

CsCu₄S₃ und CsCu₃S₂: Sulfide mit tetraedrisch und linear koordiniertem Kupfer

Von CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. CsCu₄S₃ und CsCu₃S₂ können über Schmelzreaktionen bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C aus Kupfer, Cs₂CO₃ und Schwefel erhalten werden. Ihre Kristallstruktur wurde über Röntgendiffraktometermessungen an Einkristallen ermittelt.

CsCu₄S₃ (Raumgruppe P4/mmm (Nr. 123) $a = 3,975(1) \text{ \AA}$, $c = 9,689(3) \text{ \AA}$, $Z = 2$) ist schwarz, metallisch glänzend und isotyp mit dem bekannten KCu₄S₃.

CsCu₃S₂ (Raumgruppe P $\bar{3}$ m1 (Nr. 164) $a = 5,469(1) \text{ \AA}$, $c = 6,354(1) \text{ \AA}$, $Z = 1$) dagegen bildet nahezu farblose transparente Plättchen und kristallisiert mit einem neuen Strukturtyp, der verzweigte S–Cu-Zickzackketten mit linear koordiniertem Kupfer enthält. Es wird eine Beschreibung auf der Basis einer hexagonal dichten Packung der Anionen gegeben.

CsCu₄S₃ and CsCu₃S₂: Sulfides with Copper in Tetrahedral and Linear Coordination

Abstract. The title compounds can be prepared by fusion reaction of copper with Cs₂CO₃ and sulfur at temperatures of 700 to 800°C. Their structure was solved from X-ray diffraction data of single crystals.

CsCu₄S₃ crystals (space group P4/mmm (No. 123) $a = 3.975(1) \text{ \AA}$, $c = 9.689(3) \text{ \AA}$, $Z = 2$) are shiny black and isotypic with KCu₄S₃.

CsCu₃S₂ (space group P $\bar{3}$ m1 (No. 164) $a = 5.469(1) \text{ \AA}$, $c = 6.354(1) \text{ \AA}$, $Z = 1$), however, forms almost colourless transparent platelets and crystallizes with a new structure type containing two dimensional networks of branched S–Cu zig-zag-chains with linear coordination for copper. A description on the basis of a hexagonal close packing of anions is given.

1. Einleitung

Versuche zur Synthese von Alkalithioargentaten und -cupraten hatten ergeben, daß unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen die Wahl des Alkali-metalls auf die Stöchiometrie und Struktur der entstehenden Verbindungen Einfluß hat. Isotypie war zu beobachten, wenn zwischen den beteiligten Ionen vergleichbare Radienverhältnisse vorlagen, z. B. bei CsAg₃S₂, RbAg₃S₂ und KCu₃S₂ [1, 2].

Es erschien interessant, die Struktur möglicher Thiocuprate des Cäsiums zu untersuchen, da sie bezüglich des Radienverhältnisses von Alkali- und Cu bzw. Ag einen Grenzfall darstellen. Obwohl ternäre Sulfide des Kupfers mit Natrium, Kalium und Rubidium schon länger bekannt sind, wurden entsprechende Cäsiumverbindungen bisher nicht synthetisiert.

2. Darstellung

In Anlehnung an ältere Vorschriften [3, 4] gelingt die Darstellung von CsCu_4S_3 und CsCu_3S_2 recht einfach über Schmelzreaktionen.

Wird ein Gemenge aus Kupfer, Schwefel und Cäsiumcarbonat (die beiden letzten Komponenten im Überschuß) unter Argonatmosphäre auf 700–800°C erhitzt, so lassen sich aus dem erkalteten Schmelzkuchen nach Auslaugen mit Wasser und Waschen mit Alkohol Kristalle der genannten Verbindungen isolieren. Bei 700°C und einer Heizdauer von 1,5 h entsteht CsCu_4S_3 . Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von CsCu_3S_2 , das nach 4 h bei 800°C frei von Beimengungen der ersten Phase erhalten werden konnte.

Spektrometrische Analysen (Flammenemission) ergaben für den Gehalt der Produkte an Kupfer und Cäsium folgende Werte :

CsCu_4S_3 : 26,6 Cs (ber. 27,50); 51,9 Cu (52,59) %

CsCu_3S_2 : 34,0 Cs (ber. 34,28); 48,55 Cu (49,19) %

CsCu_4S_3 bildet blauschwarz glänzende CsCu_3S_2 dagegen transparente, nahezu farblose Plättchen. Letztere färben sich an normaler Atmosphäre zunehmend bräunlich-dunkel, weshalb es sich empfiehlt, sie unter Schutzgas aufzubewahren.

3. Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung

a) CsCu_4S_3 . Farbe, metallischer Glanz und die häufig quadratische Form der Kristallplättchen ließen bei dieser Verbindung Isotypie mit der Struktur von KCu_4S_3 [4] vermuten. Das Röntgendiagramm pulverförmiger Proben (Guinier-Simon-Verfahren, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) konnte entsprechend tetragonal indiziert werden.

Die über eine Ausgleichsrechnung aus Guinier-Daten erhaltenen Gitterkonstanten stimmen gut mit jenen überein, die bei Diffraktometermessungen an einem Einkristall ermittelt wurden: $a = 3,975(1)$ Å, $c = 9,689(3)$ Å. Zur Bestimmung der Strukturparameter wurden 880 Reflexe dieses Kristalls vermessen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71096$ Å, $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$, ω -scan, Kristallabmessungen etwa $0,15 \times 0,15 \times 0,015$ mm), von denen 172 symmetrieunabhängig und als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$). Ein Ψ -scan mehrerer Reflexe lieferte die Basis für die anschließende Absorptionskorrektur. Unter Annahme der Isotypie mit KCu_4S_3 (Raumgruppe $P4/mmm$ (Nr. 123)) wurden die freien Parameter von Kupfer und Schwefel bei Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren für die Metallatome verfeinert. Nach wenigen Least-squares-Zyklen ergab sich Konvergenz bei einem Zuverlässigkeitswert von $R_w = 0,046$ ($w = 1/\sigma^2$). Tab. 1 zeigt die bei diesem Stand berechneten Strukturparameter, sowie eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände.

Tabelle 1 Atomparameter und Abstände [Å] in der Struktur von CsCu_4S_3

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}, B_{13}, B_{23}
Cs	0	0	1/2	1,5(1)	1,5(1)	1,7(1)	0
Cu	0	1/2	0,1508(2)	1,2(1)	2,2(1)	2,3(1)	0
B							
S1	0	0	0	1,2(1)			
S2	1/2	1/2	0,2733(4)	1,1(1)			
Cu—S2		2,466(1)		2×	Cu—Cu	2,810(0)	4×
Cu—S2		2,315(2)		2×	Cu—Cu	2,922(3)	1×
Cs—S2		3,567(2)		8×			

b) CsCu₃S₂. Das Röntgendiagramm von Pulverpräparaten (Guinier-Simon-Verfahren, CuK α_1 -Strahlung) ließ sich in diesem Fall störungsfrei hexagonal indizieren. Eine Ausgleichsrechnung mit 19 Reflexen im Bereich bis $2\theta = 61^\circ$ ergab für die Gitterkonstanten folgende Werte: $a = 5,469(1) \text{ \AA}$, $c = 6,354(1) \text{ \AA}$. Die Zelle bietet somit Raum für eine Formeleinheit ($\rho_{\text{pykn}} = 4,05$, $\rho_{\text{ber}} = 3,91 \text{ g/cm}^3$).

Röntgenbeugungsintensitäten wurden an einem plättchenförmigen Einkristall mit Abmessungen von etwa $0,15 \times 0,15 \times 0,015 \text{ mm}$ registriert (Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan, 210 symmetrieeunabhängige Reflexe, im Bereich $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$, davon 171 mit $I_0 \geq 3\theta (I_0)$). Die Daten wurden nach der ψ -scan-Methode bezüglich Absorption korrigiert.

Auf Grund des geringen Zellinhaltes erschien eine Lösung der Struktur über Symmetrie- und Abstandsbetrachtungen in Verbindung mit einer Pattersonsynthese aussichtereich. Da keine Auslöschungsregeln beobachtet wurden und die Intensitätsverteilung trigonale Symmetrie erkennen ließ, wurde zunächst die Raumgruppe P $\bar{3}$ angenommen. Nach dem Auffinden eines verfeinerungsfähigen Strukturmodells ergab sich das Vorliegen der höhersymmetrischen Raumgruppe P $\bar{3}m1$ (Nr. 164). Danach besetzt Cäsium die Punktlage 1b, Kupfer die Punktlage 3e und Schwefel die Lage 2d. Nach Verfeinerung des freien Parameters z für Schwefel und der isotropen Temperaturfaktoren über Least-squares-Methoden wurde ein Zuverlässigkeitswert von $R_w = 0,037$ erreicht ($w = 1/\sigma^2$, 171 beobachtete Reflexe). Alle Strukturfaktor- und Abstandsberechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Syntex-xtl durchgeführt. Die resultierenden Strukturparameter sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2 Strukturparameter für CsCu₃S₂ (Raumgruppe P $\bar{3}m1$, Nr. 164)

