

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$)^[1] 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 $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$, $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$, $\text{BaCu}_{5.65}\text{S}_{4.5}$ ^[2] und $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ ^[3] belegen, in denen Kupfer Oxidationsstufen mit nichtganzzahligen Werten zwischen $+1$ und $+2$ zukommen. Üblicherweise bevorzugen Cu^+ -Ionen gegenüber Schwefel (in Form von S^{2-}) eine tetraedrische Koordination, es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, die trigonal von S^{2-} -Ionen umgebenes Cu^+ enthalten. Beispielsweise besteht das binäre Kupfersulfid Cu_2S (Chalkosit-Typ)^[4] vorwiegend aus $[\text{CuS}_3]$ -Dreiecken. Von 24 kristallographisch unterschiedlichen Cu^+ -Ionen sind 21 trigonal von 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 $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ ^[5] weist ähnliche, aus Cu^+ -Ionen und S^{2-} -Ionen bestehende $[\text{CuS}_3]$ -Einheiten auf, von denen jeweils zwei durch eine Disulfidbrücke miteinander verbunden sind. Die Auslenkung der 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 Cu^+ -Ionen zu stark gewellten Schichten verbunden. Die Zusammensetzung $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ wird schließlich durch Einbau von Bi^{3+} - und weiteren 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 weiterkondensierte 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 La_2CuS_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^[6] 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 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 La_2CuS_4 innerhalb der Disulfidbrücke mit $d(\text{S}^{2-}\cdots\text{S}^{2-}) = 211$ pm sehr gut mit jenem in LaS_2 ^[7] übereinstimmt, sind die

Lanthan-Kupfer-Chalkogenide

La_2CuS_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.

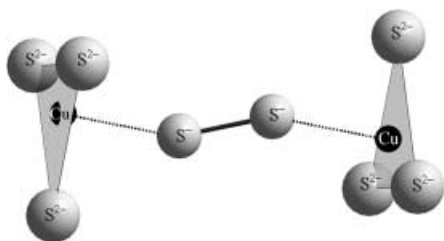


Abbildung 1. Aufbau eines $([S_3Cu]^{5-} \cdots [S-S]^{2-} \cdots [CuS_3]^{5-})$ -Kontaktionentripels in der Kristallstruktur von La_2CuS_4 ($\equiv La_4[Cu_2S_6(S_2)]$).

Abstände der Cu^+ -Ionen zu den drei S^{2-} -Ionen mit Werten zwischen 224 und 226 pm etwas kleiner als die für tetraedrisch umgebenes Kupfer üblichen Abstände (z. B. $LaCuS_2$:^[8] mittlerer Abstand $\bar{d}(Cu-S) = 243$ pm) und bewegen sich eher im Bereich der für dreifach koordiniertes Kupfer bekannten Werte (mittlerer Abstand $\bar{d}(Cu-S) = 233$ pm in Cu_2S ^[4]). Andererseits ist zu den beiden nur einfach negativ geladenen S^- -Ionen der Disulfidbrücke mit 296 pm ein deutlich größerer Abstand als in $Bi_4Cu_4S_9$ ^[5] zu beobachten. Auch der Abstand zwischen Cu^+ -Ionen und $(S_2)^{2-}$ -Ionen in CuS ,^[9] das neben $Cu-S_2-Cu$ -Schichten, in denen $[CuS_4]$ -Tetraeder über Disulfidbrücken verknüpft sind, $Cu-S$ -Schichten aus eckenverknüpften $[CuS_3]$ -Dreiecken enthält, ist mit 230 pm deutlich kleiner als in La_2CuS_4 . Dies deutet darauf hin, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen den Cu^+ -Ionen und den einfach negativ geladenen S^- -Ionen in $([S_3Cu]^{5-} \cdots [S-S]^{2-} \cdots [CuS_3]^{5-})$ durch die Coulomb-Abstoßung der Einzelfragmente geschwächt wird. Die $[S_3Cu \cdots S-S \cdots CuS_3]^{12-}$ -Baupruppen sind im Festkörperverband entlang $[001]$ so geschichtet, dass die in einer Ebene liegenden, gleichartig ausgerichteten Kontaktionentripel zu denen der benachbarten Schicht um 90° gedreht vorliegen (Abbildung 2). Durch Einbau von zwei

