

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq |\delta| \leq 1$ )<sup>[1]</sup> unter anderem auf die Wertigkeit der Kupferionen, die die Oxidationsstufe +II übersteigt, und deren unterschiedliche Koordination durch Sauerstoff, zum einen annähernd quadratisch-pyramidal und zum anderen fast quadratisch-planar (für  $\delta = 0$ ) oder linear (für  $\delta = 1$ ), zurückzuführen. Wird in diesen Seltenerdmetall-Kupfer-Oxiden Sauerstoff durch andere Chalkogene wie Schwefel ersetzt, so dürften sich die Eigenschaften dieser Materialien ändern. Daher sollen Untersuchungen im System Seltenerdmetall/Kupfer/Schwefel über neue ternäre und quaternäre Seltenerdmetall-Kupfer-Chalkogenide Aufschluss geben. Es sind vor allem jene Substanzen von Interesse, in denen ungewöhnliche Oxidationsstufen und Koordinationsverhältnisse auftreten. Erfahrungsgemäß werden jedoch häufig Verbindungen mit „normalen“ Koordinationsverhältnissen und ungewöhnlichen Oxidationsstufen beobachtet, wie die Beispiele  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ,  $\text{BaCu}_{5.65}\text{S}_{4.5}$ <sup>[2]</sup> und  $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ <sup>[3]</sup> belegen, in denen Kupfer Oxidationsstufen mit nichtganzzähligen Werten zwischen +1 und +2 zukommen. Üblicherweise bevorzugen  $\text{Cu}^+$ -Ionen gegenüber Schwefel (in Form von  $\text{S}^{2-}$ ) eine tetraedrische Koordination, es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, die trigonal von  $\text{S}^{2-}$ -Ionen umgebenes  $\text{Cu}^+$  enthalten. Beispielsweise besteht das binäre Kupfersulfid  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Chalkosit-Typ)<sup>[4]</sup> vorwiegend aus  $[\text{CuS}_3]$ -Dreiecken. Von 24 kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Cu}^+$ -Ionen sind 21 trigonal von  $\text{S}^{2-}$ -Ionen umgeben, während zwei mit einer Koordinationszahl von  $\text{CN} = 2+1$  vom idealen Dreieck abweichen und nur ein einziges mit  $\text{CN} = 3+1$  eine verzerrt tetraedrische Umgebung aufweist. Die Kristallstruktur des ternären Kupfersulfids  $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ <sup>[5]</sup> weist ähnliche, aus  $\text{Cu}^+$ -Ionen und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen bestehende  $[\text{CuS}_3]$ -Einheiten auf, von denen jeweils zwei durch eine Disulfidbrücke miteinander verbunden sind. Die Auslenkung der  $\text{Cu}^+$ -Ionen aus der Dreiecksfläche ist jedoch mit knapp 80 pm so deutlich, dass dieses Strukturelement auch als zwei über eine Disulfidbrücke verknüpfte  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder beschrieben werden kann. Außerdem sind die  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S} \cdots \text{CuS}_3]$ -Baugruppen in  $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$  untereinander und über zusätzliche trigonal koordinierte  $\text{Cu}^+$ -Ionen zu stark gewellten Schichten verbunden. Die Zusammensetzung  $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$  wird schließlich durch Einbau von  $\text{Bi}^{3+}$ - und weiteren  $\text{Cu}^+$ -Ionen mit Koordinationszahl 3+1 erreicht. Obwohl  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S} \cdots \text{CuS}_3]$ -ähnliche Einheiten also durchaus als weiter kondensierte Baugruppen in Kristallstrukturen vorliegen, sind bislang noch keine Festkörper bekannt, in denen solche Anionentripel isoliert anzutreffen sind.