Atom	Punktlage	x	y	z	B [\AA^2]
Cs	1b	0	0	1/2	2,8(1)
Cu	3e	1/2	0	0	2,4(1)
S	2d	1/3	2/3	0,2326(5)	2,4(1)
Abstände:		Cu—S 2,166(2) \AA ($\times 2$)		Winkel:	
		Cs—S 3,590(1) \AA ($\times 6$)			
		Cu—Cu 2,738(0) \AA ($\times 4$)		Cu—S—Cu 78,4°	

4. Beschreibung der Strukturen

CsCu₄S₃ kristallisiert mit dem schon lange bekannten Strukturtyp des KCu₄S₃. In diesem bilden die Schwefelatome Doppelschichten kantenverknüpfter Tetraeder, die alle von Kupferatomen besetzt sind. Zwischen den Doppelschichten sind die Alkaliatome eingelagert.

Beim Übergang von der Kalium- zur Cäsiumverbindung schlägt sich der größere Ionenradius des Alkaliatoms vor allem nieder in einer Aufweitung des Abstandes zwischen den Tetraeder-Doppelschichten, d. h. in der Gitterkonstanten c . Eine Verlängerung der Zellachse a tritt zwar auch ein, sie ist jedoch prozentual geringer. Die Abstände zwischen Alkaliionen der gleichen Schicht vergrößern sich demzufolge nur wenig. Sie scheinen jedoch eine geringfügige Verschiebung des Kupfers aus der Tetraedermite in Richtung auf die Zwischenräume in der Alkalischiicht zu fördern. Eine solche Verschiebung äußert sich schon bei den Verbindungen KCu₄S₃ und RbCu₄S₃ in unterschiedlich langen Cu—S-Abständen und wird im Falle des CsCu₄S₃ noch deutlicher (vgl. Tab. 1).

lange er eine Koordinationszahl von 8 bezüglich Schwefel aufrecht zu erhalten vermag: Synthesen mit Natrium als Alkalikomponente unter ähnlichen Bedingungen zeigen, daß hier ein anderer Strukturtyp mit der Koordinationszahl 6 für das erheblich kleinere Alkalimetall gebildet wird.

Die Verbindung CsCu₃S₂ nimmt in der Reihe der bisher auf dem Wege der Alkalicarbonatmethode dargestellten Thiocuprate eine Sonderstellung ein auf



Grund ihres ausgesprochen nichtmetallischen Charakters, der exakt linearen Koordination von Kupfer und ihres Molvolumens:

a) Farblosigkeit und Transparenz der Kristalle weisen auf fehlende metallische Eigenschaften hin, die den übrigen Verbindungen auf Grund ihrer überwiegend schwarzen Farbe, des metallischen Glanzes und der beobachteten (bisher jedoch noch nicht in allen Fällen gesicherten) elektrischen Leitfähigkeit [4] zugesprochen werden können.

b) Lineare Koordination des Kupfers ist in anderen ternären Sulfiden eher die Ausnahme. Bevorzugt wird annähernd trigonal planare oder tetraedrische Umgebung mit unterschiedlicher Verzerrung [5]. KCuS ist das bisher einzige Alkalikupfersulfid, in dem Kupfer mit ähnlicher Koordination vorkommt (Winkel S—Cu—S: 179°) [6]. Auch in dieser Verbindung sind die S—Cu—S-Hanteln zickzackförmig über gemeinsame Schwefelatome verbrückt, jedoch nur in einer Dimension. Da die Cu—S-Abstände in beiden Fällen recht kurz sind (KCuS: 2,13 Å und 2,16 Å, CsCu₃S₂: 2,17 Å) und in Verbindung mit der Koordination kovalenten Bindungscharakter erkennen lassen, liegt eine Interpretation des Kupfer-Schwefel-Verbandes als ein- bzw. zweidimensionales Polyanion nahe. Bemerkenswert ist die Isosterie des [Cu₃S₂]⁻-Atomverbandes mit dem [Cu₃P₂]³⁻-Verband der Verbindung K₃Cu₃P₂ [7].

c) Die unterschiedlichen Koordinationszahlen (KZ) der Strukturen schlagen sich deutlich im Molvolumen der Verbindungen nieder. Während diese Größe bei KCu₃S₂, K₃Cu₆S₆ und ähnlichen Sulfiden mit höheren KZ um mehr als 1/4 kleiner ist als nach der Summe der von BILTZ [8] angegebenen Rauminkremente für K⁺, Cu⁺ und S²⁻ zu erwarten wäre, stellt man für CsCu₃S₂ überraschend gute Übereinstimmung fest.

