}$ -reichsten Ende,  $\text{Cu}_{2,000}\text{Er}_{0,667}\text{S}_2$  (Subzelle: trigonal,  $\text{P}\bar{3}$ ;  $a = 387,9(1)$ ,  $c = 630,3(3)$  pm;  $Z = 1$ ;  $d(\text{Cu}^+ - \text{S}^{2-}) = 238$  ( $3\times$ ) +  $241$  pm ( $1\times$ ),  $d(\text{Er}^{3+} - \text{S}^{2-}) = 272$  pm,  $6\times$ ) (Tab. 70) [89], mit intakter  $\text{Cu}^+$ -Teilstruktur, aber nur zu  $2/3$  besetzten, dichtest-gepackten  $\text{M}^{3+}$ -Schichten mit graphit-analoger, hexagonaler Bienenwaben-Topologie durchaus diskutiert und auch detektiert worden ist [90].

**Tab. 61:** Kristallographische Daten von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  (M = Tb – Lu)

	Tb	Dy	Ho
Kristallsystem	trigonal		
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}\text{m1}$ (Nr. 164)		
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 389,4(3) c = 638,1(5)	a = 392,38(3) c = 627,07(5)	a = 390,12(2) c = 627,81(5)
Zahl der Formel- einheiten(Z)	1		
Berechnete Dichte ( $\text{D}_x/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5,773	5,834	5,950
Molares Volumen ( $\text{V}_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	50,469	50,359	49,839
F(000)	129,30	130,15	131,00
Meßbereich ( $\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$ )	27,35	32,78	27,29
	$-5 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5$	$-4 \leq h \leq 4$
	$-5 \leq k \leq 4$	$-5 \leq k \leq 5$	$-4 \leq k \leq 5$
	$-7 \leq l \leq 7$	$-9 \leq l \leq 9$	$-7 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	461	1463	472
davon symmetrie- unabhängig	97	142	85
$\mu/\text{mm}^{-1}$	27,88	28,90	31,11
Absorptionskorrektur	X-SHAPE		
Extinktionskoeffizient	—	0,48(48)	2,72(82)
$R_{\text{int}}$	0,085	0,126	0,123
$R_{\sigma}$	0,035	0,037	0,062
Strukturverfeinerung	SHELXL-97		
$R_1$	0,254	0,179	0,074
w $R_2$	0,516	0,439	0,172
Goof	4,653	2,524	1,611

Er	Tm	Yb	Lu
trigonal			
$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)			
a = 389,51(4)	a = 388,95(4)	a = 388,01(4)	a = 387,56(4)
c = 627,14(6)	c = 625,65(7)	c = 620,73(6)	c = 619,45(7)
1			
6,014	6,076	6,224	6,284
49,63	49,35	48,74	48,54
131,85	132,70	133,55	134,40
32,65	32,72	32,46	32,52
$-5 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5$
$-5 \leq k \leq 5$	$-5 \leq k \leq 5$	$-5 \leq k \leq 5$	$-5 \leq k \leq 5$
$-9 \leq l \leq 9$	$-9 \leq l \leq 9$	$-9 \leq l \leq 9$	$-9 \leq l \leq 9$
1158	1169	1129	1154
143	143	137	138
31,76	33,18	34,86	36,38
X-SHAPE			
0,27(2)	0,15(9)	0,31(20)	0,59(36)
0,028	0,116	0,119	0,057
0,011	0,040	0,053	0,023
SHELXL-97			
0,012	0,071	0,113	0,073
0,026	0,187	0,300	0,205
1,180	1,740	2,861	2,091

**Tab. 62:** Atomlagen von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  (M = Tb–Lu)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
M	1a	0	0	0
Cu	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	M = Tb: 0,6281(18) Dy: 0,6207(3) Ho: 0,6223(12) Er: 0,6212(1) Tm: 0,6178(9) Yb: 0,6010(30) Lu: 0,6070(21)
S	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	M = Tb: 0,2588(38) Dy: 0,2482(3) Ho: 0,2482(1) Er: 0,2446(1) Tm: 0,2428(9) Yb: 0,2437(23) Lu: 0,2431(17)

**Tab. 63:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Tb}_{0,85}\text{S}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	140(78)	$= U_{11}$	386(100)	0	0	$= \frac{1}{2} U_{11}$
Tb	51(51)	$= U_{11}$	117(62)	0	0	$= \frac{1}{2} U_{11}$
S	60(87)	$= U_{11}$	134(110)	0	0	$= \frac{1}{2} U_{11}$



**Tab. 64:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Dy}_{0,85}\text{S}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	574(103)	= $U_{11}$	245(80)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Dy	110(30)	= $U_{11}$	144(31)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
S	229(56)	= $U_{11}$	158(70)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$

**Tab. 65:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Ho}_{0,85}\text{S}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	352(35)	= $U_{11}$	278(49)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Ho	172(20)	= $U_{11}$	187(23)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
S	197(37)	= $U_{11}$	160(48)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$

**Tab. 66:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$ 

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

**Tab. 67:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Tm}_{0,85}\text{S}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	252(26)	= $U_{11}$	239(35)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Tm	65(11)	= $U_{11}$	139(13)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
S	71(22)	= $U_{11}$	127(33)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$

**Tab. 68:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Yb}_{0,85}\text{S}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	631(85)	= $U_{11}$	433(71)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Yb	94(19)	= $U_{11}$	205(21)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
S	201(40)	= $U_{11}$	291(55)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$

**Tab. 69:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{Cu}_{1,45}\text{Lu}_{0,85}\text{S}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	393(83)	= $U_{11}$	156(67)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Lu	97(19)	= $U_{11}$	146(20)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$
S	146(48)	= $U_{11}$	162(59)	0	0	= $\frac{1}{2} U_{11}$

**Tab. 70:** Interatomare Abstände ( $d/\text{pm}$ ) in  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  ( $M = \text{Tb} - \text{Lu}$ )

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Tb-S	278,9 (6×)	Tm-S	271,0 (6×)
Cu-S	238,4 (3×)	Cu-S	240,4 (3×)
-S'	243,3 (1×)	-S'	233,5 (1×)
Dy-S	274,8 (6×)	Yb-S	270,3 (6×)
Cu-S	241,2 (3×)	Cu-S	241,7 (3×)
-S'	233,6 (1×)	-S'	227,3 (1×)
Ho-S	273,9 (6×)	Lu-S	269,7 (6×)
Cu-S	239,5 (3×)	Cu-S	242,3 (3×)
-S'	234,8 (1×)	-S'	225,4 (1×)
Er-S	272,2 (6×)		
Cu-S	240,1 (3×)		
-S'	236,2 (1×)		

**Tab. 71:** Ausgewählte Bindungswinkel ( $\sphericalangle$ /grad) am Beispiel von  $\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$ 

Winkel	$\sphericalangle$ /grad
S – Er – S	91,4 (6×)
S – Er – S'	88,6 (6×)
S' – Er – S'	180,0 (3×)
S – Cu – S'	110,5 (3×)
S – Cu – S'	108,4 (3×)

**Tab. 72:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in den  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ -Phasen

	S	CN
Cu	4/4	4
M	6/3	6
CN	7	

### 3.3 Quaternäre Chalkogenide

Bei den Versuchen zur Darstellung der ternären kupferhaltigen Phasen  $\text{CuMS}_2$  (monoklin,  $P2_1/c$ ) wurden auch geringe Mengen an quaternären Nebenprodukten gebildet.

Hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten führten auch bei der Synthese von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  ( $M = \text{Tb} - \text{Lu}$ , trigonal,  $P\bar{3}m1$ ) zur Freisetzung von  $\text{Cs}^+$ -Kationen aus der Schmelze des als Flußmittel verwendeten Caesiumchlorids und somit zur Bildung der quaternären Phasen  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ ).

Bei Versuchen zur Synthese von  $\text{CuMS}_2$  entstanden durch den Einsatz von oberflächlich oxidiertem Praseodym bzw. Lanthan die Verbindungen  $\text{CuPrOS}$  und  $\text{CuLaOS}$  [104] sowie geringe Mengen an  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ .

#### 3.3.1 $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$ ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ )

Die Kristallstrukturen der quaternären Sulfide  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ ) (Abb. 48) zeigen große Analogien zu jener des kürzlich beschriebenen  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$  [91], das ebenfalls eine Kanalstruktur, jedoch einen geringeren  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Gehalt aufweist. Letzteres äußert sich darin, daß zwar die  $[\text{GdS}_6]^{9-}$ -Oktaeder in  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$  ein ganz ähnliches Konnektivitätsmuster ( $\frac{2}{3}\{(\text{Gd}_2\text{S}_4)^2\}$ -Schichten) aufweisen wie jene ( $[\text{MS}_6]^{9-}$ ) in  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ ) und auch die  $\text{K}^+$ -Kationen in Übereinstimmung mit ihren  $\text{Cs}^+$ -Analoga durch 8+1  $\text{S}^{2-}$ -Liganden umgeben sind, aber die Funktion der  $(\text{Cu}_2)^+$ -Kationen wegfällt. Dadurch entstehen für die Cu-S-Teilstruktur in  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$  lediglich Ketten vom Typ  $\frac{1}{2}\{(\text{CuS}_{2/2}\text{S}_{2/1})^5\}$ , die sich auch als (Cu1)-S-Teilstruktur in  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  ( $M = \text{Dy}, \text{Er}$ ) wiederfinden lassen (Abb. 46).

Erst vor kurzer Zeit konnten darüber hinaus weitere mit  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$  isotype Chalkogenide beschrieben werden, z. B.  $\text{RbCuM}_2\text{S}_4$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{RbCuM}_2\text{Se}_4$  ( $M = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) und  $\text{CsCuM}_2\text{Se}_4$  ( $M = \text{La}, \text{Sm}$ ) [92, 93]. Auch der  $\text{CsCu}_3\text{Er}_2\text{S}_5$ -Typ wurde in Folge davon und am Beispiel von  $\text{ACu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  ( $A = \text{Alkalimetalle}, M = \text{Selten-Erd-Metalle}$ ) und  $\text{CsAg}_3\text{M}_2\text{Se}_5$  ( $M = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) [93, 94, 95] mittlerweile mehrfach verifiziert und überflüssigerweise als  $\text{RbAg}_3\text{Sm}_2\text{Se}_5$ -Typ [97] noch einmal in die Literatur eingeführt.

**Darstellung von CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M = Dy, Er)**

Bei der Umsetzung von Dysprosium- bzw. Erbium-Metall mit Kupfer und Schwefel im molaren Verhältnis von jeweils 1:1:2 bei 900°C wurden innerhalb von 14 Tagen in Gegenwart von CsCl als Flußmittel fast farblose bzw. blaßrosafarbene, hydrolyseunempfindliche, nadelförmige Einkristalle von CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> erhalten:



Folglich ist bei den im Rahmen dieses Kapitels beschriebenen Synthesen die Freisetzung von Cs<sup>+</sup>-Kationen aus der Schmelze des als Flußmittels verwendeten Cesiumchlorids zur Bildung der quaternären Phasen CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> [95] Bedingung. Die Umsetzung zur Darstellung von Verbindungen der Bruttoformel CuMS<sub>2</sub> bzw. Cu<sub>1,45</sub>M<sub>0,85</sub>S<sub>2</sub>, bei denen diese quaternären Phasen als Nebenprodukte entstehen, kann also nicht nur gemäß der Reaktionsgleichung:



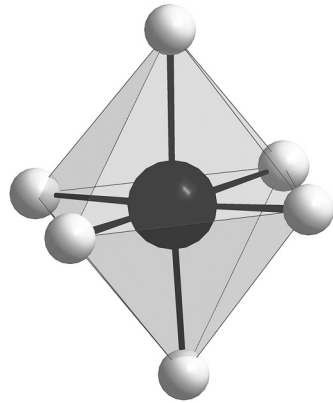
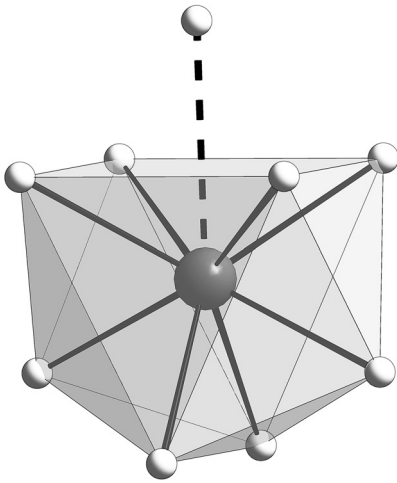
unter Nichtbeteiligung der freien Cs<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen erfolgt sein. Vielmehr läßt sich die Entstehung der zahlreichen Nebenprodukte nur mit dem anteiligen Formelumsatz gemäß der Gleichung:



erklären. Eindeutig dafür spricht, daß sämtliche Produkte durch röntgenographische Methoden auch tatsächlich nachgewiesen werden konnten.

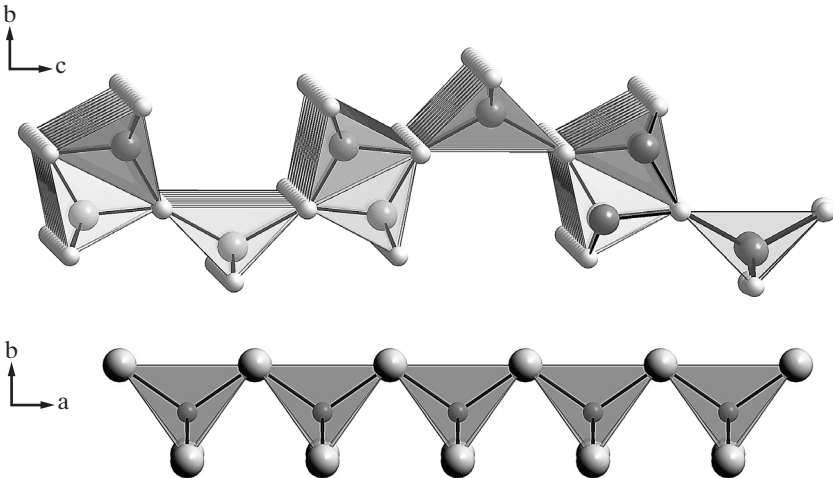
**Kristallstruktur von CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M = Dy, Er)**

Die Kristallstruktur (orthorhombisch, Cmcm (Nr. 63)) enthält [MS<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>-Einheiten, die mit M-S-Abständen zwischen 269 und 278 pm (M = Er) bzw. 272 und 282 pm (M = Dy) und S-M-S-Winkeln im Bereich von 86 bis 94° sowie 174 bis 186° nahezu oktaedrische Gestalt aufweisen (Abb. 45; Tab. 78 + 79). Durch deren Verknüpfung

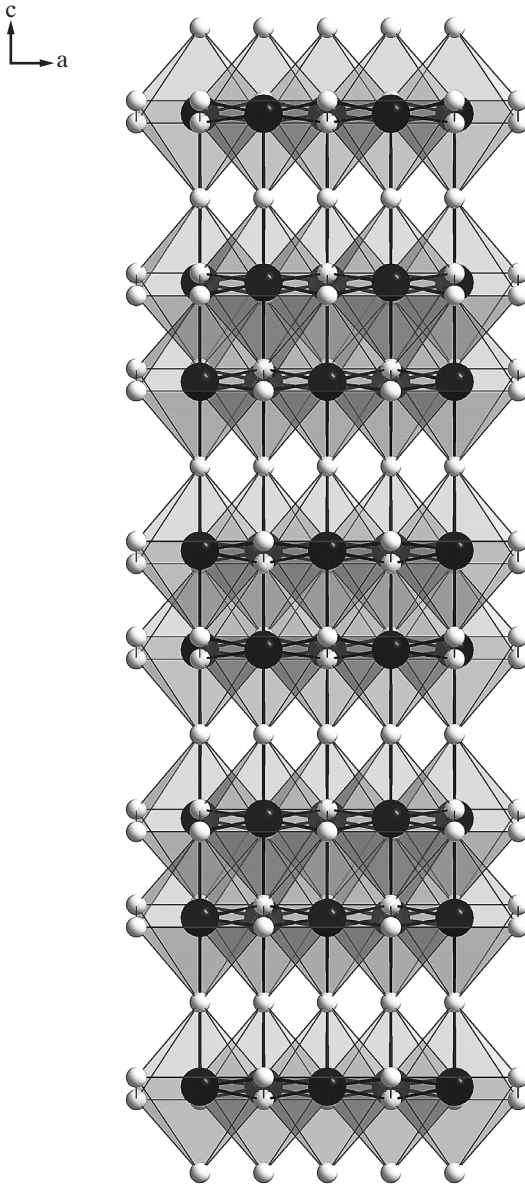


**Abb. 44:** Koordinationspolyeder um  $\text{Cs}^+$

**Abb. 45:** Koordinationspolyeder um  $\text{M}^{3+}$

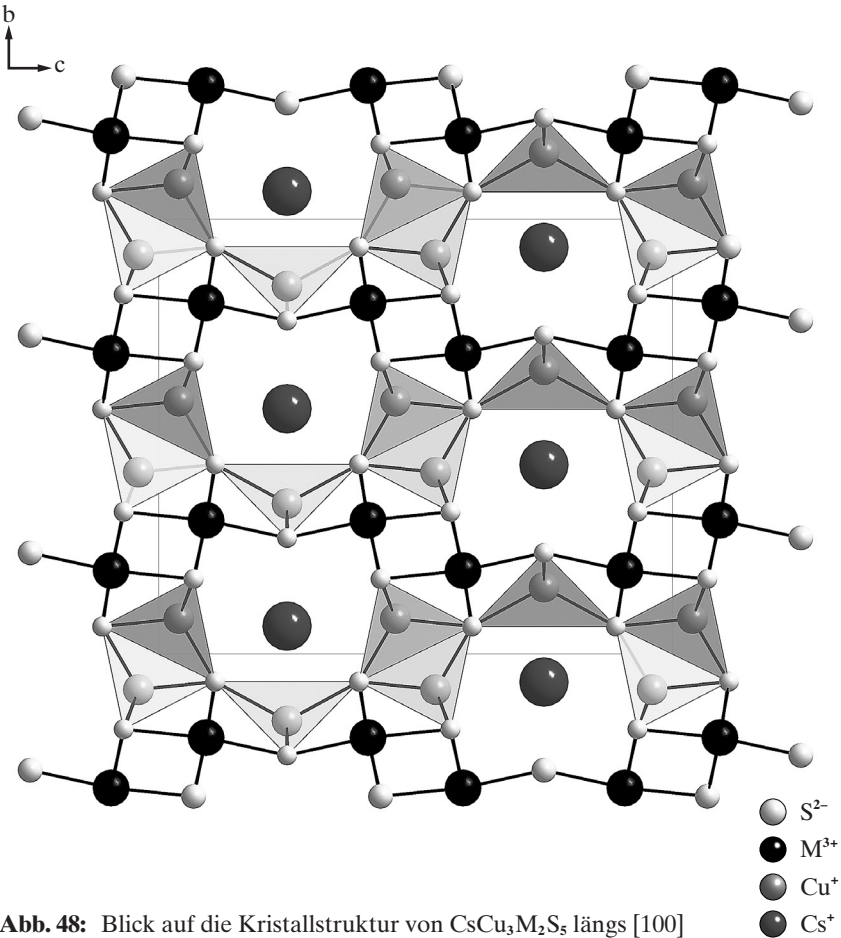


**Abb. 46:** Schicht der ecken- und kantenverknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in der  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$ -Struktur (oben) und die Kette der eckenverknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in der  $\text{KCuGd}_2\text{S}_4$ -Struktur (unten)