Durch Umsetzung von elementarem Lanthan, Kupfer und Schwefel im Verhältnis 2:1:4 konnte mit  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  nun erstmals ein ternäres Lanthan(III)-Kupfer(I)-Sulfid mit isolierten  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S} \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$ -Einheiten erhalten werden. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> zeigt, dass diese aus zwei annähernd planaren  $[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Dreiecken bestehen, die über eine Disulfidbrücke ( $[\text{S}_2]^{2-}$ ) miteinander verbunden sind. So entsteht gemäß  $[\text{S}_3\text{Cu}]^{5-} \cdots [\text{S}_2]^{2-} \cdots [\text{CuS}_3]^{5-}$  ein anionisches Kontaktionentripel, in dem die  $\text{Cu}^+$ -Ionen mit nur 13 pm ganz leicht aus den  $[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Dreiecksflächen ausgelenkt sind (Abbildung 1). Während der Schwefel-Schwefel-Abstand in  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  innerhalb der Disulfidbrücke mit  $d(\text{S}^- \cdots \text{S}^-) = 211$  pm sehr gut mit jenem in  $\text{LaS}_2$ <sup>[7]</sup> übereinstimmt, sind die

## Lanthan-Kupfer-Chalkogenide

### **$\text{La}_2\text{CuS}_4$ : ein Lanthan-Kupfer-Sulfid mit diskreten Anionentripeln, $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S} \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$ gemäß $\text{La}_4[\text{Cu}_2\text{S}_6(\text{S}_2)]^{**}$**

Sabine Strobel und Thomas Schleid\*

Einige ungewöhnliche Materialeigenschaften von Festkörpern beruhen auf der besonderen Koordination der Ionen im Kristallverband. So ist die Supraleitfähigkeit von

[\*] Prof. Dr. T. Schleid, S. Strobel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-685-4241  
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg gefördert. Die Autoren danken Dr. Falk Lissner für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

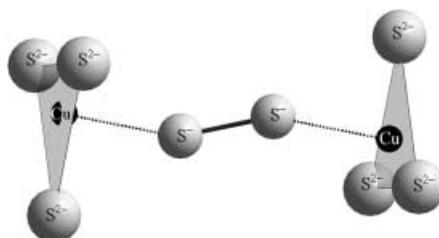


Abbildung 1. Aufbau eines ( $[S_3Cu]^{5-} \cdots [S-S]^{2-} \cdots [CuS_3]^{5-}$ )-Kontaktionentripels in der Kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  ( $\equiv \text{La}_4[\text{Cu}_2\text{S}_6(\text{S}_2)]$ ).

Abstände der  $\text{Cu}^+$ -Ionen zu den drei  $\text{S}^{2-}$ -Ionen mit Werten zwischen 224 und 226 pm etwas kleiner als die für tetraedrisch umgebenes Kupfer üblichen Abstände (z. B.  $\text{LaCuS}_2$ <sup>[8]</sup> mittlerer Abstand  $\bar{d}(\text{Cu}-\text{S}) = 243$  pm) und bewegen sich eher im Bereich der für dreifach koordiniertes Kupfer bekannten Werte (mittlerer Abstand  $\bar{d}(\text{Cu}-\text{S}) = 233$  pm in  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>[4]</sup>). Andererseits ist zu den beiden nur einfach negativ geladenen  $\text{S}^-$ -Ionen der Disulfidbrücke mit 296 pm ein deutlich größerer Abstand als in  $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ <sup>[5]</sup> zu beobachten. Auch der Abstand zwischen  $\text{Cu}^+$ -Ionen und  $(\text{S}_2)^{2-}$ -Ionen in  $\text{CuS}$ ,<sup>[9]</sup> das neben  $\text{CuS}_2$ -Cu-Schichten, in denen  $[\text{CuS}_3]$ -Tetraeder über Disulfidbrücken verknüpft sind, Cu-S-Schichten aus eckenverknüpften  $[\text{CuS}_3]$ -Dreiecken enthält, ist mit 230 pm deutlich kleiner als in  $\text{La}_2\text{CuS}_4$ . Dies deutet darauf hin, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen den  $\text{Cu}^+$ -Ionen und den einfach negativ geladenen  $\text{S}^-$ -Ionen in ( $[S_3Cu]^{5-} \cdots [S-S]^{2-} \cdots [CuS_3]^{5-}$ ) durch die Coulomb-Abstoßung der Einzelfragmente geschwächt wird. Die  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S-S} \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$ -Baugruppen sind im Festkörperverband entlang [001] so geschichtet, dass die in einer Ebene liegenden, gleichartig ausgerichteten Kontaktionentripel zu denen der benachbarten Schicht um  $90^\circ$  gedreht vorliegen (Abbildung 2). Durch Einbau von zwei

Ebene jedoch deutlich größer als die übrigen Lanthan-Schwefel-Abstände, die sich zwischen 286 und 342 pm bewegen. Werden die Disulfideinheiten als einzelnes  $[\text{S}_2]^{2-}$ -Ion behandelt, so entsteht um beide kristallographisch unterschiedlichen Lanthankationen ein zweifach überdachtes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder (Abbildung 3).