Die oben angegebene Beschreibung der CsCu₃S₂-Struktur auf der Basis einer hexagonal dichten Packung der Schwefelatome oder -ionen ermöglicht das Aufzeigen einiger Parallelen zu anderen Alkali-Chalkogen-Verbindungen des Kupfers und Silbers.

So gleicht z. B. auch in den Verbindungen K₂Ag₄S₃ [9] und Na₃Cu₄S₄ [10] die Anordnung von Schwefel einer hexagonal dichten Packung. Ein Teil der vorhandenen Oktaederlücken wird von den Alkaliatomen aufgefüllt, und zwar in der

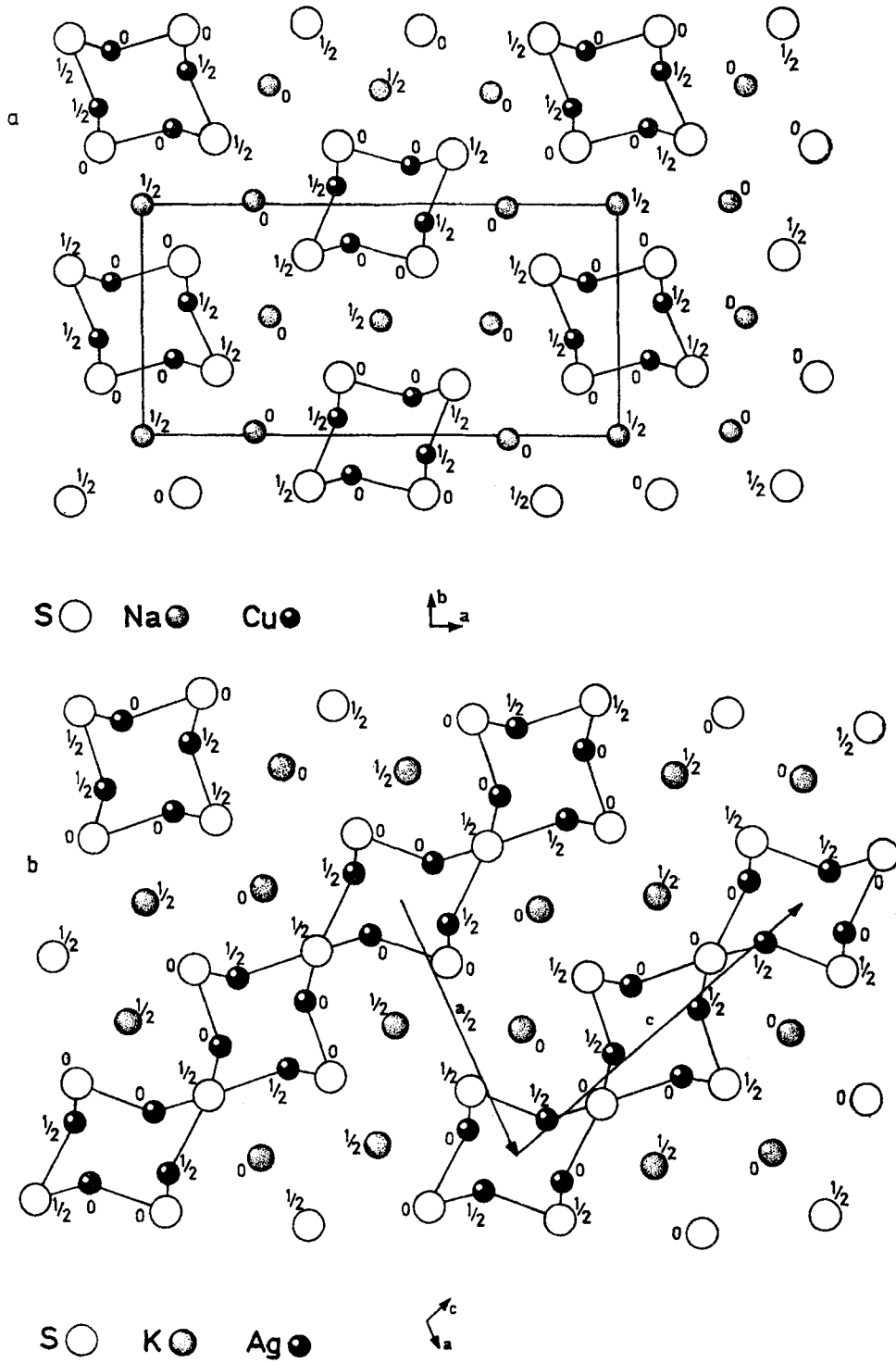


Abb. 2 a) $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$, Projektion nach $[001]$; b) $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ Projektion nach $[010]$. Die Cu- bzw. Ag-Schwefel-Verbände sind durch Verbindungslinien hervorgehoben

Silberverbindung zwei Drittel, in der Kupferverbindung drei Viertel. Das Cu (bzw. Ag) besetzt alle Dreiecksflächen (Oktaeder- und Tetraederflächen), soweit sie nicht zum Koordinationspolyeder eines Alkaliatoms gehören. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind die Strukturen der beiden Verbindungen in Abb. 2 skizziert.

Strukturen, die auf eine dichte Packung der Anionen zurückgeführt werden können und in denen Cu bzw. Ag nicht dreifach sondern nur zweifach (wie bei CsCu₃S₂) linear koordiniert ist, sind z. B. bei den metallreichen ternären Alkali-silberoxiden LiAg₃O₂ [11] und Na₃AgO₂ [12] zu finden. Da Silber in diesen Fällen auf den Kantenmitten derjenigen Chalkogen-Polyeder angeordnet ist, die nicht von Alkaliatomen besetzt sind, läßt sich hier ein äquivalentes Bauprinzip erkennen.

Die Verbindungen LiAg₃O₂ und CsCu₃S₂ weisen außerdem innerhalb des Münzmetall-Chalkogen-Verbandes das gleiche Verknüpfungsprinzip auf: Verzweigung der Ag—O- und der Ag—S-Zickzackketten am Chalkogen mit den Winkeln Ag—O—Ag: 96,8° bzw. 82,8° und Ag—S—Ag: 78,4°. Im Unterschied zum Sulfid bilden die Verbände innerhalb des Oxids jedoch keine gestapelten Schichten aus sondern durchdringen sich gegenseitig.