**Abb. 47:** Blick auf die Oktaederteilstruktur von  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$





**Abb. 48:** Blick auf die Kristallstruktur von CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> längs [100]

über Ecken und Kanten entstehen parallel (010) Schichten der Zusammensetzung  ${}^2_2\{(M_2S_5)^+\}$  (Abb. 47). Zwei kristallographisch unterschiedliche Cu<sup>+</sup>-Kationen in verzerrt tetraedrischer Koordination von S<sup>2-</sup>-Anionen ( $d(\text{Cu}-\text{S}) = 227 - 266$  pm für CsCu<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; 229 - 269 pm für CsCu<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) vernetzen diese gemäß  ${}^3_2\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^-\}$  längs [010] dreidimensional, wobei sich unter Ecken- und Kantenverknüpfung der [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Tetraeder ein ebenfalls schichtstrukturiertes Cu-S-Teilgitter der Zusammensetzung  ${}^2_2\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^7-\}$  parallel (010) ergibt. In letzterem erfolgt die Verknüpfung der [(Cu1)S<sub>4</sub>]-Tetraeder über gemeinsame Ecken (S1) zu Ketten der



Zusammensetzung  ${}^1_{\infty}\{[(\text{Cu}1)(\text{S}1)_{\frac{1}{2}2}(\text{S}2)_{\frac{1}{2}1}]^{5-}\}$  (Abb. 46, unten) jene der  $[(\text{Cu}2)\text{S}_4]$ -Tetraeder allerdings über gemeinsame Ecken (S3) und Kanten (S2...S2) zu  ${}^1_{\infty}\{[(\text{Cu}2)(\text{S}2)_{\frac{1}{2}2}(\text{S}3)_{\frac{1}{2}2}]^{3-}\}$ -Ketten, die sich jeweils entlang [100] ausbreiten (Abb. 46). Erst deren weitere Kondensation über gemeinsame (S2)<sup>2-</sup>-Anionen führt zu den bereits erwähnten Schichten  ${}^2_{\infty}\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  (Abb. 46 + 48), die parallel (010) gestapelt sind. Die Winkel S–Cu–S überstreichen ein breites Intervall (104 – 123° für Cu1 bzw. 105 – 114° für Cu2) und weichen recht stark vom idealen Tetraederwinkel ab (Tab. 78 + 79). Die Verknüpfung der jeweils parallel (010) verlaufenden Schichten  ${}^2_{\infty}\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  und  ${}^2_{\infty}\{(\text{M}_2\text{S}_5)^{4-}\}$  über sämtliche verfügbaren S<sup>2-</sup>-Anionen liefert schließlich das dreidimensionale Netz  ${}^3_{\infty}\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$  (Abb. 48).

Innerhalb dieses  ${}^3_{\infty}\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$ -Gerüstes verlaufen längs [100] große Kanäle, die zur Aufnahme der hochkoordinierten Cs<sup>+</sup>-Kationen dienen (Abb. 48). Mit acht Cs–S-Abständen zwischen 340 und 355 pm (für CsCu<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) bzw. zwischen 340 und 358 pm (für CsCu<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) sowie einem neunten von 420 pm (für CsCu<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) bzw. 421 pm (für CsCu<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) wird ein 2+1-fach überkappedes trigonales Prisma aus S<sup>2-</sup> um Cs<sup>+</sup> aufgebaut (Abb. 44).

**Tab. 73:** Kristallographische Daten von  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  (M = Dy, Er)

	Dy	Er
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)	
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 397,54(4) b = 1414,8(1) c = 1685,7(2)	a = 394,82(3) b = 1410,9(1) c = 1667,2(2)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	4	
berechnete Dichte ( $D_x/g \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5,666	5,853
Molares Volumen ( $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	142,74	139,82
F(000)	1416	1432
Meßbereich ( $\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$ )	33 -4 ≤ h ≤ 4 -21 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25	28 -5 ≤ h ≤ 5 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	7584	4841
davon symmetrieunabhängig	991	633
$\mu/\text{mm}^{-1}$	26,99	29,54
Absorptionskorrektur	X-SHAPE / HABITUS	
$R_{\text{int}}$	0,093	0,095
$R_\sigma$	0,074	0,057
Strukturbestimmung	SHELXS-86	
Strukturverfeinerung	SHELXL-93	
Extinktionskoeffizient	0,0063(4)	0,0002(5)
$R_1$	0,054 (für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ) 0,116 (für alle Reflexe)	0,043 (für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ) 0,080 (für alle Reflexe)
$wR_2$	0,115	0,076
GooF	0,836	0,940

**Tab. 74:** Atomlagen von CsCu<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cs	4c	0	0,9349(13)	$\frac{1}{4}$
Cu1	4c	0	0,6522(3)	$\frac{1}{4}$
Cu2	8f	0	0,4174(2)	0,0378(2)
Dy	8f	0	0,19149(7)	0,40765(6)
S1	4c	0	0,2325(5)	$\frac{1}{4}$
S2	8f	0	0,4380(3)	0,6094(3)
S3	8f	0	0,1698(3)	0,5685(3)

**Tab. 75:** Atomlagen von CsCu<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cs	4c	0	0,9356(1)	$\frac{1}{4}$
Cu1	4c	0	0,6537(3)	$\frac{1}{4}$
Cu2	8f	0	0,4184(2)	0,03916(17)
Er	8f	0	0,19214(6)	0,40745(5)
S1	4c	0	0,2329(5)	$\frac{1}{4}$
S2	8f	0	0,4366(3)	0,6099(3)
S3	8f	0	0,1727(3)	0,5681(3)

**Tab. 76:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für CsCu<sub>3</sub>Dy<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	384(12)	338(8)	390(10)	0	0	0
Cu1	476(31)	440(21)	652(29)	0	0	0
Cu2	509(20)	351(12)	425(16)	-17(11)	0	0
Dy	319(6)	279(4)	393(5)	6(4)	0	0
S1	194(38)	392(33)	348(33)	0	0	0
S2	280(29)	327(20)	421(29)	-55(18)	0	0
S3	358(30)	207(18)	292(21)	-44(13)	0	0

**Tab. 77:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für  $\text{CsCu}_3\text{Er}_2\text{S}_5$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cs	108(11)	181(9)	198(10)	0	0	0
Cu1	164(23)	244(20)	271(26)	0	0	0
Cu2	161(17)	173(12)	259(14)	-17(11)	0	0
Er	94(5)	120(4)	139(4)	4(4)	0	0
S1	89(44)	127(32)	178(35)	0	0	0
S2	95(29)	126(21)	148(27)	9(17)	0	0
S3	98(31)	161(28)	157(24)	28(17)	0	0

**Tab. 78:** Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  (M = Dy, Er)

$\text{CsCu}_3\text{Dy}_2\text{S}_5$

Bindung	d/pm
Cs-S1	348,6 (2×)
-S1'	421,0 (1×)
-S2	357,8 (4×)
-S3	339,9 (2×)
Dy-S1	272,0 (1×)
-S2	271,8 (2×)
-S3	282,2 (2×)
-S3'	272,9 (1×)
Cu1-S1	228,9 (2×)
-S2	269,2 (2×)
Cu2-S2	237,5 (1×)
-S2'	249,8 (1×)
-S3	239,6 (2×)

$\text{CsCu}_3\text{Er}_2\text{S}_5$

Bindung	d/pm
Cs-S1	347,5 (2×)
-S1'	419,5 (1×)
-S2	355,0 (4×)
-S3	339,6 (2×)
Er-S1	268,7 (1×)
-S2	269,8 (2×)
-S3	277,5 (2×)
-S3'	269,2 (1×)
Cu1-S1	226,8 (2×)
-S2	266,1 (2×)
Cu2-S2	236,1 (1×)
-S2'	249,9 (1×)
-S3	240,4 (2×)

**Tab. 79:** Ausgewählte Bindungswinkel ( $\angle$  / grad) in den quaternären Sulfiden CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M = Dy, Er)

Bindung	Winkel ( $\angle$ / grad) für M = Dy	Winkel ( $\angle$ / grad) für M = Er
S1–Cu1–S1'	120,5	121,0
S1–Cu1–S2	103,6 (4×)	103,6 (4×)
S2'–Cu1–S2''	123,4	122,7
S2–Cu2–S2'	113,8	114,1
S2–Cu2–S3	109,5 (2×)	111,3 (2×)
S2'–Cu2–S3	105,9 (2×)	104,7 (2×)
S3–Cu2–S3'	112,1	112,3
S1–M–S2	92,3 (2×)	92,3 (2×)
S1–M–S3	174,1	173,5
S1–M–S3''	89,5 (2×)	89,8 (2×)
S2–M–S2'	94,0	94,1
S2–M–S3	91,7 (2×)	92,2 (2×)
S2'–M–S3	177,1 (2×)	177,3 (2×)
S3'–M–S2	88,2 (2×)	87,6 (2×)
S3'–M–S3''	86,4 (2×)	85,3 (2×)
S3''–M–S3'''	89,6	90,7

**Tab. 80:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in der CsCu<sub>3</sub>M<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Struktur

	S1	S2	S3	CN
Cs	2+1/2+1	4/2	2/1	8+1
Cu1	2/2	2/1	0/0	4
Cu2	0/0	2/2	2/2	4
M	1/2	2/2	3/3	6
CN	6+1	7	6	

### 3.3.2 Kristallstruktur von CuPrOS

#### Darstellung von CuPrOS

Bei der Umsetzung von elementarem Kupfer mit Praseodym und Schwefel im CsCl-Flux bei 850°C entstanden innerhalb von sieben Tagen in evakuierten Quarzglasampullen neben dem erhofften Zielprodukt CuPrS<sub>2</sub> auch einige Kristalle von CuPrOS. Diese Reaktion wurde durch den Einsatz von oberflächlich oxidiertem Praseodym-Metall ermöglicht:



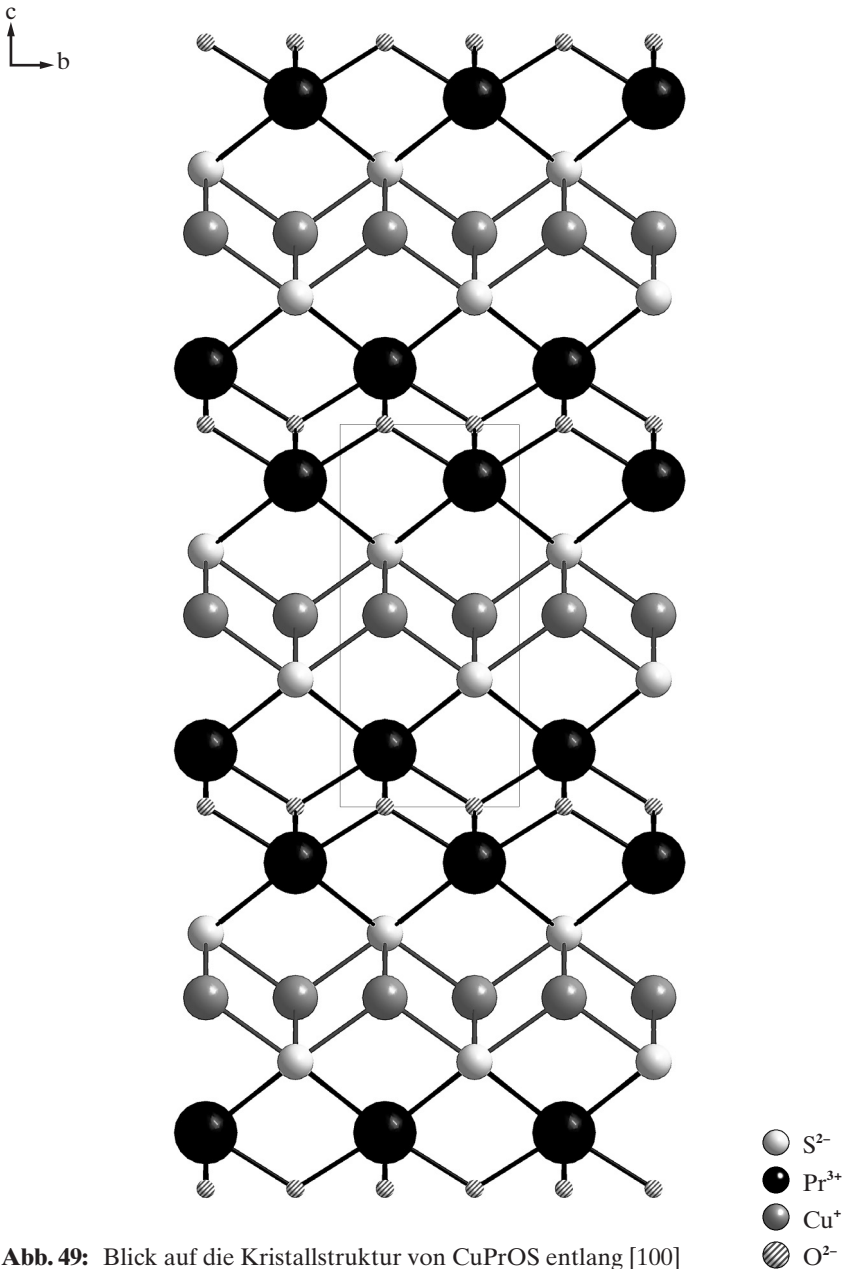
Die gezielte Darstellung von CuPrOS gelang bei der Umsetzung von Cu<sub>2</sub>O mit Praseodym und Schwefel unter denselben Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ gemäß der Gleichung:



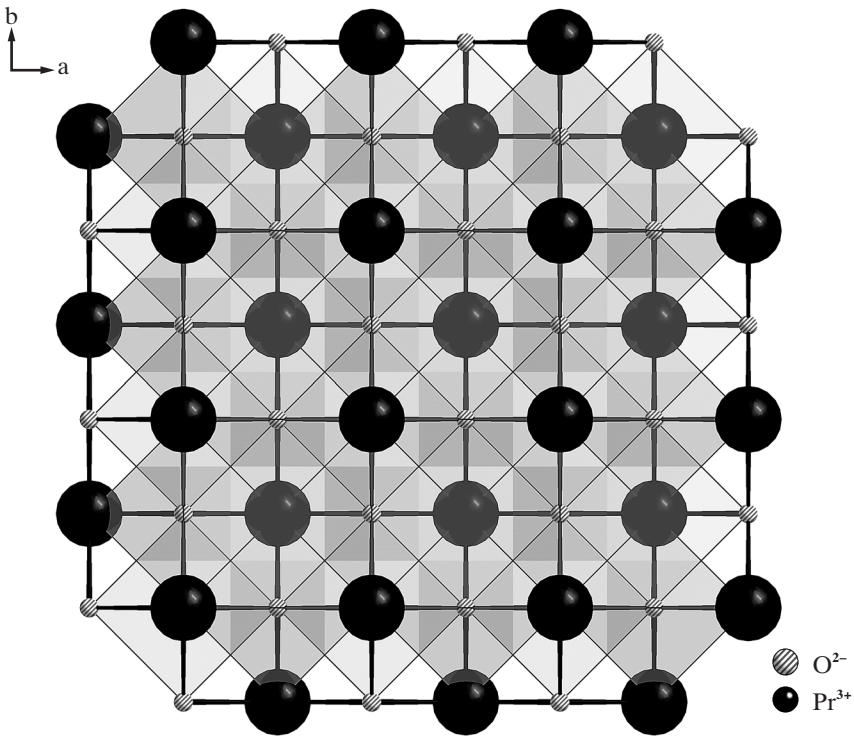
CuPrOS ist eine gelbgrüne Substanz in Form hydrolyseunempfindlicher, dünner, plättchenförmiger Einkristalle mit quadratischem Querschnitt.

#### Kristallstruktur von CuPrOS

Der Aufbau von CuPrOS (Abb. 49) [69] kann auf der Basis einer anionischen Teilstruktur vom PbFCl-Typ [73] gemäß  ${}^2_z\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  (Abb. 49) mit Pr<sup>3+</sup> in quadratisch-antiprismatischer Koordination aus jeweils vier O<sup>2-</sup>- und S<sup>2-</sup>-Anionen (Abb. 53) beschrieben werden, in der zum Ladungsausgleich Cu<sup>+</sup>-Kationen in die tetraedrischen Lücken zwischen den S<sup>2-</sup>-Doppelschichten eingelagert sind. Eine andere Beschreibung beruht auf zwei Arten von Schichten, eine anionische der Zusammensetzung  ${}^2_z\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  (Abb. 51) und eine kationische gemäß  ${}^2_z\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]^+\}$  (Abb. 50), die aus kondensierten  $[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_4]^{7-}$ - und  $[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_4]^{10+}$ -Tetraedern bestehen. Beide Arten von Tetraedern sind über vier ihrer insgesamt sechs Kanten zu quadratischen Schichten mit identischer Topologie verknüpft, deren alternierende Stapelung parallel (001) erfolgt (Abb. 52).