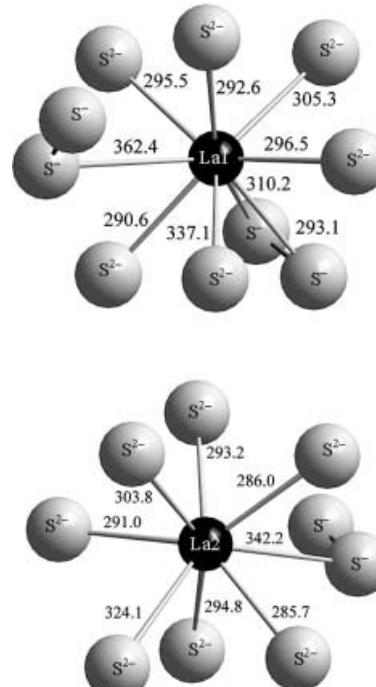


Abbildung 3. Koordinationspolyeder um die beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{La}^{3+}$ -Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{CuS}_4$ .

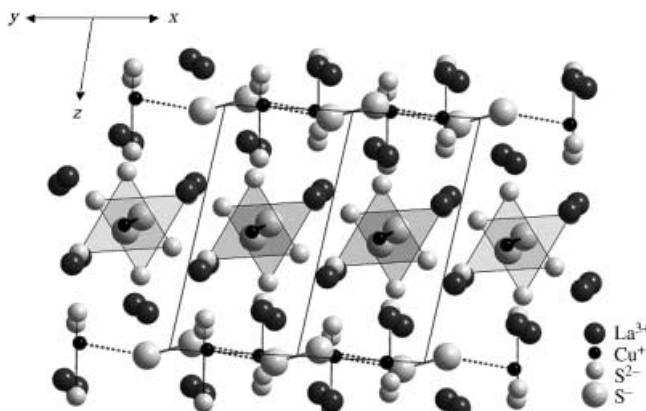


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  mit Blick entlang [110].

kristallographisch unterschiedlichen  $\text{La}^{3+}$ -Ionen entsteht eine dreidimensionale Festkörperstruktur, in der die Verknüpfung innerhalb der Ebenen ausschließlich durch  $\text{La}^{3+}\text{S}^{2-}$ -Wechselwirkung erzeugt wird, während an der Vernetzung der Ebenen untereinander auch die  $[\text{S}_2]^{2-}$ -Ionen beteiligt sind. Mit 362 pm ist deren Abstand zu den  $\text{La}^{3+}$ -Ionen der nächsten

Obwohl die Summenformel  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  in Analogie zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>[10]</sup> auf den ersten Blick die Oxidationsstufe +II für Kupfer suggeriert, sind in dieser Verbindung ausschließlich *einfach* positiv geladene Kupferkationen vorhanden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Gemischtkovalenz in der Anionenteilstruktur, indem zwei Sulfidionen durch eine Disulfideinheit ( $(\text{S}_2)^{2-}$ ) gemäß  $(\text{La}^{3+})_4(\text{Cu}^+)_2(\text{S}^{2-})_6[\text{S}_2]^{2-}$  ( $\equiv 2 \times \text{La}_2\text{CuS}_4$ ) ersetzt werden. In erster Linie ist hierfür wohl das niedrige Oxidationspotential von Schwefel gegenüber Kupfer ausschlaggebend. Da aber auch ternäre Kupfersulfide wie  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  und  $\text{BaCu}_{5.65}\text{S}_{4.5}$ <sup>[2]</sup> bekannt sind, in denen die Ladung der Kupferkationen +1 übersteigt, könnte spekuliert werden, dass vor allem Kationen der sehr elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetalle imstande sind, diese zu stabilisieren, während die großen dreiwertigen Kationen der 6. Periode eher zur Bildung von  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S-S} \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$ -Einheiten beitragen, wie die Beispiele  $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ <sup>[5]</sup> und  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  belegen. Mit Lanthan als dreiwertigem Übergangsmetall existieren diese Baueinheiten dann, wie gezeigt, sogar als isolierte ( $[S_3Cu]^{5-} \cdots [S-S]^{2-} \cdots [CuS_3]^{5-}$ )-Kontaktionentripel innerhalb der Kristallstruktur. Bislang ungeklärt ist, ob auch die Lanthanoide ähnliche Strukturbausteine stabilisieren können.