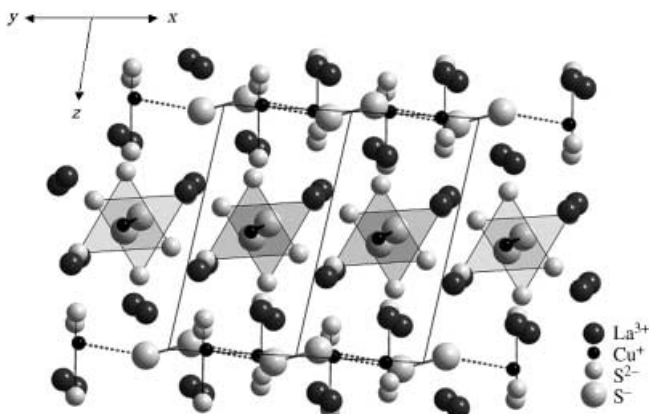


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von La_2CuS_4 mit Blick entlang $[110]$.

kristallographisch unterschiedlichen La^{3+} -Ionen entsteht eine dreidimensionale Festkörperstruktur, in der die Verknüpfung innerhalb der Ebenen ausschließlich durch $La^{3+}-S^{2-}$ -Wechselwirkung erzeugt wird, während an der Vernetzung der Ebenen untereinander auch die $[S_2]^{2-}$ -Ionen beteiligt sind. Mit 362 pm ist deren Abstand zu den La^{3+} -Ionen der nächsten

Ebene jedoch deutlich größer als die übrigen Lanthan-Schwefel-Abstände, die sich zwischen 286 und 342 pm bewegen. Werden die Disulfideinheiten als einzelnes $[S_2]^{2-}$ -Ion behandelt, so entsteht um beide kristallographisch unterschiedlichen Lanthankationen ein zweifach überdachtes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder (Abbildung 3).

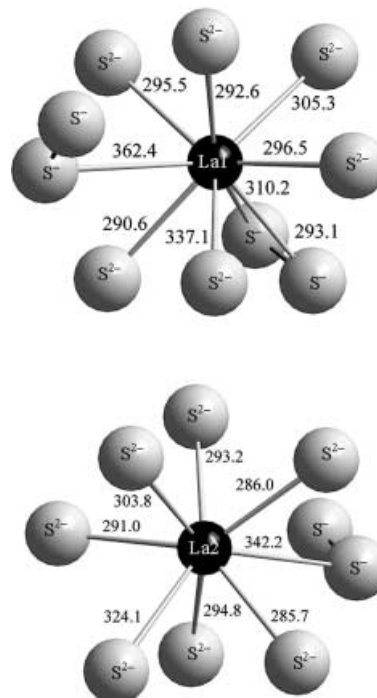


Abbildung 3. Koordinationspolyeder um die beiden kristallographisch unterschiedlichen La^{3+} -Ionen in der Kristallstruktur von La_2CuS_4 .

Obwohl die Summenformel La_2CuS_4 in Analogie zu La_2CuO_4 ^[10] auf den ersten Blick die Oxidationsstufe $+II$ für Kupfer suggeriert, sind in dieser Verbindung ausschließlich *einfach* positiv geladene Kupferkationen vorhanden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Gemischvalenz in der Anionenteilstruktur, indem zwei Sulfidionen durch eine Disulfideinheit ($[S_2]^{2-}$) gemäß $(La^{3+})_4(Cu^+)_2(S^{2-})_6[S_2]^{2-}$ ($\equiv 2 \times La_2CuS_4$) ersetzt werden. In erster Linie ist hierfür wohl das niedrige Oxidationspotential von Schwefel gegenüber Kupfer ausschlaggebend. Da aber auch ternäre Kupfersulfide wie $K_3Cu_5S_6$, $Na_3Cu_4S_4$ und $BaCu_{5.65}S_{4.5}$ ^[12] 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 $[S_3Cu \cdots S-S \cdots CuS_3]^{12-}$ -Einheiten beitragen, wie die Beispiele $Bi_4Cu_4S_9$ ^[5] und La_2CuS_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

La_2CuS_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 LaS_2 ^[7] und LaCuS_2 ^[8] als unerwünschte Nebenprodukte. Durch Verwendung von CsI als Flussmittel erhöht sich die Ausbeute an La_2CuS_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 La_2CuS_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 La_2CuS_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- κ -CCD-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator), $T = 293 \text{ K}$, 27426 gemessene Reflexe, 2694 symmetrie-unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur (HABITUS), $R_{\text{int}} = 0.0456$ ($R_\sigma = 0.0234$). 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 (La_2CuS_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.