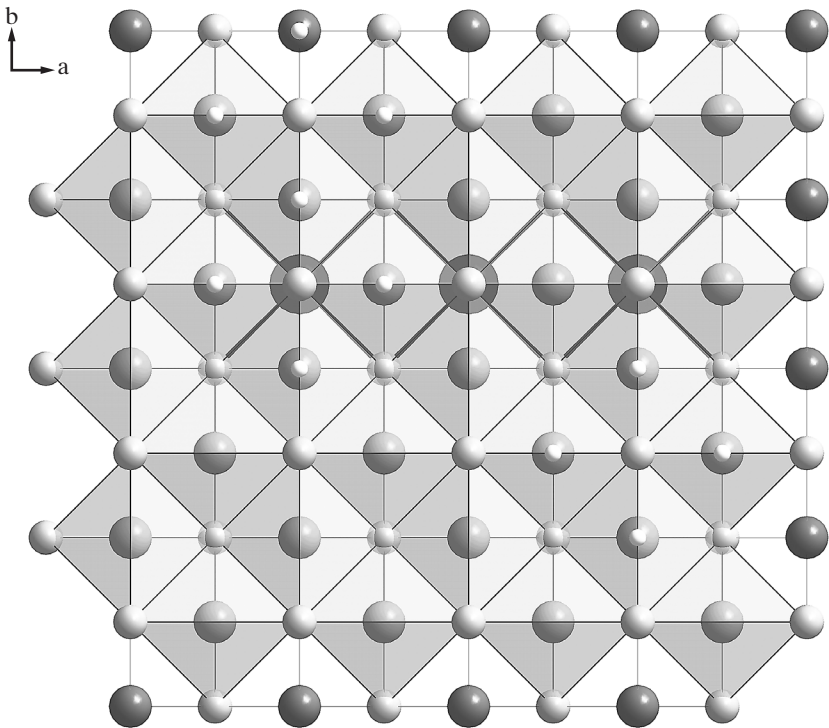
**Abb. 49:** Blick auf die Kristallstruktur von CuPrOS entlang [100]



**Abb. 50:** Blick auf die  $[\text{OPr}_4]$ -Tetraederschicht  ${}^2_z[[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]^+]$  in  $\text{CuPrOS}$  entlang  $[001]$

Die wichtigsten interatomaren Abstände zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen reichen von 233 pm ( $d(\text{O}^{2-}-\text{Pr}^{3+})$ ,  $4\times$ ) über 243 pm ( $d(\text{Cu}^+-\text{S}^{2-})$ ,  $4\times$ ) bis hin zu 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 ( $d(\text{O}^{2-}\cdots\text{O}^{2-}) = d(\text{Cu}^+\cdots\text{Cu}^+)$ , je  $4\times$ ) recht kurz aus (Tab. 83). Dagegen trifft man sehr lange Abstände zwischen den Kationen ( $d(\text{Cu}^+\cdots\text{Pr}^{3+}) = 357$  pm,  $d(\text{Pr}^{3+}\cdots\text{Pr}^{3+}) = 373$  und 394 pm) und den Anionen ( $d(\text{O}^{2-}\cdots\text{S}^{2-}) = 343$  pm,  $d(\text{S}^{2-}\cdots\text{S}^{2-}) = 394$  und 397 pm), aber auch zwischen  $\text{Cu}^+$  und  $\text{O}^{2-}$  (422 pm) an (Tab. 83). Die Winkel um die tetraedrisch koordinierten Zentralteilchen weichen mit  $108,6$  ( $2\times$ ) und  $109,9^\circ$  ( $4\times$ ) für  $\sphericalangle(\text{S}-\text{Cu}-\text{S})$  bzw.  $106,4$  ( $4\times$ ) und  $115,7^\circ$  ( $2\times$ ) für  $\sphericalangle(\text{Pr}-\text{O}-\text{Pr})$  nicht allzu dramatisch vom Idealwert ab, wobei aber bemerkenswert ist, daß beim »härteren« Paar  $\text{O}^{2-}/\text{Pr}^{3+}$  größere Abweichungen auf-

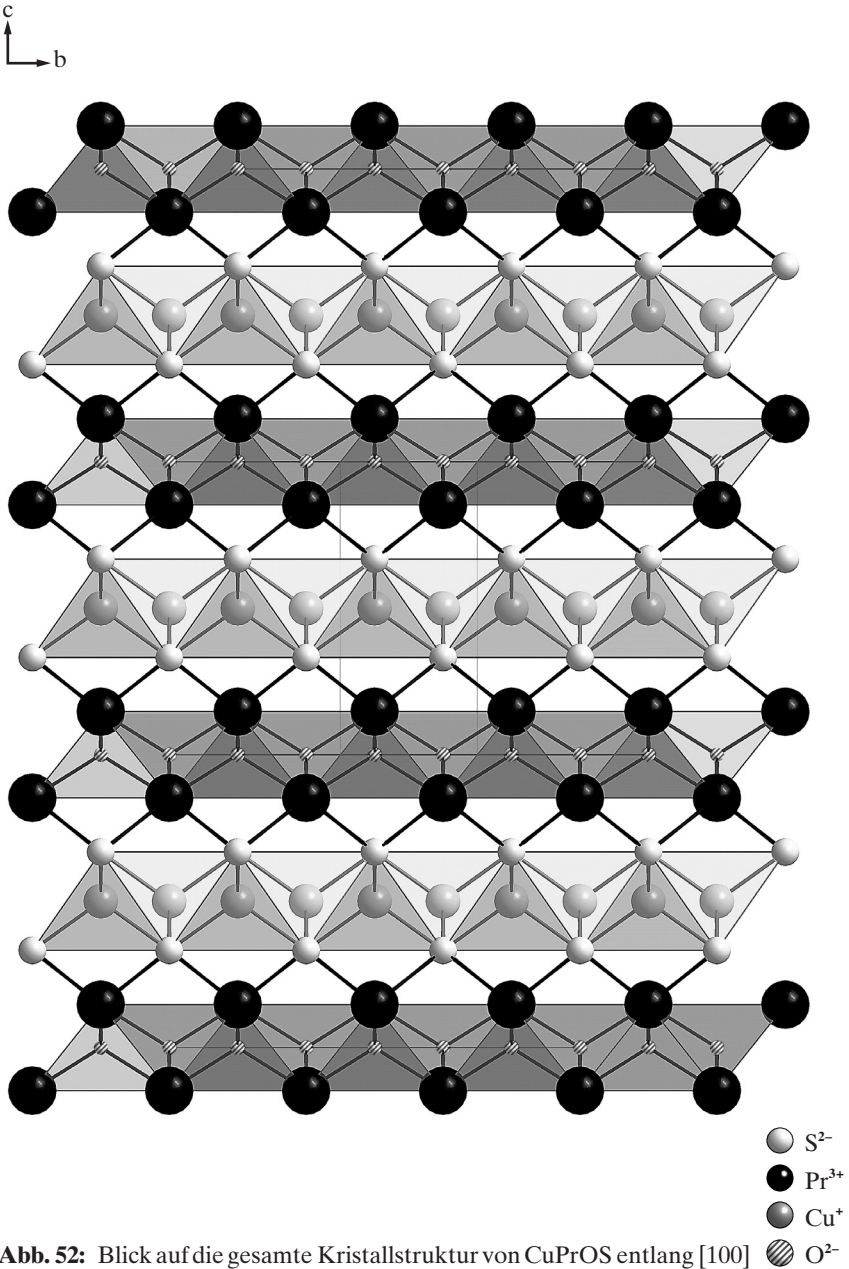




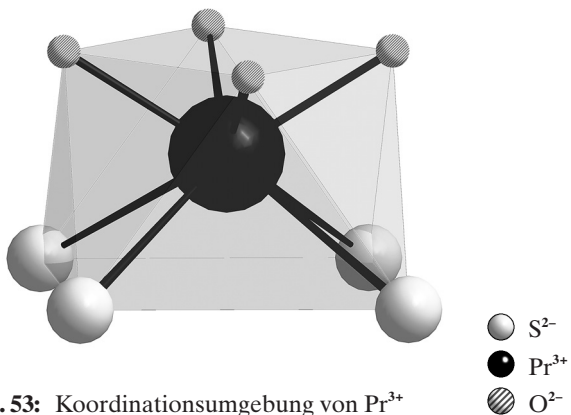
**Abb. 51:** Blick entlang [001] auf die  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraederschicht  
 $\overset{2}{\infty}\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]\}$  in CuPrOS



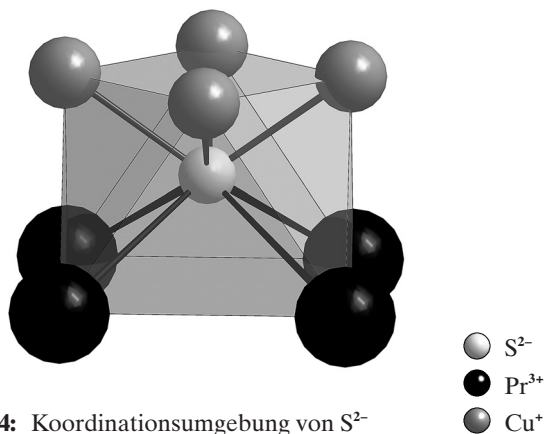
treten als beim »weicheren«  $\text{Cu}^+/\text{S}^{2-}$ . Vergleicht man das anionische Arrangement  $\overset{2}{\infty}\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]\}$  mit dem *quasi*-isostrukturellen, elektroneutralen  $\overset{3}{\infty}\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{F}^-)_{4/4}(\text{S}^{2-})_{5/5}]\}$  in A-PrFS [21] (»nicht-aufgefüllter« PbFCl-Typ), so sind in letzterem mit 254 pm (4×) deutlich längere Abstände von  $\text{Pr}^{3+}$  zum Leichtanion ( $\text{F}^-$ ) anzutreffen als in CuPrOS ( $d(\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 233$  pm, 4×). Dagegen bleiben die  $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände in CuPrOS als Folge der  $\text{Cu}^+$ -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 zurück. Eine bessere Übereinstimmung zeigen dagegen sowohl die  $\text{Cu}^+-\text{S}^{2-}$ -Abstände (243 pm, 4×) als auch die  $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände (320 pm, 4×) 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 CuPrS<sub>2</sub>.



**Abb. 52:** Blick auf die gesamte Kristallstruktur von CuPrOS entlang [100]



**Abb. 53:** Koordinationsumgebung von Pr<sup>3+</sup> in CuPrOS



**Abb. 54:** Koordinationsumgebung von S<sup>2-</sup> in CuPrOS

**Tab. 81:** Kristallographische Daten von CuPrOS

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/nmm (Nr. 129)
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 394,19(4) c = 843,98(9)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	2
Berechnete Dichte ( $D_x/g \cdot cm^{-3}$ )	6,396
Molares Volumen ( $V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	39,487
F(000)	224
Meßbereich ( $\Theta_{max}/grad$ )	32,59 $-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-12 \leq l \leq 12$
gemessene Reflexe	1842
davon symmetrie- unabhängig	175
$\mu/mm^{-1}$	26,91
Absorptionskorrektur	X-SHAPE
$R_{int}$	0,0672
$R_\sigma$	0,0236
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Extinktionskoeffizient	0,03087(4)
$R_1$	0,032
$wR_2$	0,062
GooF	1,045

**Tab. 82:** Lageparameter von CuPrOS

Atom	Lage	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)

**Tab. 83:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ ) für CuPrOS

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
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

**Tab. 84:** Interatomare Abstände (d/pm) in CuPrOS

Bindung	d/pm
Cu–S	242,7 (4×)
Pr–O	232,8 (4×)
–S	319,7 (4×)

**Tab. 85:** Ausgewählte Bindungswinkel ( $\angle/\text{grad}$ ) in CuPrOS

Bindung	Winkel ( $\angle/\text{grad}$ )
S–Cu–S'	108,6 (2×)
S–Cu–S''	109,9 (4×)
Pr–O–Pr'	115,7 (2×)
Pr–O–Pr''	106,4 (4×)

**Tab. 86:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in CuPrOS

	O	S	CN
Cu	0/0	4/4	4
Pr	4/4	4/4	8
CN	4	8	

### 3.3.3 CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

Der Einsatz von oberflächlich oxidierten Metallen bei der Synthese von ternären Kupfer-Lanthan-Sulfiden (z. B. CuLaS<sub>2</sub>) führte zur Bildung von zwei unterschiedlichen quaternären Phasen im System Cu/La/O/S. Zum Einen entstehen farblose, dünne, plättchenförmige Einkristalle von CuPrOS-analogenem CuLaOS (tetragonal, P4/nmm) mit quadratischem Querschnitt und aufgefüllter PbFCl-Struktur [104] (AgLaOS-Typ [13]). Zum Anderen treten in sehr geringer Menge auch fast farblose Nadelchen des bislang unbekanntes Kupfer(I)-Lanthan(III)-Oxidsulfids CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub> (orthorhombisch, Pnma) in Erscheinung.

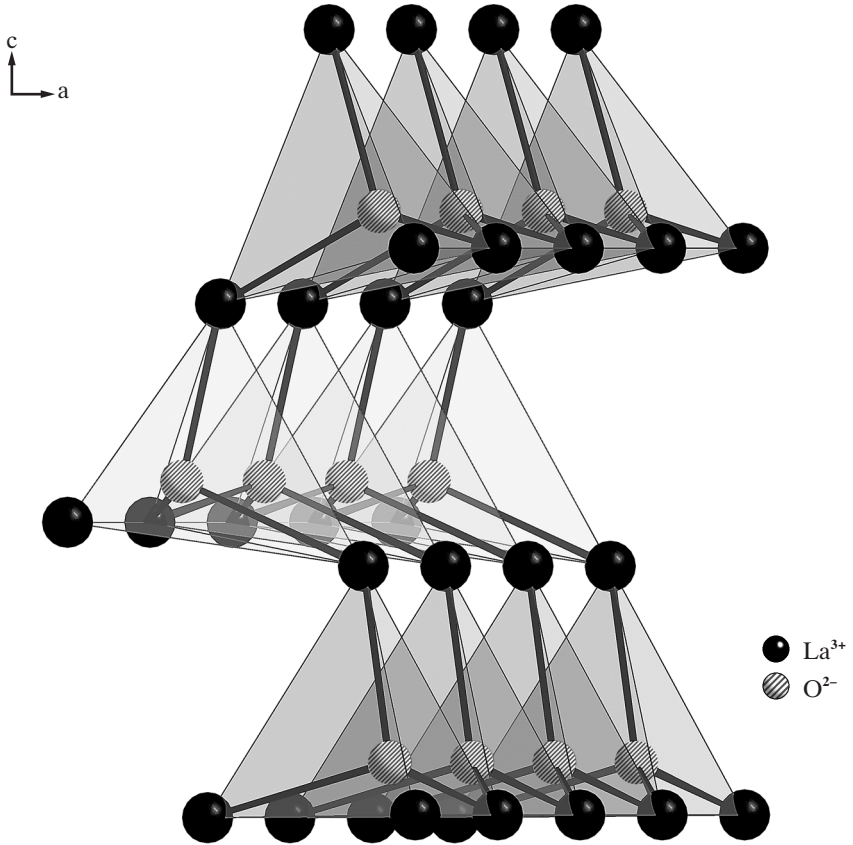
#### Darstellung von CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

Bei Versuchen zur Synthese von CuLaS<sub>2</sub> (monoklin, P2<sub>1</sub>/c) durch Umsetzung von Lanthan-Metall mit Schwefel und Kupfer im molaren Verhältnis 1:1:2 im CsCl-Flux bei 850°C bildeten sich innerhalb von sieben Tagen in evakuierten Quarzglasampullen als Nebenprodukt einige blaß-strohfarbene, nadelförmige Kristalle von CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>, die sich als wasser- und luftstabil erwiesen:

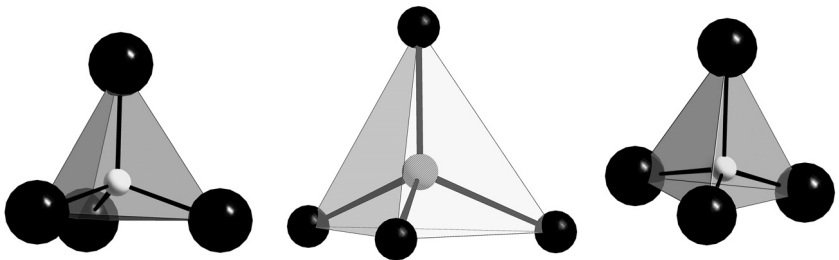


#### Kristallstruktur von CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

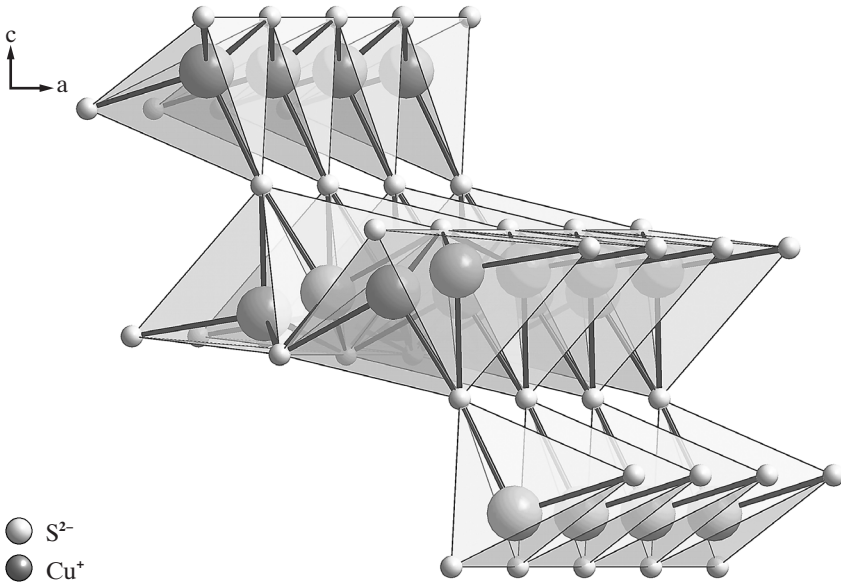
Die Kristallstruktur enthält wie jene von CuPrOS (bzw. CuLaOS) Cu<sup>+</sup>-Kationen in tetraedrischer Koordination von S<sup>2-</sup>-Anionen und sowohl O<sup>2-</sup>-Anionen in tetraedrischer als auch nahezu trigonaler Koordination von La<sup>3+</sup> (Abb. 56). Während sowohl die [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>- als auch die [OLa<sub>4</sub>]<sup>10+</sup>-Tetraeder in der CuLaOS-Struktur (s. Kap. 3.3.2 bez. CuPrOS) mit ihregleichen über je vier Kanten zu quadratischen Schichten der Zusammensetzung  $\frac{2}{\infty}\{[\text{CuS}_{4/4}]\}$  bzw.  $\frac{2}{\infty}\{[\text{OLa}_{4/4}]\}^+$  verknüpft sind, welche parallel (001) alternierend gestapelt werden, zeichnet sich die CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>-Struktur eher durch kettenförmige Strukturelemente längs [010] aus. Die [OLa<sub>4</sub>]<sup>10+</sup>-Einheiten treten hierbei über gemeinsame Ecken zu vier Einer-Dreifach-Ketten vom Typ



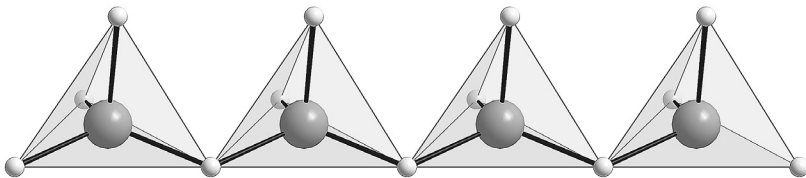
**Abb. 55:** Band der eckenverknüpften  $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  mit Blick in Richtung  $[010]$