## Experimentelles

$\text{La}_2\text{CuS}_4$  entsteht durch Oxidation von metallischem Lanthan und Kupfer mit elementarem Schwefel in Form von hellroten, transparenten, grobkörnigen Einkristallen. Der Zusatz von CsBr als Flussmittel fördert das Kristallwachstum zwar erheblich, allerdings entstehen auf diese Weise  $\text{LaS}_2$ <sup>[7]</sup> und  $\text{LaCuS}_2$ <sup>[8]</sup> als unerwünschte Nebenprodukte. Durch Verwendung von CsI als Flussmittel erhöht sich die Ausbeute an  $\text{La}_2\text{CuS}_4$ , jedoch kann auch mit dieser Methode kein phasenreines Produkt erzielt werden. Ebenso führen Änderungen im Temperaturbereich (optimal: 700°C) oder Variationen der molaren Verhältnisse nicht zu mehr nebenproduktfreiem  $\text{La}_2\text{CuS}_4$ .

Eingegangen am 11. April 2003 [Z51641]

**Stichwörter:** Kristallstrukturen · Kupfer · Lanthan · Polyanionen · Schwefel

- 
- [1] a) G. Calestani, C. Rizzoli, *Nature* **1987**, *328*, 606–607; b) H.-J. Meyer in *Moderne Anorganische Chemie*, 1. Aufl. (Hrsg.: E. Riedel), de Gruyter, Berlin, **1999**, S. 462–467; c) F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 108–124; d) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908–910; e) M. T. Weller in *Basistext Chemie: Anorganische Materialien*, Vol. 11 (Hrsg.: S. G. Davis, R. G. Compton, J. Evans), VCH, Weinheim, **1996**, S. 82–86.
  - [2] a)  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ ; C. Burschka, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 675–677; b)  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ; C. Burschka, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 396–397; c)  $\text{BaCu}_{5.65}\text{S}_{4.5}$ ; J. S. Chang, H. Y.-P. Hong, G. H. Lee, Y. Wang, *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25*, 863–869.
  - [3] F. Q. Huang, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 366–371.
  - [4] a) H. T. Evans, Jr., *Nature* **1971**, *232*, 69–70; b) H. T. Evans, Jr., *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 299–320.
  - [5] Y. Takéuchi, T. Ozawa, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 217–232.
  - [6] Kristallstrukturdaten von  $\text{La}_2\text{CuS}_4$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 775.65(6)$ ,  $b = 753.32(6)$ ,  $c = 1081.13(9)$  pm,  $\beta = 103.950(8)^\circ$ ,  $V_m = 92.301 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.088 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18.34 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 828$ , Nonius- $\kappa$ -CCD-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphitmonochromator),  $T = 293$  K, 27426 gemessene Reflexe, 2694 symmetrieeunabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur (HABITUS),  $R_{\text{int}} = 0.0456$  ( $R_o = 0.0234$ ). Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX-97) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  anisotrop mit allen Daten und 65 freien Parametern zu  $R_1 = 0.0227$ ,  $wR_2 = 0.0387$  sowie  $\text{GoF} = 1.115$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412900 ( $\text{La}_2\text{CuS}_4$ ) angefordert werden.
  - [7] J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 403–406.
  - [8] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1901–1903.
  - [9] a) F. Hulliger, *Struct. Bonding (Berlin)* **1968**, *4*, 83–229; b) H. J. Gotsis, A. C. Barnes, P. Strange, *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 10461–10468.
  - [10] B. Grande, H. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 120–124.