Neueste Untersuchungen an den mit KCu₃S₂ und K₃Cu₈S₆ isotypen Seleniden [13—15] zeigen, daß man auch deren Strukturen auf der Basis einer dichten Packung deuten kann: Hier werden die Alkaliionen, da sie höhere Koordinationszahlen als 6 aufweisen, in das System der dichten Packung mit einbezogen.

Fräulein R. SCHEDL danke ich für die Durchführung der spektrometrischen Analysen.

Literatur

- [1] CH. BURSCHKA u. W. BRONGER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 61 (1977).
- [2] CH. BURSCHKA u. W. BRONGER, Z. Naturforsch. **32 b**, 11 (1977).
- [3] R. SCHNEIDER, J. prakt. Chem. **108**, 16 (1869).
- [4] W. RÜDORFF, H. G. SCHWARZ u. M. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 141 (1952).
- [5] F. JELLINEK, in Inorganic Sulphur Chemistry Chap. 19, p. 669, G. Nickless Ed., Elsevier, Amsterdam 1968.
- [6] G. SAVELSBERG u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **33 b**, 711 (1978).
- [7] G. SAVELSBERG u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **33 b**, 590 (1978).
- [8] W. BILTZ, Allgemeine Raumchemie fester Stoffe, Leipzig 1934.
- [9] W. BRONGER u. CH. BURSCHKA, Z. anorg. allg. Chem. **425**, 109 (1976).
- [10] CH. BURSCHKA, Z. Naturforsch. **34 b**, 396 (1979).
- [11] M. JANSEN, Z. Naturforsch. **30 b**, 854 (1975).
- [12] F. SCHENK u. R. HOPPE, Naturwissenschaften **56**, 414 (1969).
- [13] W. BRONGER, J. EYCK u. H. SCHILS, J. Less-Common. Met. **60**, 5 (1978).
- [14] H. SCHILS u. W. BRONGER, Z. Kristallogr. **149**, 138 (1979).
- [15] H. SCHILS u. W. BRONGER, Z. anorg. allg. Chem. **456**, 187 (1979).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1979.

Anschr. d. Verf.: Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,
Am Hubland, D-8700 Würzburg