**Abb. 56:** Sauerstoff-zentrierte Tetraeder mit Lanthan-Liganden in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$   
 ( $[(\text{O}1)\text{-La}_4]^{10+}$ , links;  $[(\text{O}2)\text{-La}_4]^{10+}$ , Mitte;  $[(\text{O}3)\text{-La}_4]^{10+}$ , rechts)



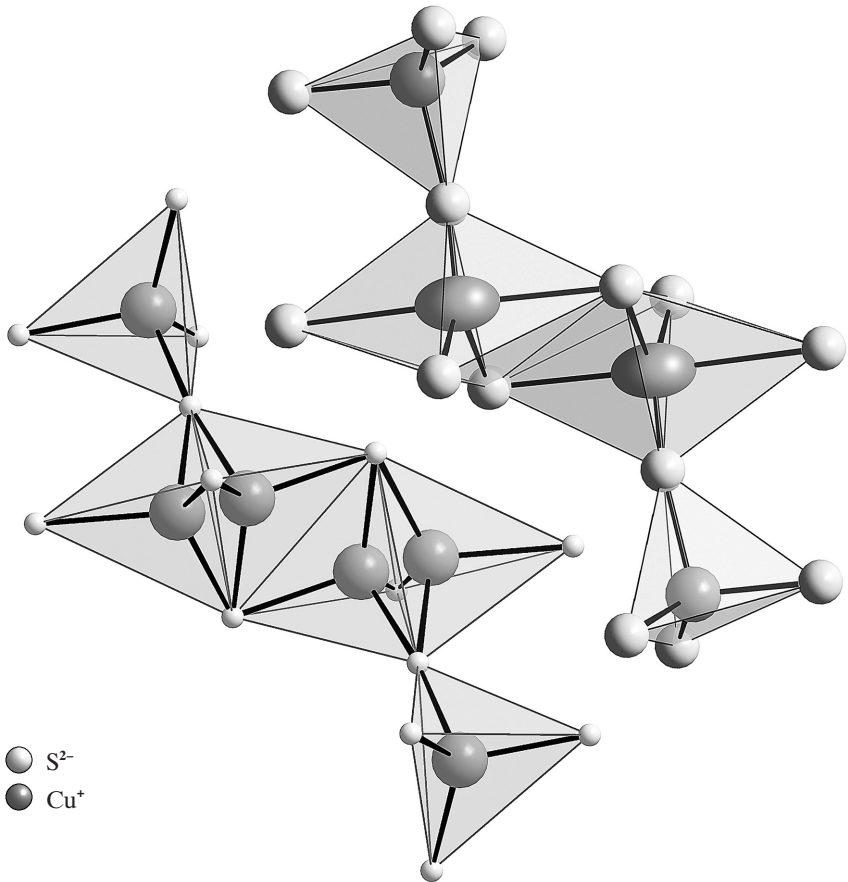
**Abb. 57:** Schicht der verknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  mit Blick in Richtung  $[010]$



**Abb. 58:** Sicht auf die eckenverknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  in Richtung  $[010]$

$\frac{1}{z}[\text{O}_3\text{La}_7]^{15+}$  zusammen (Abb. 55). Die  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Einheiten bilden ebenfalls durch Eckenverknüpfung miteinander sowohl vier Einer-Einfach-Ketten mit dem Motiv  $\frac{1}{z}[\text{CuS}_3]^{5-}$  (Abb. 58) als auch zwei Einer-Vierfach-Ketten der Zusammensetzung  $\frac{1}{z}[\text{Cu}_4\text{S}_8]^{12-}$  pro Elementarzelle aus (Abb. 57). Diese bestehen aus zwei flächenverknüpften  $[\text{Cu}_2\text{S}_5]^{8-}$ -Einheiten, welche ihrerseits mittels Kondensation der jeweils *trans*-ständigen Kante  $[\text{Cu}_4\text{S}_8]^{12-}$ -Einheiten längs  $[100]$  ausbilden. An den bezüglich der Flächenverbindung terminalen Sulfidanionen werden mittels *trans*-Eckenver-



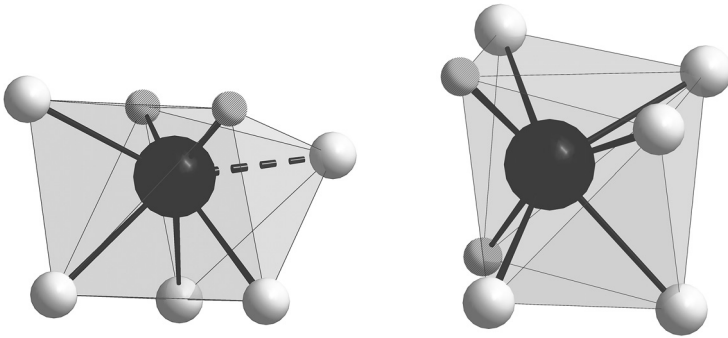


**Abb. 59:** Schicht der verknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  mit Blick in Richtung  $[010]$

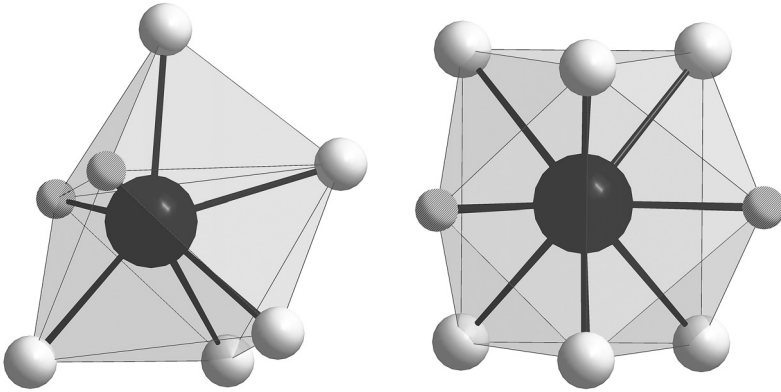
knüpfung zwei weitere  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder-Einheiten zu einem Band der formalen Zusammensetzung  $\frac{1}{2}[\text{Cu}_6\text{S}_{14}]^{22-}$  ankondensiert (Abb. 57).

Im direkten Vergleich der Bindungsabstände innerhalb der Tetraeder der Einer-Einfach-Kette mit denjenigen der Einer-Vierfach-Ketten fallen die stark variierenden Bindungslängen innerhalb der vierfach-kondensierten Cu-S-Polyeder auf, welche eine starke Verzerrung dieser Tetraeder bewirken.

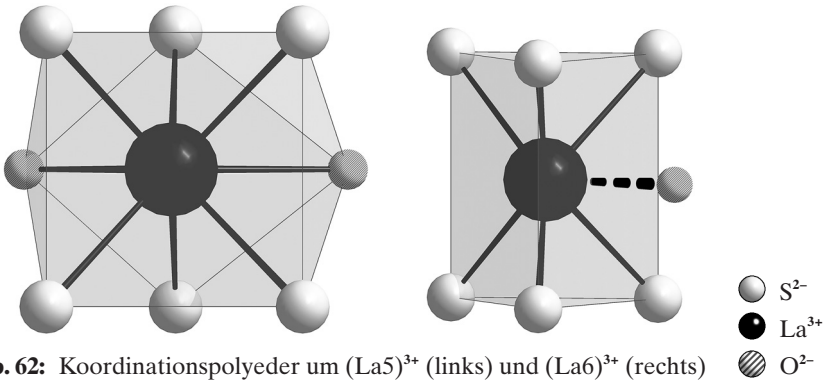
So liegen die Bindungsabstände in den lediglich längs  $[010]$  eckenverknüpften  $[(\text{Cu}1)\text{S}_4]^{7-}$ -Einheiten im Bereich von 228 bis 239 pm, während diejenigen der höher



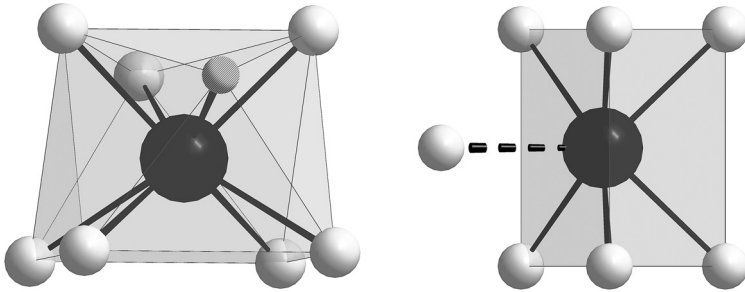
**Abb. 60:** Koordinationspolyeder um  $(La1)^{3+}$  (links) und  $(La2)^{3+}$  (rechts)



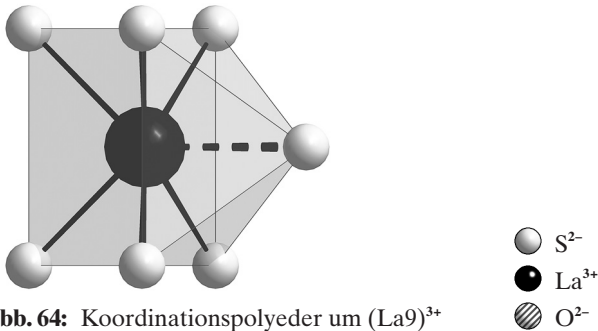
**Abb. 61:** Koordinationspolyeder um  $(La3)^{3+}$  (links) und  $(La4)^{3+}$  (rechts)



**Abb. 62:** Koordinationspolyeder um  $(La5)^{3+}$  (links) und  $(La6)^{3+}$  (rechts)



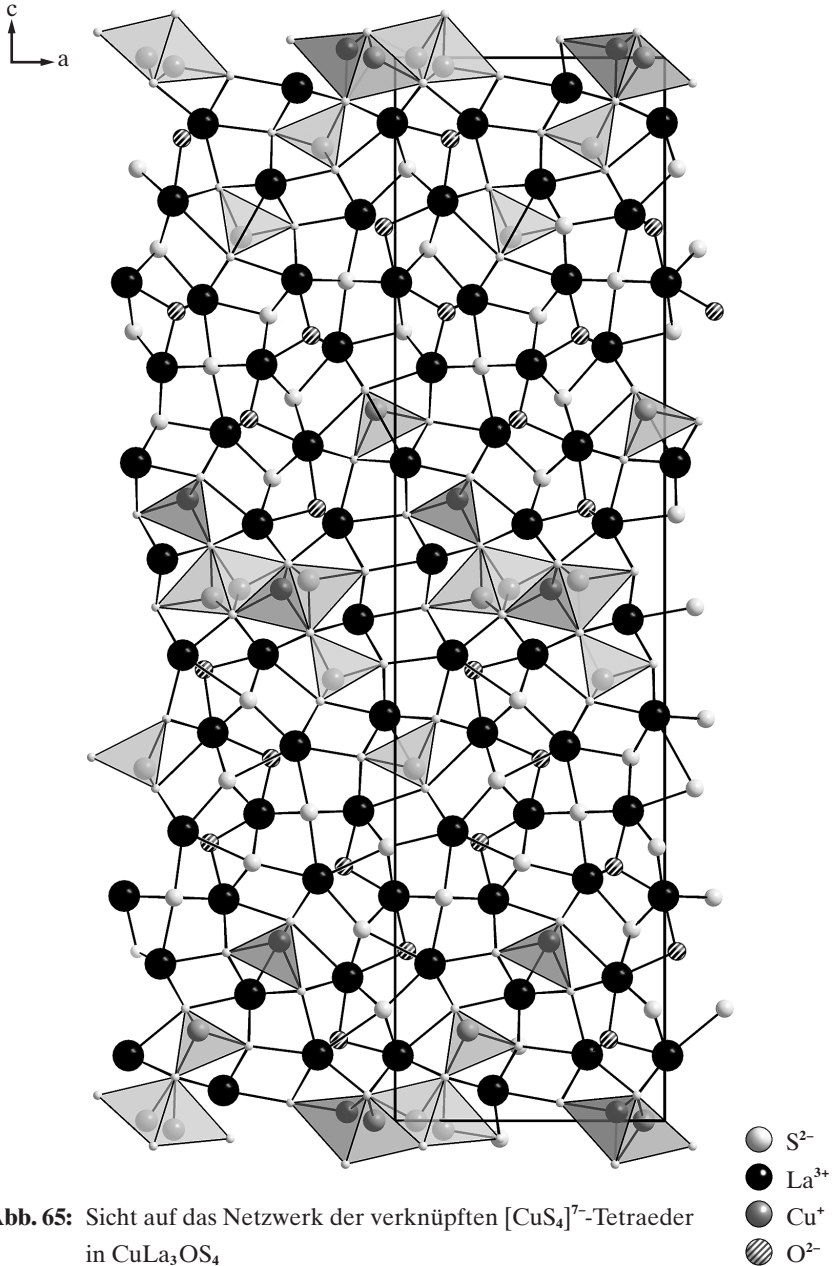
**Abb. 63:** Koordinationspolyeder um  $(\text{La}7)^{3+}$  (links) und  $(\text{La}8)^{3+}$  (rechts)



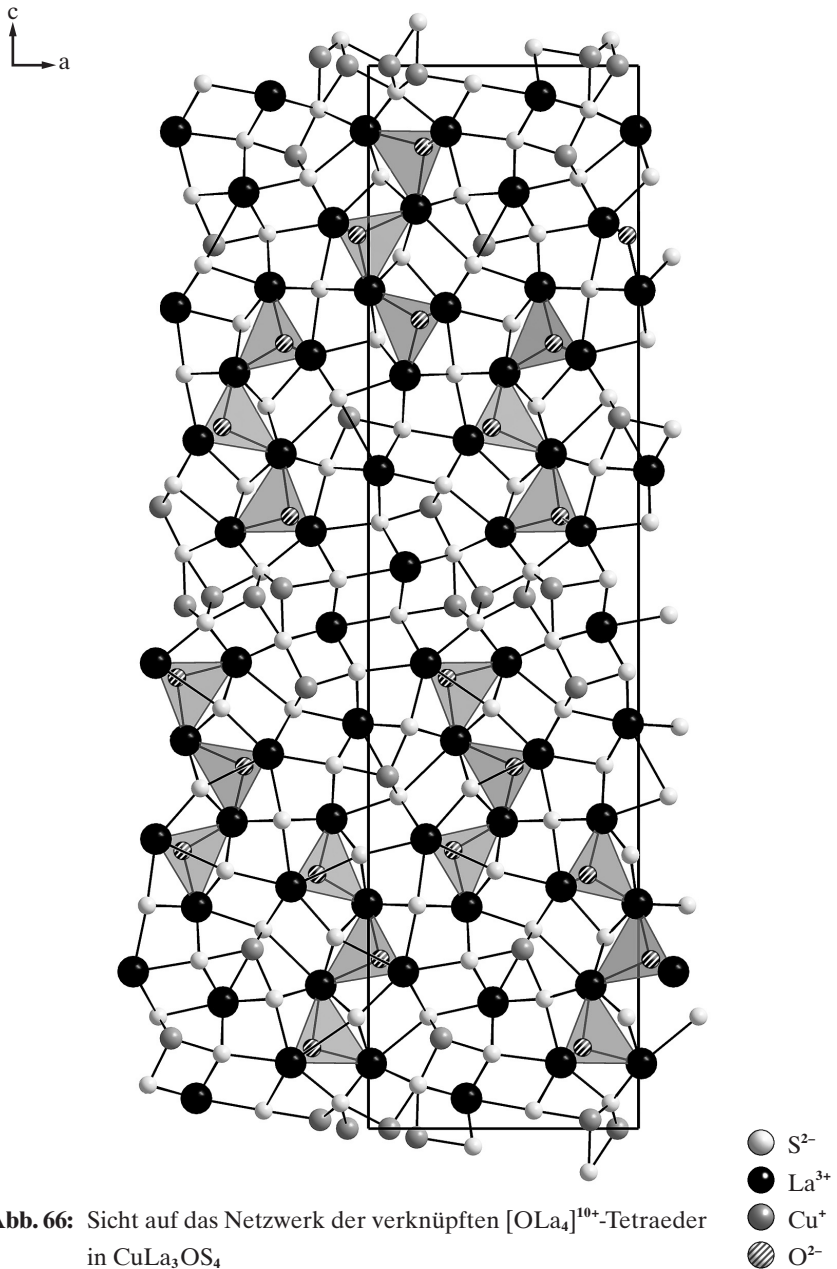
**Abb. 64:** Koordinationspolyeder um  $(\text{La}9)^{3+}$

kondensierten Tetraeder-Einheiten von 229 bis 251 pm ein sehr weites Intervall überstreichen. Dabei sind innerhalb der  $[\text{Cu}_4\text{S}_9]^{14-}$ -Einheiten die bezüglich der Flächenverknüpfung terminalen Cu-S-Abstände am längsten (243 – 251 pm), während diejenigen Cu-S-Abstände, welche an der Eckenverknüpfung in Richtung [010] beteiligt sind, mit 229 – 230 pm am kürzesten ausfallen.

Die Rechenaten geben den Abstand  $d(\text{Cu}3 - \text{Cu}4)$  mit 124 pm an, was physikalisch gesehen auf eine Teilbesetzung der Cu3- sowie ihrer benachbarten Cu4-Lage hinweist. Durch Freigabe der Besetzungsfaktoren im Verlaufe der Kristallstrukturverfeinerung wird ersichtlich, daß tatsächlich eine statistische Halbbesetzung der Cu3- sowie der Cu4-Lage vorliegt. So läßt sich die genaue Zusammensetzung dieser Teilstruktur korrekterweise durch die Formel  $\frac{1}{2}[\text{Cu}_2\text{S}_8]^{12-}$  anstatt  $\frac{1}{2}[\text{Cu}_4\text{S}_8]^{12-}$  beschreiben, wobei die Cu3- mit der Cu4-Lage natürlich korreliert.



**Abb. 65:** Sicht auf das Netzwerk der verknüpften  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$



**Abb. 66:** Sicht auf das Netzwerk der verknüpften  $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Tetraeder in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$

Physikalisch sinnvoll kann so diese Struktur für das Einer-Vierfach-Band anstatt mit  $\frac{1}{2} \{ [(Cu_3(4))(Si_{1/1}^i Si_{1/3}^e S_{2/5}^k) \square (Si_{1/1}^i Si_{1/3}^e S_{2/5}^k) ((Cu_2)S_{2/2}^e Si_{1/1}^i Si_{1/3}^e)_2]^{2+} \}$  durch die vereinfachte *Niggli*-Formel  $\frac{1}{2} \{ [(Cu_3(4))Si_{1/1}^i Si_{1/2}^e S_{2/3}^k]_2 ((Cu_2)S_{2/2}^e Si_{1/1}^i Si_{1/3}^e)_2]^{2+} \}$  beschrieben werden (Abb. 59).

Ein weiterer Hinweis für die Halbbesetzung der Kupferlagen bilden die hohen Werte der anisotropen Temperaturfaktoren von Cu3 und Cu4, welche sich von Cu1 und Cu2 deutlich unterscheiden (Tab. 89). Daraus könnte auch eine hohe Ionenleitfähigkeit dieser Festkörperverbindung resultieren. Ein weiteres Indiz dafür liefern die ECoN-Werte der MAPLE-Daten, besonders diejenigen von S5 und S7, welche die verbrückenden Liganden des flächenverknüpften Tetraederdoppels um Cu3...Cu4 bilden. Sie liegen mit dem Wert von sieben bis acht außergewöhnlich hoch, während sich diejenigen der übrigen Sulfidanionen dieses Systems im üblichen Bereich von fünf bis sechs bewegen.

Die Einer-Einfach-Kette ist im Vergleich dazu recht einfach aufgebaut. Sie besteht aus eckenverknüpften kupfer-zentrierten Tetraedern der Zusammensetzung  $\frac{1}{2} \{ [CuS_{2/2}^e S_{2/1}^i]^{5-} \}$ , welche sehr regelmäßig ausgebildet sind (Abb. 58). Die Bindungsabstände bewegen sich mit d(Cu1-S) von 228 – 238 pm im üblichen Bereich. Im Vergleich mit CuLaOS [121] fallen auch die starken Unregelmäßigkeiten der lanthan-zentrierten Polyeder auf.

Während der La-S-Abstand in CuLaOS mit 323 pm sehr lang erscheint und Lanthan sich in einer regelmäßigen achtfachen Koordination mit je vier Oxid- und Sulfidanionen befindet, fallen die Abstände La-S in La<sub>3</sub>CuOS<sub>4</sub> bei vergleichbarer Koordinationsumgebung (vgl. Abb. 55 + 66) sehr viel kürzer aus. Auch die Werte der La-O-Abstände sind ungewöhnlich breit gestreut. Sie reichen über die schon beschriebenen und durchaus üblichen 233 pm bis hin zu 285 pm, also in den Bereich, in dem auch die Werte der La-S-Bindungen liegen. Die La-S-Abstände variieren mit 283 – 353 pm genauso stark, wodurch eine extrem starke Verzerrung der lanthan- bzw. sauerstoff-zentrierten Koordinationspolyeder resultiert. Die La<sup>3+</sup>-Kationen nehmen hierbei Koordinationszahlen von sieben, acht und neun gegenüber den Chalkogenidanionen ein (Abb. 60 – 64).

Die [OLa<sub>4</sub>]<sup>10+</sup>-Einheiten sind über Eckenverknüpfung zu Einer-Dreifach-Ketten mit der Zusammensetzung  $\frac{1}{2} \{ [(O_3)(La_{2/2}^e La_{1/2}^i La_{1/1}^e)] [(O_2)(La_{4/4}) (O_1)(La_{2/2}^e La_{1/2}^i La_{1/1}^e)]^{5-} \}$  kondensiert (Abb. 55), wobei sich diese drei Tetraeder-Einheiten sowohl im Konnektivitätsmuster als auch in den Bindungsabständen unterscheiden.

---

Die verbrückenden Polyeder der Dreierkette sind über sämtliche Ecken mit den benachbarten Polyedern verknüpft. Die Bindungsabstände variieren hierbei extrem stark, wobei die Bindung zum Lanthan-Kation, welches die terminalen Polyeder verbrückt, am längsten sind ( $d(\text{O2-La}) = 285$  und  $251$  pm), während diejenige Bindung in Richtung  $[010]$ , also zum identischen Nachbarn, sehr kurz ausfällt ( $d(\text{O2-La}) = 235$  pm).

Die beiden terminal verknüpften Einheiten sind an zwei ihrer drei Ecken verbunden, wobei sie sich aber bezüglich ihrer Bindungslängen beträchtlich unterscheiden: Während das Polyeder um das  $(\text{O1})^{2-}$ -Anion stark variierende Bindungsabstände von  $233 - 279$  pm aufweist, fallen die Werte des Polyeders mit  $(\text{O3})^{2-}$  als Zentralanion mit Werten von  $241 - 256$  pm relativ einheitlich aus.

Die noch zur Realisierung der verzwölfachten Formel  $\text{Cu}_{12}\text{La}_{36}\text{O}_{12}\text{S}_{48}$  verbleibenden acht  $\text{La}^{3+}$ - und achtzehn  $\text{S}^{2-}$ -Ionen füllen schließlich die Elementarzelle auf und sorgen so für den Zusammenhalt der kationischen und anionischen Bänder sowie den Ladungsausgleich (Abb. 65 + 66).

**Tab. 87:** Kristallographische Daten von  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ 

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten (l/pm)	a = 1187,8(1) b = 408,61(3) c = 4684,6(3)
Zahl der Formel- einheiten (Z)	12
Berechnete Dichte ( $D_x/g \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5,473
Molares Volumen ( $V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	114,10
F(000)	3264
Meßbereich ( $\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$ )	20,82 -11 $\leq h \leq$ 11 -4 $\leq k \leq$ 4 -46 $\leq l \leq$ 46
gemessene Reflexe	11814
davon symmetrie- unabhängig	1398
$\mu/\text{mm}^{-1}$	20,34
Absorptionskorrektur	X-SHAPE
$R_{\text{int}}$	0,086
$R_\sigma$	0,078
Strukturverfeinerung	SHELXL-93
$R_1$	0,072
w $R_2$	0,079
GooF	0,841



**Tab. 88:** Atomlagen von CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Cu1	4c	0,4290(4)	$\frac{1}{4}$	0,8318(1)
Cu2	4c	0,2304(4)	$\frac{1}{4}$	0,5849(1)
Cu3 <sup>a)</sup>	4c	0,3212(8)	$\frac{1}{4}$	0,4919(2)
Cu4 <sup>b)</sup>	4c	0,4209(8)	$\frac{1}{4}$	0,4000(2)
La1	4c	0,2874(2)	$\frac{1}{4}$	0,9379(1)
La2	4c	0,3706(2)	$\frac{1}{4}$	0,6475(1)
La3	4c	0,2863(2)	$\frac{1}{4}$	0,7724(1)
La4	4c	0,3237(2)	$\frac{1}{4}$	0,3652(1)
La5	4c	0,4956(2)	$\frac{1}{4}$	0,2885(1)
La6	4c	0,0104(2)	$\frac{1}{4}$	0,0612(1)
La7	4c	0,3643(2)	$\frac{1}{4}$	0,2085(1)
La8	4c	0,3632(2)	$\frac{1}{4}$	0,0285(1)
La9	4c	0,4616(2)	$\frac{1}{4}$	0,1189(1)
O1	4c	0,290(2)	$\frac{1}{4}$	0,4243(6)
O2	4c	0,043(2)	$\frac{1}{4}$	0,1593(6)
O3	4c	0,312(2)	$\frac{1}{4}$	0,2615(6)
S1	4c	0,1112(7)	$\frac{1}{4}$	0,3126(2)
S2	4c	0,3480(7)	$\frac{1}{4}$	0,8779(2)
S3	4c	0,1259(7)	$\frac{1}{4}$	0,6581(2)
S4	4c	0,2220(7)	$\frac{1}{4}$	0,1054(2)
S5	4c	0,3158(7)	$\frac{1}{4}$	0,5400(2)
S6	4c	0,0428(7)	$\frac{1}{4}$	0,5703(2)
S7	4c	0,1031(7)	$\frac{1}{4}$	0,9761(2)
S8	4c	0,1124(7)	$\frac{1}{4}$	0,4831(2)
S9	4c	0,1225(7)	$\frac{1}{4}$	0,8201(2)
S10	4c	0,0298(7)	$\frac{1}{4}$	0,7426(2)
S11	4c	0,0446(7)	$\frac{1}{4}$	0,8955(2)
S12	4c	0,3195(7)	$\frac{1}{4}$	0,7099(2)

<sup>a)</sup> Besetzungsfaktor: sof (Cu3) = 0,504(9)

<sup>b)</sup> Besetzungsfaktor: sof (Cu4) = 0,498(9)

**Tab. 89:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ( $U_{ij}/\text{pm}^2$ )  
für  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	268(26)	176(29)	276(25)	0	20(19)	0
Cu2	305(26)	217(31)	237(24)	0	26(19)	0
Cu3	351(83)	297(70)	245(61)	0	130(46)	0
Cu4	184(78)	244(72)	174(9)	0	-68(43)	0
La1	167(11)	133(13)	159(10)	0	-9(8)	0
La2	133(11)	91(13)	106(10)	0	6(7)	0
La3	156(11)	68(13)	129(10)	0	30(8)	0
La4	342(13)	45(13)	265(12)	0	-61(9)	0
La5	389(14)	136(13)	198(12)	0	-113(9)	0
La6	298(12)	52(13)	187(10)	0	-28(9)	0
La7	324(13)	100(14)	267(12)	0	121(9)	0
La8	177(11)	54(13)	197(11)	0	14(8)	0
La9	137(11)	51(13)	212(11)	0	57(8)	0
O1	392(151)	161(144)	209(118)	0	-145(100)	0
O2	441(182)	212(177)	373(139)	0	-14(104)	0
O3	216(150)	194(163)	460(157)	0	129(115)	0
S1	84(44)	116(58)	208(45)	0	-63(34)	0
S2	177(47)	70(54)	138(43)	0	-43(32)	0
S3	151(45)	130(58)	102(41)	0	-13(33)	0
S4	126(43)	103(54)	123(39)	0	59(31)	0
S5	118(45)	179(60)	272(48)	0	-79(38)	0
S6	94(39)	103(54)	112(40)	0	-38(31)	0
S7	275(52)	85(58)	146(45)	0	51(36)	0
S8	247(53)	159(60)	67(38)	0	118(34)	0
S9	227(53)	271(67)	135(46)	0	-53(36)	0
S10	189(51)	190(59)	110(42)	0	73(34)	0
S11	155(40)	179(60)	200(43)	0	43(32)	0
S12	198(50)	373(81)	114(45)	0	-1(33)	0

**Tab. 90:** Bindungsabstände (d/pm) in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ 

Bindung	d/pm	Bindung	d/pm
La1 – O1	233,0 (2×)	La6 – O1	270,4
– S2	290,4	– S4	325,5
– S6	305,8	– S5	305,5 (2×)
– S7	282,6	– S7	300,8 (2×)
– S8	317,2 (2×)	– S11	295,1 (2×)
– S11	350,3	La7 – O3	255,8
La2 – O2	235,1 (2×)	– S1	309,5
– S3	294,8	– S3	312,6 (2×)
– S4	304,8 (2×)	– S10	288,1 (2×)
– S9	335,3	– S12	299,1 (2×)
– S11	288,9	La8 – S5	300,7 (2×)
– S12	289,1	– S6	304,4 (2×)
La3 – O3	240,8 (2×)	– S8	300,9
– S1	303,3 (2×)	– S8'	296,1
– S9	296,2	– S8''	296,1
– S10	297,6	La9 – S1	366,6
– S10'	335,1	– S2	305,1 (2×)
– S12	295,5	– S3	293,6 (2×)
La4 – O1	279,6	– S4	291,6
– O2	284,7	– S6	306,1 (2×)
– S1	352,9	O1 – La1	233,0 (2×)
– S2	294,7 (2×)	– La4	279,6
– S9	300,9 (2×)	– La6	270,4
– S11	293,8 (2×)	O2 – La2	235,1 (2×)
La5 – O2	250,5	– La4	284,7
– O3	252,3	– La5	250,5
– S9	288,5 (2×)	O3 – La3	240,8 (2×)
– S10	298,4 (2×)	– La5	252,3
– S12	300,0 (2×)	– La7	255,8

**Tab. 90:** Fortsetzung

Bindung	d/pm
Cu1-S1	228,3 (2×)
-S2	236,3
-S3	238,6
Cu2-S4	232,7 (2×)
-S5	229,4
-S6	233,1
Cu3-S5	230,1
-S7	235,2 (2×)
-S8	251,4
Cu4-S5	229,5
-S7	234,5 (2×)
-S7'	243,9

**Tab. 92:** Motive der gegenseitigen Zuordnung in  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ 

	O1	O2	O3	S1	S2	S3	S4
Cu1	0/0	0/0	0/0	2/2	1/1	1/1	0/0
Cu2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2/2
Cu3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Cu4	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
La1	2/2	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0
La2	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	1/1	2/2
La3	0/0	0/0	2/2	2/2	0/0	0/0	0/0
La4	1/1	1/1	0/0	1/1	2/2	0/0	0/0
La5	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0
La6	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1
La7	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	2/2	0/0
La8	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
La9	0/0	0/0	0/0	1/1	2/2	2/2	1/1

**Tab. 91:** Ausgewählte Bindungswinkel ( $\angle$ /grd) in CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

Bindung	Winkel ( $\angle$ /grd)	Bindung	Winkel ( $\angle$ /grd)
S1–Cu1–S1'	126,9	La1–O1–La1'	122,5
S1–Cu1–S2	106,0 (2×)	La1–O1–La6	108,3 (2×)
S1–Cu1–S3	106,4 (2×)	La1–O1–La4	109,2 (2×)
S2–Cu1–S3	102,6	La6–O1–La4	96,3
S5–Cu2–S4	105,2 (2×)	La2–O2–La2'	120,7
S5–Cu2–S6	99,2	La2–O2–La4	100,8
S4–Cu2–S4'	122,8	La2–O2–La5	109,0 (2×)
S4–Cu2–S6	110,7 (2×)	La2'–O2–La4	107,8 (2×)
S5–Cu3–S7	109,0 (2×)	La3–O3–La3'	116,1
S5–Cu3–S8	97,8	La3–O3–La5	108,2 (2×)
S7–Cu3–S7'	120,6	La3–O3–La7	108,9 (2×)
S7–Cu3–S8	109,0 (2×)	La5–O3–La7	106,1
S5–Cu4–S7	109,4 (2×)		
S5–Cu4–S7'	95,5		
S7–Cu4–S7''	121,2		
S7'–Cu4–S7''	109,1 (2×)		

S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1/1	0/0	2/2	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0
1/1	0/0	3/3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
0/0	1/1	1/1	2/2	0/0	0/0	1/1	0/0
0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	1/1
0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	2/2	0/0	1/1
0/0	0/0	0/0	0/0	2/2	0/0	2/2	0/0
0/0	0/0	0/0	0/0	2/2	2/2	0/0	2/2
2/2	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	2/2	0/0
0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2/2	0/0	2/2
2/2	2/2	0/0	3/3	0/0	0/0	0/0	0/0
0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

# IV. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

## 4.1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollten zum Einen die Experimente als Fortsetzung der Diplomarbeit weitergeführt, zum Anderen an die Arbeit von *Guittard* angeknüpft werden. Im Anschluß an die Studien von *Wieggers*, der besonders die silberhaltigen Phasen im System  $M_2S_3-Ag_2S$  ( $M = Sc, Y, La-Lu$ ) untersuchte, blieb die Frage, ob man weitere Strukturen aus ähnlichen Systemen erhalten könnte, und daran anschließend, wie sich wohl ein solches System verhält, wenn man Silber durch dessen Analogon Kupfer ersetzt.

Die Kristallstruktur des bei den Umsetzungen von Lanthaniden mit  $HgS$  schon im Rahmen der Diplomarbeit erhaltenen  $NdS_{1,9}$  wurde aufgeklärt sowie die Reihe der binären Lanthanidsulfide vom Typ  $MS_2$  und  $MS_{1,9}$  ( $\equiv M_{10}S_{19}$ ) erweitert. Eine sichere Synthesemethode für Sulfide vom Typ  $M_{10}S_{19}$  ( $\equiv MS_{1,9}$ ;  $M = La-Gd$ ) mit zufriedenstellenden Ausbeuten konnte somit entwickelt werden.

Bei den Versuchen zur Darstellung von  $CuMS_2$  bzw.  $Cu_{1,45}M_{0,85}S_2$  konnten darüber hinaus interessante Nebenprodukte wie  $CuPrOS$ ,  $CsCu_3Er_2S_5$  und  $CuLa_3OS_4$  röntgenographisch charakterisiert werden.

Das einfach geladene Kupferkation gilt im Gegensatz zu den relativ kleinen, aber hochgeladenen  $M^{3+}$ -Ionen als »weich« im Sinne des *Pearson*-Konzeptes. Dies erklärt auch die Tatsache, daß das  $Cu^+$ -Ion bevorzugt Schwefel koordiniert, was ganz besonders bei den Verbindungen  $CuPrOS$  sowie  $CuLa_3OS_4$  ersichtlich ist, da hier der Sauerstoff durchweg an das Lanthanidkation gebunden wird. Daher liegt bei sämtlichen in dieser Abhandlung beschriebenen kupferhaltigen Phasen das  $Cu^+$ -Kation als ein kupferzentrierter Tetraeder mit Sulfidanionen als Liganden vor. Dabei nimmt Kupfer gelegentlich nur eine teilbesetzte Lage im Kristallgitter ein, und seine anisotropen Temperaturfaktoren sind sehr hoch, was bedeutet, daß das Kupferkation eine hohe potentielle Beweglichkeit im Kristallgitter besitzt, was folglich eine deutliche Ionenleitfähigkeit dieser Verbindungen bedingt.

Bei Versuchen zur Darstellung von ternären Kupferphasen des Typs  $CuMS_2$  wurde ein präparativ neuer Weg eröffnet: Anstatt die Sesquisulfide mit  $Ag_2S$  bzw.  $Cu_2S$  im Alkalimetallsulfid-Flux umzusetzen, konnten die in dieser Dissertation behandel-

ten Verbindungen allesamt direkt aus den Elementen mit Hilfe von Caesiumchlorid als Flußmittel dargestellt werden. Die Umsetzungen verliefen noch dazu bei tieferen Temperaturen als die in der Literatur beschriebenen Synthesen; dafür waren aber längere Reaktionszeiten notwendig. Diese Methode erwies sich auch bei der Synthese von Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_{2-x}\text{Er}_{(2+x)/3}\text{S}_2$  als brauchbar. Daher wurden auch Kristalle der Bruttoformel  $\text{M}_{0,85}\text{Cu}_{1,45}\text{S}_2$  ( $\text{M} = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) auf diese Weise dargestellt und deren Struktur röntgenographisch bestimmt.

Durch sauerstoffkontaminierte Lanthanidmetalle als Edukte wurden Nebenprodukte der Zusammensetzung  $\text{CuPrOS}$  und  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  in kleinen Mengen erhalten. Durch den Einsatz von  $\text{Cu}_2\text{O}$  anstatt reinem Kupfer als Edukt konnte  $\text{CuPrOS}$  in guter Ausbeute gezielt dargestellt werden. Damit wurde wiederum die silberhaltige Phase  $\text{AgLaOS}$  im System  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{M}_2\text{O}_3$  um diese formelgleiche kupferhaltige Phase im System  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{M}_2\text{O}_3$  erweitert.

#### 4.1.1 Binäre Lanthanid-Sulfide

##### 4.1.1.1 Der Formeltyp $\text{MS}_2$

Symmetrie: orthorhombisch,

Raumgruppe:  $\text{Pnma}$  (Nr. 62)

$Z = 8$

$\text{MS}_2$	a/pm	b/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{LaS}_2$	813,98(5)	1637,85(9)	414,36(3)	41,583
$\text{CeS}_2$	806,76(5)	1621,64(9)	409,50(3)	40,328
$\text{PrS}_2$	804,38(5)	1616,06(9)	407,34(3)	39,859

### 4.1.1.2 Der Formeltyp $MS_{1,9}$ ( $\equiv M_{10}S_{19}$ )

Symmetrie: tetragonal,

Raumgruppe:  $P4_2/n$  (Nr. 86)

$Z = 20$

$MS_{1,9}$	a/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
LaS <sub>1,9</sub>	914,11(4)	1633,02(8)	41,087
CeS <sub>1,9</sub>	899,81(5)	1616,39(9)	39,406
PrS <sub>1,9</sub>	894,16(5)	1607,83(9)	38,707
NdS <sub>1,9</sub>	890,75(4)	1606,15(8)	38,372
SmS <sub>1,9</sub>	881,8(1)	1592,8(1)	37,292
GdS <sub>1,9</sub>	874,4(1)	1590,9(1)	36,625

Als Nebenprodukt bei Umsetzungen von Kupfer, Lanthanidmetall und Schwefel entstehen Disulfide vom Typ  $MS_2$ , wobei ein leichter Schwefelüberschuß verbunden mit niedriger Reaktionstemperatur (700°C) die Bildung der  $MS_2$ -Phasen sehr begünstigt. Verbindungen vom Typ  $MS_{1,9}$  ( $\equiv M_{10}S_{19}$ ) bilden sich dagegen fast quantitativ bei der Umsetzung von HgS mit Lanthanidmetall und Schwefel, wobei auch hier eher niedrige Temperaturen (700°C) von Vorteil sind.

Im Vergleich beider Strukturen fällt ihre große Ähnlichkeit auf: Beide bilden kationische Doppelschichten aus  $[MS]_n$ -Polyedern ( $n=7-9$ ), welche alternierend mit reinen Sulfidanionen-Schichten angeordnet sind.

In der Anordnung dieser Sulfidschicht unterscheiden sich jedoch die beiden Strukturen:  $MS_{1,9}$ -Vertreter enthalten in dieser Sulfidschicht sowohl  $S^{2-}$ - als auch Disulfid-Einheiten ( $S_2^{2-}$ ). Die Disulfid-Anionen ordnen sich dabei fast ringförmig um ein  $S^{2-}$ -Ion an. Die Verknüpfung zur Lanthanidpolyederschicht erfolgt dabei über sämtliche Schwefelanionen. Daraus resultieren nicht nur drei kristallographisch unterschiedliche Lanthanidkationen, sondern auch ein fünfbindiges Sulfidanion. Die  $MS_2$ -Struktur dagegen enthält in ihrer reinen Schwefelschicht ausschließlich Disulfid-Einheiten, welche fischgrätenartig angeordnet sind. Da die Verknüpfung zur Nachbarschicht aber ebenfalls über sämtliche Schwefelanionen stattfindet, ist erneut ein Teil der Schwefelatome fünfbindig. Hier existiert aber nur eine einzige kristallographische Lage des Metallkations.



## 4.1.2 Ternäre Lanthanid-Sulfide

### 4.1.2.1 Der Formeltyp $\text{CuMS}_2$

Von Verbindungen der Formel  $\text{CuMS}_2$  wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Modifikationen erhalten: Zum Einen bildet sich der sogenannte B-Typ in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$ , zum Anderen liegt der monokline A-Typ in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  vor.

#### **CuYS<sub>2</sub>:**

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe:  $\text{Pnma}$  (Nr. 62)

$Z = 4$

$a = 1345,3(1) \text{ pm}$

$b = 398,12(4) \text{ pm}$

$c = 629,08(6) \text{ pm}$

$V_m = 50,725 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CuYS}_2$  enthält als charakteristische Baueinheit *cis*-kantenverknüpfte  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder sowie oktaedrisch koordinierte  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen. Jene sind zu parallel  $[010]$  verlaufenden Ketten der Zusammensetzung  $\frac{1}{z}[[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}]$  verknüpft und im Kristallgitter nach Art einer dichtesten Stabpackung hexagonal gebündelt. Die Cu–S-Abstände variieren dabei sehr stark. Erwartungsgemäß sind die bezüglich der Tetraederverknüpfung terminalen Cu–S-Abstände ( $d(\text{Cu}–\text{S}2) = 229 \text{ pm}$ ) die kürzesten, während jene von  $\text{Cu}^+$  zu den  $\text{S}^{2-}$ -Anionen der verknüpfenden Kanten ( $d(\text{Cu}–\text{S}1), 2\times$ ) mit  $259 \text{ pm}$  am längsten ausfallen.

Im  $\frac{3}{z}[[\text{Y}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{3/3}]^-]$ -Teilgitter der  $\text{CuYS}_2$ -Struktur liegen zunächst zu Doppelketten parallel  $[010]$  ecken- und kantenverknüpfte  $[\text{YS}_6]^{9-}$ -Oktaeder vor, deren dreidimensionaler Zusammenhalt durch Verknüpfung der noch unbelasteten Oktaeder-ecken innerhalb der  $(010)$ -Ebene gewährleistet wird. Durch Auffüllung der Tetraederlücken mit den Kupferkationen in den Kanälen entlang  $[010]$  unter Ausbildung der  $\frac{1}{z}[[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}]$ -Teilstruktur erfolgt schließlich der Ladungsausgleich.

**CuMS<sub>2</sub> (M = Pr – Gd)**

Symmetrie: monoklin

Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

Z = 4

CuMS <sub>2</sub>	a/pm	b/pm	c/pm	β/pm	V <sub>m</sub> / cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
CuPrS <sub>2</sub>	655,72(6)	722,49(6)	686,81(6)	98,686(7)	48,424
CuNdS <sub>2</sub>	653,94(6)	719,67(6)	683,98(6)	98,452(7)	47,757
CuSmS <sub>2</sub>	647,05(6)	710,80(6)	678,12(6)	98,27(7)	46,465
CuGdS <sub>2</sub>	643,91(6)	704,00(6)	673,90(6)	98,31(7)	45,261

Die Lanthanidmetalle der im monoklinen A-Typ kristallisierenden Verbindungen CuMS<sub>2</sub> (M = La, Pr, Nd, Sm, Gd) bevorzugen im Unterschied zu CuYS<sub>2</sub> (CN(Y<sup>3+</sup>) = 6) als charakteristische Baueinheit eine Siebenerkoordination in Gestalt eines einfach überkappten trigonalen Prismas. Die Ursache dafür liegt im größeren Ionenradius dieser Lanthanide, welcher eine höhere Koordinationszahl begünstigt.

Die Kupferkationen sind ebenfalls tetraedrisch von Sulfidanionen koordiniert und bilden zunächst [Cu<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>-Doppel aus zwei kantenverknüpften [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Tetraedern aus, welche mittels Eckenverknüpfung parallel (100) zu gewellten Schichten verbunden sind. Diese Schichten werden durch die siebenfach koordinierten M<sup>3+</sup>-Kationen zum Raumgitter vernetzt.

### 4.1.2.2 Der Formeltyp $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$

Symmetrie: trigonal

Raumgruppe:  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$  (Nr. 164)

$Z = 1$

$\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$	a/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}_{1,45}\text{Tb}_{0,85}\text{S}_2$	389,4(3)	638,1(5)	50,469
$\text{Cu}_{1,45}\text{Dy}_{0,85}\text{S}_2$	392,38(3)	627,07(5)	50,359
$\text{Cu}_{1,45}\text{Ho}_{0,85}\text{S}_2$	390,12(2)	627,81(5)	49,839
$\text{Cu}_{1,45}\text{Er}_{0,85}\text{S}_2$	389,51(4)	627,14(6)	49,630
$\text{Cu}_{1,45}\text{Tm}_{0,85}\text{S}_2$	388,95(4)	625,65(7)	49,353
$\text{Cu}_{1,45}\text{Yb}_{0,85}\text{S}_2$	388,01(4)	620,73(6)	48,740
$\text{Cu}_{1,45}\text{Lu}_{0,85}\text{S}_2$	387,56(4)	619,45(7)	48,540

Der Aufbau des Kristallgitters der  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$ -Vertreter besteht aus  $\text{CdI}_2$ -analogen Schichten der Zusammensetzung  ${}^2_2[(\text{M}^{3+})(\text{S}^{2-})_{6/3}]^-$ , innerhalb derer die  $[\text{MS}_6]^{9-}$ -Oktaeder über sechs ihrer insgesamt zwölf Kanten miteinander verknüpft sind. Die Stapelung dieser anionischen Schichten erfolgt parallel (001). Ihr Zusammenhalt wird durch interstitielle  $\text{Cu}^+$ -Kationen in tetraedrischer Koordination mit  $\text{S}^{2-}$ -Anionen gewährleistet. Dabei bilden sich ebenfalls anionische Schichten der Zusammensetzung  ${}^2_2[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]^{2-}$  aus, die sich durch Kondensation der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder über drei *cis*-ständige Kanten ergeben.

Die  $\text{M}^{3+}$ -Kationen und die  $\text{Cu}^+$ -Kationen besetzen schichtweise alternierend Oktaeder- ( $\text{M}^{3+}$ ) und Tetraederlücken ( $\text{Cu}^+$ ). Da sowohl die Kupfer- als auch die Lanthanidmetallkationen jedoch zum Ladungsausgleich nur einen bestimmten Prozentsatz ( $\text{Cu}^+$ : 72,6%;  $\text{M}^{3+}$ : 85,1%) ihrer regulären Positionen einnehmen, kann die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{1,45}\text{M}_{0,85}\text{S}_2$  auch als doppelt-kationendefekte Variante des  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typs gemäß  $(\text{M}_{0,85}\square_{0,15})(\text{Cu}_{1,45}\square_{0,55})\text{S}_2$  bezeichnet werden.

### 4.1.3 Quaternäre Chalkogenide

#### 4.1.3.1 Der Formeltyp $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe: Cmc<sub>m</sub> (Nr. 63)

Z = 4

$\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$	a/pm	b/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CsCu}_3\text{Dy}_2\text{S}_5$	397,54(4)	1414,8(1)	1685,7(2)	142,74
$\text{CsCu}_3\text{Er}_2\text{S}_5$	394,82(3)	1410,9(1)	1667,2(2)	139,82

Bei Versuchen zur Synthese von  $\text{CuMS}_2$ -Vertretern konnten auch einige wenige dünne nadelförmige Kristalle isoliert werden, deren Zusammensetzung als  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  bestimmt wurde. Die  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$ -Struktur enthält nahezu oktaedrische  $[\text{MS}_6]^{9-}$ -Einheiten. Durch deren Verknüpfung über Ecken und Kanten entstehen parallel (010) Schichten der Zusammensetzung  ${}^2_3\{(\text{M}_2\text{S}_5)^4-\}$ , welche mittels Eckenverknüpfung längs [010] verbunden sind. Über Ecken- und Kantenverknüpfung der verzerrten  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder wird dieses gemäß  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$  längs [010] dreidimensional vernetzt, wobei sich unter Ecken- und Kantenverknüpfung der  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Tetraeder sich parallel (010) ebenfalls verknüpfte Schichten der Zusammensetzung  ${}^2_3\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  ergeben. Die Verknüpfung der jeweils parallel (010) verlaufenden Schichten  ${}^2_3\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  und  ${}^2_3\{(\text{M}_2\text{S}_5)^4-\}$  über sämtliche verfügbaren  $\text{S}^{2-}$ -Anionen liefert schließlich das dreidimensionale Netz  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$ . Innerhalb dieses  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$ -Gerüsts verlaufen längs [100] große Kanäle, in denen sich die hochkoordinierten  $\text{Cs}^+$ -Kationen befinden. Das um jedes Caesiumkation aufgebaute Koordinationspolyeder (CN = 8+1) besitzt die Gestalt eines (2+1)-fach überkappeten trigonalen Prismas.

### 4.1.3.2 Das Oxidsulfid CuPrOS

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: P4/nmm (Nr. 129)

$Z = 2$

$a = 394,19(4) \text{ pm}$

$c = 843,98(9) \text{ pm}$

$V_m = 39,487 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Struktur der Verbindung mit der Bruttoformel CuPrOS besteht aus zwei Arten von Schichten, einer anionischen der Zusammensetzung  ${}^2_2\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  und einer kationischen gemäß  ${}^2_2\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]^+\}$ , welche aus kondensierten  ${}^1_4\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_4]^{7-}$ - bzw.  ${}^1_4\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_4]^{10+}$ -Tetraedern bestehen. Beide Arten von Tetraeder sind über vier ihrer insgesamt sechs Kanten zu quadratischen Schichten mit identischer Topologie verknüpft, deren alternierende Stapelung parallel (001) erfolgt.

Das Praseodymkation betätigt dabei die Koordinationszahl von 4+4 in Form eines quadratischen Antiprismas. Der Aufbau dieser anionischen Teilstruktur  ${}^2_2\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  der zu Schichten verknüpften quadratischen Antiprismen ist *quasi*-isostrukturell mit dem elektroneutralen  ${}^3_3\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{F}^-)_{4/4}(\text{S}^{2-})_{5/5}]\}$  in A-PrFS (PbFCl-Typ). Daher kann die CuPrOS-Struktur auch als aufgefüllte PbFCl-Variante bezeichnet werden.

### 4.1.3.3 Das Oxidsulfid $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe: Pnma (Nr. 62)

$Z = 12$

$a = 1187,8(1) \text{ pm}$

$b = 408,61(3) \text{ pm}$

$c = 4684,6(3) \text{ pm}$

$V_m = 114,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Durch Oxidkontamination des als Edukt eingesetzten Lanthanmetalls entstand als seltenes Nebenprodukt bei der  $\text{CuLaS}_2$ -Synthese auch eine kupferhaltige quaternäre Phase der Zusammensetzung  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ . Die Kristallstruktur von  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  enthält außer tetraedrisch von Sulfidanionen koordinierten Kupferkationen auch Lanthankationen, welche sowohl von Sulfid- als auch von Oxidionen umgeben sind. Dabei liegen sowohl  $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Tetraeder als auch  $[\text{SLa}_5]^{13+}$ -Pyramiden und  $[\text{SLa}_6]^{16+}$ -Oktaeder bzw. -Prismen vor. Die  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$ -Struktur zeichnet sich durch kettenförmige Strukturelemente längs  $[010]$  aus. Die  $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Einheiten treten dabei über gemeinsame Ecken zu vier Einer-Dreifach-Ketten vom Typ  $\frac{1}{4}\{[\text{O}_3\text{La}_7]^{15+}\}$  zusammen, die  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -Einheiten bilden ebenfalls durch Eckenverknüpfung miteinander sowohl vier Einer-Einfach-Ketten mit der Formel  $\frac{1}{4}\{[\text{CuS}_3]^{5-}\}$  als auch zwei Einer-Vierfach-Ketten der Zusammensetzung  $\frac{1}{4}\{[\text{Cu}_4\text{S}_9]^{14-}\}$  mit  $\text{Cu}^+$ -Teilbesetzung pro Elementarzelle aus. Die Lanthankationen nehmen die Koordinationszahlen von sieben, acht und neun gegenüber den Chalkogenidanionen ein, wobei die Gestalt von ein-, zwei- und dreifach überkappten trigonalen Prismen bevorzugt ausgebildet wird.

#### 4.1.4 Das ternäre Polysulfid CsCuS<sub>6</sub>

Symmetrie: triklin

Raumgruppe:  $P\bar{1}$ (Nr. 2)

$Z = 4$

$a = 717,10(5) \text{ pm}$      $\alpha = 74,013(8)^\circ$

$b = 1067,53(9) \text{ pm}$      $\beta = 85,4396(8)^\circ$

$c = 1123,14(9) \text{ pm}$      $\gamma = 78,825(8)^\circ$

$V_m = 122,028 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Bei Versuchen zur Darstellung von CuYbS<sub>2</sub> im CsCl-Flux wurden neben Cu<sub>1,45</sub>Yb<sub>0,85</sub>S<sub>2</sub> auch Einkristalle einer Verbindung der Zusammensetzung CsCuS<sub>6</sub> erhalten. Kurze Reaktionszeiten von 5 Tagen begünstigen die Bildung dieses Polysulfids. Die Kristallstruktur enthält in [001]-Richtung kantenverknüpfte [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-Tetraeder, welche in Richtung [100] zu lockeren Bändern zusammentreten. Diese Tetraeder werden außerdem von einer S<sub>4</sub>-Einheit dermaßen miteinander verbunden, daß jede *cis*-ständige Ecke der kondensierten Kupfertetraeder alternierend über die Tetrasulfideinheit, welche in der Sessel-Konformation vorliegt, verbrückt ist. Die Zusammensetzung einer jeden Kette kann also mit  $\frac{1}{2}[\text{CuS}_{4/2}(\text{S}_4)]^7-$  beschrieben werden. Durch die Cs<sup>+</sup>-Kationen zwischen den Bändern wird die Ausbildung einer Schichtstruktur parallel (010) bewirkt und der Ladungsausgleich innerhalb des Raumgitters gewährleistet. Daraus ergibt sich eine selbst für Caesium sehr hohe Koordinationszahl von CN = 12+2.

## 4.2. Ausblick

Im Unterschied zu den Kupfer-Lanthanid-Sulfiden wurden die Strukturen einiger Silber-Lanthanid-Sulfide in den Systemen  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  sowie  $\text{AgMS}_2$  schon vor geraumer Zeit veröffentlicht. Meist wurden aber lediglich Röntgendaten aus pulverdiffraktometrischen Messungen angegeben. In der vorliegenden Abhandlung wurde in Fortsetzung von früheren Arbeiten, welche die Systeme  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  sowie  $\text{AgMS}_2$  beschreiben, die Reihe der ternären sowie quaternären Kupfer-Lanthanid-Sulfide erweitert. So konnte eine Vielzahl neuer, interessanter Verbindungen erhalten werden, welche sich durch eine hohe Beweglichkeit des  $\text{Cu}^+$ -Kations im Festkörper auszeichnen, wie Ionenleitfähigkeitsmessungen belegen. Des weiteren wären folglich die Verbindungen mit dem bisher noch nicht im System  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-M}'_2\text{S}$  ( $\text{M} = \text{Lanthanidmetall}$ ,  $\text{M}' = \text{Münzmetall}$ ) umgesetzten Gold von Bedeutung.

Im Vergleich zu  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cu}^+$  ist das  $\text{Au}^+$ -Ion im Sinne des *Pearson*-Prinzips ein sehr weiches Ion. Auch die Reaktivität des elementaren Goldes ist im Vergleich zu Silber oder gar Kupfer deutlich geringer, so daß die direkte Darstellung von goldhaltigen Selten-Erd-Sulfiden aus den Elementen in der Caesiumchloridschmelze stark erschwert ist.

Es liegen jedoch Berichte über Verbindungen des Goldes mit Schwefel und Chrom bzw. mit Germanium und Zinn sowie Alkalimetallen vor. Ein weiteres Interesse gilt natürlich auch dem Quecksilber, das nach dem *Pearson*-Prinzip als  $\text{Hg}^+$  ein noch viel »weicherer« Kation bildet als das Gold. Die geringe Reaktivität des Quecksilbers, verbunden mit dessen Vorliebe, eher kovalente Bindungen einzugehen, ist für den Einbau der Quecksilberkationen in ein ionisches Kristallgitter nicht förderlich.

Als Folge der hier vorliegenden Untersuchungen wurden weitere Münzmetall-Lanthanidmetall-Chalkogenide durch den Einsatz der schwereren Homologen Selen sowie Tellur an Stelle von Schwefel, dargestellt und charakterisiert. Dabei waren bei den quaternären Chalkogeniden vom Typ  $\text{AM}'_3\text{M}_2\text{X}_5$  ( $\text{A} = \text{Alkalimetall}$ ,  $\text{M}' = \text{Münzmetall}$ ,  $\text{M} = \text{Lanthanidmetall}$ ,  $\text{X} = \text{Chalkogenid}$ ) die Anzahl der Verbindungen recht groß, bei der die *Laue*-Symmetrie erhalten bleibt. Dies wurde aber nur für Verbindungen mit den großen Alkalimetallkationen, also  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  untersucht, dagegen liegen bislang keine Veröffentlichungen von ähnlichen Verbindungen



---

mit den kleineren Alkalimetallen, dem Natrium oder Lithium, vor. So könnte die Ähnlichkeit der Ionenradien von  $\text{Li}^+$  bzw.  $\text{Na}^+$  und dem  $\text{Cu}^+$ -Kation zu einem merklichen Austausch von Kupferkationen gegen Alkalimetallkationen innerhalb der Kristallstruktur führen. So kristallisiert beispielsweise sowohl  $\text{CuScS}_2$  als auch  $\text{AScS}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) in der  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur. Daher steht zu erwarten, daß Untersuchungen in dieser Richtung eine Fülle neuer kristalliner Verbindungen mit interessanten physikalischen Eigenschaften hervorbringen.

# V. SUMMARY AND FUTURISTIC VIEW

## 5.1. Summary

The following dissertation is a continuation of the experimental work done for the diploma thesis for one and *Guittard. Wiegers* whose research was mainly focussed on silver-containing phases in  $M_2S_3-Ag_2S$  ( $M = Sc, Y, La - Lu$ ) left the question open of whether fore any more structures from similar systems could be obtained. Containing along these lines one could also find out these systems reacted, if silver was substituted by the analogous copper. The crystal structures of  $NdS_{1.9}$ , synthesized during the diploma work by reaction of Lanthanide with  $HgS$  was fully analysed, as well as whole range of binary lanthanide sulfides from type  $MS_2$  and  $MS_{1.9}$ . Thus, a reliable method of synthesis for sulfides of the type  $MS_{1.9}$  ( $M = La - Gd$ ) with satisfactory yields could be developed. While trying to synthesize  $CuMS_2$  and  $Cu_{1.45}M_{0.85}S_2$  interesting by-products such as  $CuPrOS$ ,  $CsCu_3Er_2S_5$  and  $CuLa_3OS_4$  were obtained and could be characterized by using x-ray methods. The weakly charged copper ion, as in comparison to the relative small but highly charged  $M^{3+}$  ions is considered as "soft" as per *Pearson*-concept. This also explains why the  $Cu^+$  cation prefers sulfur coordination, which is specially obvious in the compounds  $CuPrOS$  and  $CuLa_3OS_4$ , as the oxygen being bond to the lanthanide cation. Therefore, in all the copper-containing phases described here, the  $Cu^+$  cation is present as a copper-centered tetrahedra whith sulfide anions as ligands.

Thereby copper sometimes assumes a partially occupied position in the crystal lattice and its anisotropic temperature factors are very high. This means, that the copper cation possesses a high potential mobility in the crystal lattice giving these compounds a marked ionconductivity. Attempts to synthesize copper-phases of the type  $CuMS_2$  opened new preparatory paths: Instead of reaching the sesquisulfide with  $Ag_2S$  or  $Cu_2S$  in alkalimetalsulfide flux all the compounds described in this work could be synthesized directly from the elements using Caesiumchloride as flux. The reactions took place at lower temperature than those described in literature, the reaction time was longer. These methods could also be used for compounds of the type  $Cu_{2-x}Er_{(2+x)/3}S_2$ . Therefore, crystals of the formula  $M_{0.85}Cu_{1.45}S_2$  ( $M = Dy - Lu$ ) were synthesized likewise and their structures determined by x-rays. Using

oxygen contaminated lanthanide metals as educts, by-product of the composition CuPrOS and  $\text{CuLa}_3\text{OS}_4$  could be obtained in small quantities. When  $\text{Cu}_2\text{O}$  was used as educt instead of pure copper, CuPrOS could be synthesized in good yield. With this, the silver-containing phase AgLaOS in the system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$  was extended to the copper-containing phases in the system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ .

### 5.1.1 Binary Lanthanide Sulfide

#### 5.1.1.1 The formula type $\text{MS}_2$

Symmetry: orthorhombic,

Space group: Pnma (No. 62)

Z = 8

$\text{MS}_2$	a/pm	b/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
LaS <sub>2</sub>	813.98(5)	1637.85(9)	414.36(3)	41.583
CeS <sub>2</sub>	806.76(5)	1621.64(9)	409.50(3)	40.328
PrS <sub>2</sub>	804.38(5)	1616.06(9)	407.34(3)	39.859

#### 5.1.1.2 The formula type $\text{MS}_{1.9}$ ( $\equiv \text{M}_{10}\text{S}_{19}$ )

Symmetry: tetragonal,

Space group:  $\text{P4}_2/\text{n}$  (No. 86)

Z = 20

$\text{MS}_{1.9}$	a/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
LaS <sub>1.9</sub>	914.11(4)	1633.02(8)	41.087
CeS <sub>1.9</sub>	899.81(5)	1616.39(9)	39.406
PrS <sub>1.9</sub>	894.16(5)	1607.83(9)	38.707
NdS <sub>1.9</sub>	890.75(4)	1606.15(8)	38.372
SmS <sub>1.9</sub>	881.8(1)	1592.8(1)	37.292
GdS <sub>1.9</sub>	874.4(1)	1590.9(1)	36.625

---

Disulfide of the type  $MS_2$  is formed as a by-product by reacting copper, lanthanide-metal and sulfur, where a slight excess of sulfur together with lower reaction temperature ( $700^\circ\text{C}$ ) benefits the building of  $MS_2$ -phases. Compounds of the type  $MS_{1,9}$  ( $\equiv M_{1,9}S_{1,9}$ ) on the other hand are obtained in good quantities by the reaction of HgS with Lanthanide metal and sulfur, and even here the lower temperature ( $700^\circ\text{C}$ ) are more of an advantage. Comparing both the structures, their large similarities become obvious: Both build cationic double layers from  $[MS_n]$ -polyhedra ( $n = 7-9$ ), which are ordered alternately pure sulfide anion layers. In the ordering of these sulfide layers, however, the two structures differ:  $MS_{1,9}$  representatives contain  $S^{2-}$  as well as disulfide units ( $S_2^{2-}$ ) in these sulfide layers. The disulfide anions are thereby ordered almost in a ring form around the  $S^{2-}$  ion. The link to the polyhedra layer takes place via all the sulfur anions. Not only do three crystallographically different Lanthanide cations result from this but also a five-binding sulfide anion. Contrary to this the  $MS_2$  structure contains in its pure sulfur layer fish-bone like ordered disulfide units only since the linking to the neighbouring layer takes place like-wise via all the sulfur anions, a part of the sulfur anions are again five-binding. However, only a single crystallographic position of the metal cation exists here.

## 5.1.2 Ternary Lanthanide Sulfides

### 5.1.2.1 The formula type $\text{CuMS}_2$

Two different modifications of the type  $\text{CuMS}_2$  are presented in the following work: The so-called B-type exists in the space group Pnma and the monoclinic A-type in the space group  $\text{P2}_1/\text{c}$ .

#### **CuYS<sub>2</sub>:**

Symmetry: orthorhombic

Space group: Pnma (No. 62)

$Z = 4$

$a = 1345.3(1) \text{ pm}$

$b = 398.12(4) \text{ pm}$

$c = 629.08(6) \text{ pm}$

$V_m = 50.725 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CuYS}_2$  contains *cis*-edge-linked  $[\text{CuS}_4]^{7-}$ -tetrahedra as well as octahedric coordinated  $\text{Y}^{3+}$  ions as characteristic building units. Those are linked to parallel [010] running chains of the composition  $\frac{1}{2}\{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$  and are bundled hexagonally as a closest rodpacking in the crystal lattice. The Cu-S distances vary strongly. As expected, the Cu-S distances ( $d(\text{Cu-S}) = 229 \text{ pm}$ ) with respect to the tetrahedra linking terminals are the shortest, whereas those of  $\text{Cu}^+$  cations to the  $\text{S}^{2-}$  anions of the linking edges ( $d(\text{Cu-S}1)$ ,  $2\times$ ) with  $259 \text{ pm}$  are the longest. In the  $\frac{3}{2}\{[\text{Y}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{3/3}]\}$  partial lattice of the  $\text{CuYS}_2$  structure, double chains parallel [010] corner and edge linked  $[\text{YS}_6]^{9-}$  octahedra are initially present, whose three-dimensional unity is ensured by the linkage of the still unoccupied octahedra corners within the (010) level. Filling up the tetrahedral spaces with copper cations in the channels along [010] building  $\frac{1}{2}\{[\text{Cu}(\text{S}1)_{3/3}(\text{S}2)_{1/1}]^{3-}\}$  partial structure, charge equilibrium follows.

**CuMS<sub>2</sub> (M = Pr–Gd)**

Symmetry: monoclinic

Space group: P2<sub>1</sub>/c (No. 14)

Z = 4

CuMS <sub>2</sub>	a/pm	b/pm	c/pm	β/pm	V <sub>m</sub> / cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
CuPrS <sub>2</sub>	655.72(6)	722.49(6)	686.81(6)	98.686(7)	48.424
CuNdS <sub>2</sub>	653.94(6)	719.67(6)	683.98(6)	98.452(7)	47.757
CuSmS <sub>2</sub>	647.05(6)	710.80(6)	678.12(6)	98.27(7)	46.465
CuGdS <sub>2</sub>	643.91(6)	704.00(6)	673.90(6)	98.31(7)	45.261

In contrast to CuYS<sub>2</sub> (CN(Y<sup>3+</sup>) = 6) the lanthanide metals of compounds crystallizing in the monoclinic A-Type CuMS<sub>2</sub> (M = La, Pr, Nd, Sm, Gd) prefer a seven oriented coordination in the form of a single overcapped trigonal prism as its characteristic building unit. This is caused by the larger ion-radius of these lanthanides, which have higher coordination numbers. The copper cation are, likewise, tetrahedrally coordinated by sulfurions and at first build a [Cu<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>-double from two edge-linked [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup>-tetrahedra which are bound to conjugated layers via corner-linking. The sevenfold coordinated M<sup>3+</sup> cations linked layers to the lattice.

### 5.1.2.2 Formula type $\text{Cu}_{1.45}\text{M}_{0.85}\text{S}_2$

Symmetry: trigonal

Space group:  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ (No. 164)

$Z = 1$

$\text{Cu}_{1.45}\text{M}_{0.85}\text{S}_2$	a/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}_{1.45}\text{Tb}_{0.85}\text{S}_2$	389.4(3)	638.1(5)	50.469
$\text{Cu}_{1.45}\text{Dy}_{0.85}\text{S}_2$	392.38(3)	627.07(5)	50.359
$\text{Cu}_{1.45}\text{Ho}_{0.85}\text{S}_2$	390.12(2)	627.81(5)	49.839
$\text{Cu}_{1.45}\text{Er}_{0.85}\text{S}_2$	389.51(4)	627.14(6)	49.630
$\text{Cu}_{1.45}\text{Tm}_{0.85}\text{S}_2$	388.95(4)	625.65(7)	49.35
$\text{Cu}_{1.45}\text{Yb}_{0.85}\text{S}_2$	388.01(4)	620.73(6)	48.74
$\text{Cu}_{1.45}\text{Lu}_{0.85}\text{S}_2$	387.56(4)	619.45(7)	48.54

The crystal lattice of the  $\text{Cu}_{1.45}\text{M}_{0.85}\text{S}_2$  representatives are built up of  $\text{CdI}_2$ -analogous layers of the composition  ${}^2\{[(\text{M}^{3+})(\text{S}^{2-})_{6/3}]^-\}$  within which the  $[\text{MS}_6]^{9-}$  octahedra are linked to each other by six of their twelve edges. The anionic layers are piled parallel (001). Their connection is guaranteed by the interstitial  $\text{Cu}^+$  cations in tetrahedral coordination with  $\text{S}^{2-}$  anions. Thereby anionic layers of the composition  ${}^2\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}_2$  are built likewise, resulting from the condensation of the  $[\text{CuS}_4]^{7-}$  tetrahedra via three *cis*-shared edges. The  $\text{M}^{3+}$  cations and the  $\text{Cu}^+$  cations possess layerwise, alternate octahedra ( $\text{M}^{3+}$ ) and tetrahedra ( $\text{Cu}^+$ ) spaces. Since the copper as well as the lanthanide metal cations need only a definitive percentage ( $\text{Cu}^+$ : 72,6%;  $\text{M}^{3+}$ : 85,1%) of their regular positions for charge equilibrium, the crystal structure of  $\text{Cu}_{1.45}\text{M}_{0.85}\text{S}_2$  can also be described as double cation defect variant of the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  type according to  $(\text{M}_{0.85}\square_{0.15})(\text{Cu}_{1.45}\square_{0.55})\text{S}_2$ .

### 5.1.3 Quaternary Chalkogenides

#### 5.1.3.1 Formula type $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$

Symmetry: orthorhombic

Space group: Cmcm (No. 63)

$Z = 4$

$\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$	a/pm	b/pm	c/pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CsCu}_3\text{Dy}_2\text{S}_5$	397.54(4)	1414.8(1)	1685.7(2)	142.74
$\text{CsCu}_3\text{Er}_2\text{S}_5$	394.82(3)	1410.9(1)	1667.2(2)	139.82

While synthesizing  $\text{CuMS}_2$  compounds, a few thin needles shaped crystals were also isolated, whose composition was determined as  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$ . The  $\text{CsCu}_3\text{M}_2\text{S}_5$  structure contains almost only octahedral  $[\text{MS}_6]^{9-}$  units. By corner and edge linkage, parallel (010) layers of the composition  ${}^2_2\{(\text{M}_2\text{S}_5)^{4-}\}$  result, which are corner linked parallel [010]. By corner and edge linking of the distorted  $[\text{CuS}_4]^{7-}$  tetrahedra, these are cross-connected three-dimensionally according to  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$  along [010], whereby linked layers of the composition  ${}^2_2\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  also result via corner and edge linkage of the  $[\text{CuS}_4]^{7-}$  tetrahedra, parallel (010). The linkage of the layers  ${}^2_2\{(\text{Cu}_3\text{S}_5)^{7-}\}$  and  ${}^2_2\{(\text{M}_2\text{S}_5)^{4-}\}$  via all the available  $\text{S}^{2-}$  anions, finally gives the three dimensional network  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$ . Within the  ${}^3_3\{(\text{Cu}_3\text{M}_2\text{S}_5)^{-}\}$  framework, big channels run along [100], where the highly coordinated  $\text{Cs}^+$  cations are present. The coordination polyhedra (CN= 8+1) built around each Caesium cation has a (2+1) twofold overcapped trigonal prism.

#### 5.1.3.2 The Oxid sulfide $\text{CuPrOS}$

Symmetry: tetragonal

Space group: P4/nmm (No. 129)

$Z = 2$

$a = 394.19(4)$  pm

$c = 843.98(9)$  pm

$V_m = 39.487 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$



The structure of the compound with the formula CuPrOS is made up of two kinds of layers, an anionic one of the composition  $\frac{2}{z}\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  and a cationic one as in  $\frac{2}{z}\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_{4/4}]^+\}$  which are made up from condensed  $\frac{1}{z}\{[(\text{Cu}^+)(\text{S}^{2-})_4]^{7-}$  and  $\frac{1}{z}\{[(\text{O}^{2-})(\text{Pr}^{3+})_4]^{10+}$  tetrahedra respectively. Both kinds of tetrahedron are linked via their four of their six edges to quadratic layers with identical topology, whose alternate piling takes place parallel (001). The Praseodym cation takes on a coordination number of 4+4 in the form of a quadratic antiprism. The building up of these anionic partial structure  $\frac{2}{z}\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{O}^{2-})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{4/4}]^-\}$  to layer linked quadratic antiprisms is *quasi*-isostructural with the electroneutral  $\frac{3}{z}\{[(\text{Pr}^{3+})(\text{F})_{4/4}(\text{S}^{2-})_{5/5}]\}$  in A-PrFS. Therefore, the CuPrOS structure can also be described as a filled PbFCl variant.

### 5.1.3.3 The Oxidulfide CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>

Symmetry: orthorhombic

Space group: Pnma (No. 62)

Z = 12

a = 1187.8(1) pm

b = 408.61(2) pm

c = 4684.7(2) pm

V<sub>m</sub> = 114.10 cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>

During the synthesis of CuLaS<sub>2</sub>, a copper-containing quaternary phase of the composition CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub> was also obtained as a rare by-product through oxide contamination of the Lanthanide metal used as an educt. Besides tetrahedrally sulfide ion coordinated copper cations, the crystal structure of CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub> also contains Lanthanide cations, surrounded by both sulfur and oxygen. Thereby [OLa<sub>4</sub>]<sup>10+</sup> tetrahedra as well as [SLa<sub>5</sub>]<sup>13+</sup> pyramids and [SLa<sub>6</sub>]<sup>16+</sup> octahedra and prisms are present. The CuLa<sub>3</sub>OS<sub>4</sub> structure contains chain shaped structure elements along [010]. The [OLa<sub>4</sub>]<sup>10+</sup> units join via common corners to four single-triple-chains of the type  $\frac{1}{z}\{[\text{O}_3\text{La}_7]^{15+}\}$ , the [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup> units likewise build, via corner linking with each other, four single-single chains having the formula  $\frac{1}{z}\{[\text{CuS}_3]^{5-}\}$  as well as two single-quadruple chains of the composition  $\frac{1}{z}\{[\text{Cu}_4\text{S}_9]^{14+}\}$  with the Cu<sup>+</sup> partial occupation per elementary cell. The Lanthanide cation assume coordination numbers of seven,

eight and nine with respect to the chalcogenide anions, whereby single, twofold and threefold overcapped trigonal prism is preferably built.

#### 5.1.4 The ternary Polysulfide CsCuS<sub>6</sub>

Symmetry: triclinic

Space group:  $P\bar{1}$ (No. 2)

$Z = 4$

$a = 717.10(5) \text{ pm}$      $\alpha = 74.013(8)^\circ$

$b = 1067.53(9) \text{ pm}$      $\beta = 85.4396(8)^\circ$

$c = 1123.14(9) \text{ pm}$      $\gamma = 78.825(8)^\circ$

$V_m = 122.028 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

During attempts to synthesize CuYbS<sub>2</sub> in CsCl-Flux, single crystals of the compound having composition CsCuS<sub>6</sub> was also obtained besides Cu<sub>1.45</sub>Yb<sub>0.85</sub>S<sub>2</sub>. Short reaction times of 5 days favoured the production of this polysulfide. The crystal structure contains edge-sharing [CuS<sub>4</sub>]<sup>7-</sup> tetrahedra in the [001] direction, which join to close bands towards [001]. Additionally these tetrahedra are connected to each other by a S<sub>4</sub> unit such, that each *cis*-shared corner of the condensed copper tetrahedra is bridged alternately via the tetrasulfide unit present in the chair conformation. The composition of each chain can be described as  ${}^1_2[[(\text{CuS}_{4/2}(\text{S}_4))]^-]$ . The Cs<sup>+</sup> cations between the bands cause the building of a layered structure parallel (010) and takes care of the charge equilibrium within the space lattices. A very high coordination number of CN= 12+2 even for the Caesium cation results from this.

## 5.2. Futuristic view

The difference to the copper-lanthanide-sulfide has already been open to the public, about the structure of silver-lanthanide-sulfide within the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  and with  $\text{AgMS}_2$ .

Mostly but slowly given data was shown through powder diffractometric measurements.

The presented acts are to be as an advance in the earlier works, which describe the systems of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  as the  $\text{AgMS}_2$ ; and enhances the range of ternary as with quaternary copper-lanthanide-sulfides. So we could prove the new and interesting compounds which we have attained; which surely compliments the highly oriented  $\text{Cu}^+$  cation in its abilities, exactly like the measured ionic conductivity.

This is why, the following connections were not in the system  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-M}'_2\text{S}$  ( $\text{M}$  = lanthanide metal,  $\text{M}'$  = coin metal) and why gold was not in a valueable position. In comparison to  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$  is in the attitude of *Pearson*-principles a weak ion. Evenmore, is the reactivity much lesser than in the element of gold in comparison to silver or copper; so that the direct production more difficult with gold contained rare-earth-sulfides, which is from the element of molten caesium-chloride.

Reports about compounds of gold with sulfur and chrome, and more, with germanium and pewter and even with alkali metals are available. A further interest is likewise by mercury, being seen by *Pearson*-principles as  $\text{Hg}^+$  and also as a weaker cationic as of gold. The lesser reactivity of mercury and his preferences in covalent bondings, do not support the intergration of mercury cation in a ionic lattice.

Through further research were the coin metal like lanthanide metal-chalkogenide through a heavy homologues selen and tellur in place of sulfur synthesized and characterised.

Therefore, within the quaternary chalkogenides from type  $\text{AM}_3\text{M}_2\text{X}_5$  ( $\text{A}$  = alkali metal,  $\text{M}'$  = coin metal,  $\text{M}$  = lanthanide metal,  $\text{X}$  = chalkogenide) that the count of compounds was very large and that the *Laue*-symmetrics remained. This was mainly researched for compounds with a larger alkali metal cations, like  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{K}^+$ ; however, up to now, there is no information for the public for the smaller alkali metals, about natrium or lithium.

This leads us to the similarities of ions radius from  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and the  $\text{Cu}^+$  cations, which leads us to respectfully utilise the copper cation instead of alkali-metal cations with the crystal structure. So the criytalised examples as  $\text{CuScS}_2$  and also  $\text{AScS}_2$  ( $\text{A}$  =  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ) are in there  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -structure. Thereby, we strongly await, that research in the direction of a new form from crystal compounds should be brought forth showing the interesting physical capabilities.

# VI. L I T E R A T U R

- [1] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1** (1948) 263.
- [2] W. Nueiwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 469.
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **2** (1949) 60.
- [4] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **47 B** (1992) 1614.
- [5] R. E. Marsh, F. H. Herbststein, *Acta Cryst.* **B 39** (1983) 280.
- [6] Th. Schleid, Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1993.
- [7] H. Rickert, *Angew. Chemie* **38** (1978) 90.
- [8] A. van der Lee, R. van der Belt, G. A. Wiegers, *J. Alloys Compds.* **178** (1992) 57.
- [9] J. Carpenter, S.-J.-Hwu, *J. Solid State Chem.* **97** (1992) 332.
- [10] F. H. Vollebregt, D. J. Ijdo, *Acta Cryst.* **B 38** (1982) 2442.
- [11] P. Lemoine, A. Tomas, T. Vovan, M. Guittard, *Acta Cryst.* **C 46** (1990) 365.
- [12] A. Tomas, V. Tien, M. Guittard, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* **20** (1985) 1027.
- [13] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Cryst.* **B 37** (1981) 1337.
- [14] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Cryst.* **B 37** (1981) 1901.
- [15] E. A. Axtell, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.* **4** (12) (1998) 2435.
- [16] H. Fukuoka, S. Shakashita, S. Yamanaka, *J. of Solid State Chem.* **148** (1999) 487.
- [17] S. Löken, W. Tremel, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **624** (1998) 1588.
- [18] W. Rüdorff, H. G. Schwarz, M. Walter, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **269** (1952) 141.
- [19] M. Julien-Pouzol, A. Mazurier, M. Guittard, *C. R. Sc. Paris Serie Ct.* **271** (1970) 1317.
- [20] R. Schmid, H. Hahn, *Z. Allgem. Anorg. Chemie* **373** (1970) 168.
- [21] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chemie* **628** (2002) 2169 .
- [22] A. Knizhnik, A. N. Men, *J. of Phys. Chem. sol.* **62 Is. 3** (2001) 513.
- [23] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **Suppl. 16** (1999) 33.
- [24] H. Oesterreicher, *J. Alloys Compounds* **319** (2001) 131.
- [25] L. Sochow, A. Ando, *J. of Solid State Chem.* **2** (1970) 156.
- [26] B. Bandyopadhyay, A. Poddar, *J. Alloys Comp.* **326** 1-2 (2001) 137.
- [27] O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl, O. Bodak, H. Noel, *J. Alloys Comp.* **210** (1994) 153.

- 
- [28] L. D. Olekseyuk, H. Y. Davidiyuk, O. V. Parasyuk S. V. Voronyuk, V. O. Halka, V. A. Oksyuta, *J. Alloys Comp.* **309** (2000) 39.
- [29] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **88** (1965) 575 .
- [30] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chemie* **625** (1999) 153.
- [31] R. Ballestracci, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **88** (1965) 207.
- [32] P. Lauxmann, Diplomarbeit, 1998.
- [33] R. G. Pearson, Chemical Hardness, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim 1997.
- [34] Th. Schleid, F. Lissner, *J. of the Less-Common-Metals* **175** (1991) 309.
- [35] P. Basancon, P. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle *Mat. Res. Bull.* **4** (1969) 227.
- [36] J. Dugue, D. Carré, M. Guittard, *Acta Cryst.* **B 34** (1978) 403.
- [37] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1** (1967) 1948.
- [38] H. T. Evans jr., *Z. Kristallographie* **149** (1979) 299.
- [39] N. V. Belov, V. P. Butuzov, *Dokladi Akademii Nauk SSR* **54** (1946) 717.
- [40] A. Janosi, *Acta Cryst.* **17** (1964) 311.
- [41] T. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1415.
- [42] H. T. Evans, *Science* **203** (1979) 356.
- [43] H. T. Evans jr., *Nature* **232** (1971) 69.
- [44] H. T. Evans jr., *The American Mineralogist* **43** (1958) 228.
- [45] S. Kashida, K. Yamamoto, *J. of Physics, cond. matter* (1991) 6559.
- [46] I. Oftedal, *Z. Kristallographie* **83** (1932) 9.
- [47] K. Koto, N. Morimoto, *Acta Cryst.* **B 26** (1970) 915.
- [48] Y. Takeuchi, Y. Kudoh, G. Sato, *Z. Kristallographie* **173** (1985) 119.
- [49] H. T. Evans jr., J. A. Konnert, *The American Mineralogist* **61** (1976) 996.
- [50] H. Fjellvag, F. Gronwold, S. Stolen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer, A. Simon, *Z. Kristallographie* **184** (1988) 111.
- [51] H. E. King, C. T. Prewitt, *The American Mineralogist* (1979) 1265.
- [52] K. Koto, N. Morimoto, *Acta Cryst.* **B 24** (1968) 38.
- [53] J. L. C. Daams, P. Villars, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, *J. Alloys and Compounds* **201** (1958) 11.
- [54] F. H. A. Vollebregt, C. M. Plug, M. Bakker, *J. of Solid State Chem.* **42** (1982) 11.
- [55] M. Melchinger, technische Illustration.
- [56] E. R. Wölfel, Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Vieweg-Verlag, (1987).

- 
- [57] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Teubner-Verlag, (1996).
- [58] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, (1993).
- [59] STOE & CIE GmbH, STOE Visual X<sup>pow</sup>, Darmstadt, (1995).
- [60] STOE & CIE GmbH, X-STEP, Darmstadt, (1997).
- [61] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, (1996).
- [62] G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Göttingen, (1993).
- [63] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Göttingen, (1997).
- [64] STOE & CIE GmbH, X-RED, Darmstadt, (1996).
- [65] STOE & CIE GmbH, X-SHAPE, Crystal optimisation program for numerical absorption correction, based on the program »HABITUS« by W. Herrendorf, Gießen, (1995).
- [66] K. Brandenburg, Diamond 2.0, Copyright © Crystal Impact, (1996-2000).
- [67] R. Hübenal, R. Hoppe, MAPLE 4.0, Gießen, (1995).
- [68] Th. Schleid, F. Lissner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **615** (1992) 19.
- [69] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **626** (2000) 2253.
- [70] P. Lemoine, D. Carre, M. Guittard, *Acta Cryst.* **C 42** (1986) 390.
- [71] J. P. Dismukes, R. T. Smith, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 913.
- [72] G. G. Guseinov, A. S. Amirov, I. R. Amiraslanov, K. S. Mamedov, *Doklady Akademii Nauk Azerbaidzhanskoi SSR* 40, Issue **10** (1984) 62.
- [73] E. I. Glayskevskii, P. I. Kripjakevic, O. I. Bodak, *Ukr. Fiz. Zh.* (russ, Ed.) **12** (1967) 447.
- [74] C. Raymond, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 5634.
- [75] J. P. Dismukes, J. G. White, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1220.
- [76] M. Tromme, *C. R. Acad. Sci.* **C 273** (1971) 849.
- [77] C. M. Plug, A. Prodan, *Acta Cryst.* **A 34** (1978) 250.
- [78] M. van Dijk, C. M. Plug, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 103.
- [79] S. Goldsztaub, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **58** (1935) 6.
- [80] H. Bärnighausen, *Acta Cryst.* **25** (1969) 1104.
- [81] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [82] M. O. Keefe, B. G. Hyde, *Phil. Mag.* **B3** (1976) 219.
- [83] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* 2000, Suppl., vorgestellt auf der 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) Aachen, 13.-16. März 2000
- [84] T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger, *Acta Cryst.* **B38** (1982) 2872.

- 
- [85] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **625** (1999) 131.
- [86] P. Lauxmann, I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* Vol. **630** Is. 10 (2004) 1408.
- [87] Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* **602** (1991) 39.
- [88] W. Bronger, B. Lenders, J. Huster, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **623** (1997) 1357.
- [89] M. Guymont, A. Tomas, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, *Phys. Stat. Sol. A* **121** (1990) 21.
- [90] M. Onada, X.-A. Chen, A. Sato, H. Wada, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 332.
- [91] P. Stoll, P. Dürichen, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **624** (1998) 1807.
- [92] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 317.
- [93] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **158** (2001) 299 .
- [94] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 1.
- [95] S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* Vol. **630** (2004) 706.
- [96] S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* Vol. **630** (2004) Is. 11, 1761.
- [97] Q. H. Fu, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **155** (2000) 366.
- [98] L. N. Eatough, A. W. Webb, H. T. Hall, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2069.
- [99] A. M. Bayström, *Acta chem. Scand.* **3** (1949) 163.
- [100] C. Fong, B. J. Kennedy, M. M. Elcombe, *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 941.
- [101] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 52; **82** (1970) 7; **92** (1980) 106; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **5** (1966) 95; **9** (1970) 25; *Z. Naturforsch.* **50 A** (1995) 555; *Adv. Fluorine Chem.* **6** (1970) 387; *Izvj. Jugosl. Centr. Krist. [Zagreb]* **8** (1973) 21.
- [102] Cryst. Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (Eds.) Amsterdam 1975.
- [103] F. Lissner, Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30** (1993) 829.
- [104] M. Palazzi, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C* **292** (1981) 7899.
- [105] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* **619** (1993) 1771.
- [106] P. Lauxmann, S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* **628** (2002) 2403.
- [107] T. Murugesan, J. Gopalakrishnan, *Ind. J. Chem.* **22 A** (1983) 469.
- [108] P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* **627** (2001) 9.

- 
- [109] H. Zeng, J. Mao, J. Chen, Z. Dong, G. Guo, J. Huang, *J. of Alloys and Comp.* **1** (2001).
- [110] T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* Vol. **628** Is. 12 (2002) 2809.
- [111] R. Reisfeld, *J. of Alloys and Comp.* **341** (2002) 56.
- [112] M. Gruppe, W. Urland, *J. of the less-common metals* **170** (1991) 271.
- [113] C.M. Fang, A. Meetsma, G.A. Wiegers, *J. of Alloys and Comp.* **218** (1995) 224.
- [114] A. Tomas, J. Rigoult, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Cryst.* **B 36** (1980) 1987.
- [115] A. Tomas, L. Brossard, M. Guittard, *J. of Solid State Chem.* **34** (1980) 11.
- [116] K. L. Lewis, J. A. Savage, K. J. Marsh, A. P. C. Jones, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **21** (1983) 400; **79** (1986) 683.
- [117] G. Meyer, Th. Schleid, H. Schmidt, *Z. Allgem. Anorg. Chem.* **38** (1992) 103.
- [118] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Ann. Chim. [Paris]* **7** (1972) 253.
- [119] R. Ibañez, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagenmüller, *J. of Solid State Chem.* **53** (1984) 406.
- [120] A. Mazurier, S. Jaulmes, M. Guittard, *Acta Cryst.* **B 36** (1980) 1990.
- [121] B. A. Kolesov, J. G. Vasilyeva, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 775.
- [122] R. Tamazyan, H. Arnold, V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasileva, *Z. Kristallogr.* **215** (2000) 346.
- [123] W. Bronger, A. Kyas, P. Müller, *J. of Solid State Chem.* **70** (1984) 262.



Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Dezember 1998 bis Dezember 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt. Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

### **Danksagung**

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, danke ich hiermit ganz herzlich.

Mein ganz besonderer Dank gilt hierbei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für sein stetes Vertrauen in meine Arbeit, trotz der vielen auf den ersten Blick kurios anmutenden Ergebnisse und der unkonventionellen Vorgehensweisen, Herrn Prof. Dr. Paul Keller für die Übernahme des Korreferats sowie Herrn Prof. Dr. Gerd Becker für seine Hilfsbereitschaft bezüglich der Doktorprüfung, Herrn Dr. Falk Lissner für seine nie ermüdende Ausdauer bei den Messungen meiner Verbindungen, selbst bei einigen extrem unschönen Kristallen, Herrn Dr. Helge Müller-Bunz für seine extrem gute Einführung in die Materie der Strukturlösung, meinem Ehemann Herrn Michael Melchinger für seine Unterstützung beim Layout sowie beim Druck dieser Dissertation.

Des weiteren möchte ich Herrn Bradford Macy für die gewährte Hilfe bei der englischen Übersetzung danken.

Mein Dank gilt ebenfalls meinem Freundeskreis und besonders Herrn Dr. Armin Buchthal. Sie alle haben mir den nötigen privaten Rückhalt gegeben.

# LEBENS LAUF

Dipl.-Chem. Petra Lauxmann-Melchinger

## **Anschrift**

Bahnhofstraße 27  
55270 Ober-Olm

## **Persönliche Daten**

Geboren am 7. 1. 1966 in Stuttgart  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet

## **Ausbildung**

1972-1976 Grundschule, Pestalozzischule Stuttgart-Rohr  
1976-1985 Hegel-Gymnasium Stuttgart-Rohr  
1985 mit Abitur (allgemeiner Hochschulreife) abgeschlossen  
1986-1998 Studium der Chemie an der Universität Stuttgart  
ws 1997/98 Diplomprüfung  
1998 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie  
bei Prof. Dr. Thomas Schleid.  
Thema: Versuche zur Synthese ternärer  
Selten-Erd-Metall-Sulfide  
September 1998 Beginn der Promotionsarbeit am Institut für  
Anorganische Chemie

## **Sonstige Tätigkeiten**

1987-1991 Mitarbeit am Fraunhofer-Institut Stuttgart  
als wissenschaftliche Hilfskraft  
1998-2002 Mitarbeit am Institut für Anorganische Chemie Stuttgart  
als wissenschaftliche Hilfskraft

## **Hobbies/Ehrenamt**

1996-2002 Leiterin der Sparte Iaido in der  
Sportvereinigung Feuerbach e.V.