

KCu₃S₂, ein neues Thiocuprat

KCu₃S₂, a New Thiocuprate

CHRISTIAN BURSCHKA und WELF BRONGER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **32b**, 11-14 [1977]; eingegangen am 1. Oktober 1976)

Crystal Structure, Ternary Sulfides

KCu₃S₂ can be synthesized by fusion reactions of copper with K₂CO₃ and sulfur at temperatures between 780 and 850 °C. X-ray investigations on single crystals revealed its structure. The monoclinic unit cell contains four formula units, the space group is C2/m. KCu₃S₂ crystallizes in a layer-type structure and is isotypic with CsAg₃S₂.

1. Darstellung

KCu₃S₂ kann auf dem gleichen Wege synthetisiert werden, auf dem auch verschiedene Alkalithioargentate zu erhalten sind^{1, 2}: Das Münzmetall wird im Gemenge mit einem Überschuß von Alkalicarbonat und Schwefel etwa 1 h im Argonstrom auf 850 °C erhitzt. Den erkalteten Schmelzkuchen zieht man mit Wasser aus. Die wasserunlöslichen Kristalle werden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei Reaktionstemperaturen von 780–850 °C fällt KCu₃S₂ in Form von schwarzen glänzenden Nadeln an. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen die schon von W. RÜDORFF³ beschriebenen Verbindungen K₃Cu₈S₆ und KCu₄S₃, die wir hier an Hand ihrer bekannten Pulverdiagramme identifizieren konnten.

2. Röntgenographische Untersuchungen und Ermittlung der Struktur

Weißenberg- und Buergeraufnahmen (MoK α -Strahlung, Zr-Filter) von nadelförmigen Einkristallen zeigten die Auslöschungsregel $h + k \neq 2n$ und ergaben eine monokline Metrik. Mit ihrer Hilfe konnte das Beugungsdiagramm (Guinier-Simon-Verfahren, CuK α_1 -Strahlung, Quarz-Standard) von KCu₃S₂-Pulver indiziert werden. Ein Einkristall wurde mit einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer vermessen (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Es ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$a = 14,773 \text{ \AA}$, $b = 3,946 \text{ \AA}$, $c = 8,182 \text{ \AA}$ und $\beta = 113,5^\circ$. Intensitätsdaten wurden von 811 Reflexen der reziproken Gitterebenen $h0l$, $h1l$ und $h2l$ ermittelt: Die erhaltenen Werte wurden bezüglich der zu erwartenden Absorption korrigiert ($\mu = 176,8 \text{ cm}^{-1}$), wobei der Querschnitt der Kristallnadel durch ein Rechteck von $0,027 \times 0,077 \text{ mm}$ angenähert wurde. Der berechnete Transmissionskoeffizient variierte zwischen 0,645 und 0,365.

Auf Grund der Ähnlichkeit des Röntgenbeugungsmusters mit dem von Einkristallen der Verbindung RbAg₃S₂² war bei den Strukturen Isotypie zu vermuten. Least-square-Verfeinerungen unter Zugrundelegung der Atomparameter von RbAg₃S₂ und 590 Reflexen führten nach wenigen Zyklen zu einem R -Wert von 0,058 (anisotrope Temperaturfaktoren, Differenzen ungewichtet) bzw. 0,031 (Gewichtung mit $1/\sigma$). Die bei diesem Stand erhaltenen Atomparameter sind in Tab. I wiedergegeben. Dabei belegen alle Atome in der Raumgruppe C2/m die Punktlage 4i. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt vier. Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturparameter enthält Tab. III.

3. Diskussion

Mit KCu₃S₂ fanden wir eine Kupferverbindung, die im gleichen Strukturtyp kristallisiert wie die von uns früher untersuchten Alkalithioargentate RbAg₃S₂ und CsAg₃S₂. Ein Bild der Atomanordnungen zeigt die Abbildung. Röhrenförmige Kupfer-Schwefel-Verbindungen mit nahezu trigonal-planar von Schwefel umgebenen Kupferatomen (Cu I und Cu 3)

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BRONGER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

Tab. III.
(Fortsetzung)

— 9	1 L	4	149	—144	7	10'	2	— 5	14	— 7	— 8	10	— 5	9	20	17		
—12	0'	— 2	5	117	—117	8	13	17	— 4	0'	— 3	— 7	15	— 16	10	12	— 7	
—11	9'	— 1	6	124	120	9	24	— 23	— 3	0'	— 2	— 6	0'	6	11	36	— 32	
—10	15'	— 15	7	112	—111	10	10'	14	— 2	12	13	— 5	30	— 25	12	14	6	
— 9	20	22	8	43	43	11	15	22	— 1	24	— 26	— 4	50	— 49				
— 8	38	— 35	9	34	— 34	12	33	— 33	0	31	32	— 3	63	64	— 4	2 L		
— 7	29	— 28	10	9'	— 7				1	9'	— 12	— 2	68	— 66	— 12	35	32	
— 6	27	30	11	36	38	—22	2 L		2	48	50	— 1	60	— 61	— 11	14	— 15	
— 5	51	— 52	12	18	— 18	— 4	10'	9	3	0'	— 5	0	56	58	— 10	6'	6	
— 4	20	22				— 3	10'	— 2	4	8'	— 7	1	35	— 38	— 9	32	31	
— 3	69	— 68	— 3	1 L		— 2	16	13	5	51	53	2	10	12	— 8	0'	— 9	
— 2	17	15	—12	11	8	— 1	0'	3	6	17	— 20	3	25	— 26	— 7	37	37	
— 1	56	55	—11	14	11	0	12'	6	7	51	56	4	46	44	— 6	24	— 25	
0	71	— 70	—10	8'	9	1	9'	— 5	8	55	— 55	5	17	— 17	— 5	0'	— 2	
1	48	47	— 9	7'	3	2	21	18	9	18	17	6	65	62	— 4	27	22	
2	28	25	— 8	20	— 19	3	21	26	10	41	41	7	8'	7	— 3	19	— 14	
3	16	17	— 7	28	30	4	50	— 51	11	53	— 55	8	39	— 41	— 2	44	— 48	
4	67	65	— 6	72	— 74	5	33	33	12	18	16	9	93	95	— 1	29	— 28	
5	19	16	— 5	80	80	6	10'	6				10	28	— 30	0	48	— 47	
6	38	— 36	— 4	87	— 85	7	29	— 27	—14	2 L		11	15	15	1	12	8	
7	99	97	— 3	164	—160	8	15'	11	— 9	11'	— 6	12	7'	4	2	52	— 45	
8	12	8	— 2	233	229	9	18	— 18	— 8	13	8				3	110	—113	
9	41	— 38	— 1	267	—272	10	11'	6	— 7	6'	— 2	— 8	2 L		4	58	61	
10	24	24	0	16	14	11	11	9	— 6	14	13	— 12	11	— 6	5	10'	— 11	
11	10'	11	1	4'	— 5	12	13	— 16	— 5	6'	2	— 11	13	11	6	39	— 38	
12	15	— 14	2	108	—105	—20	2 L		— 4	8'	— 10	— 10	30	— 26	7	12'	— 0	
			3	125	122	— 5	0'	4	— 2	15	— 18	— 9	16	— 16	8	34	33	
— 7	1 L	4	95	— 92	— 5	0'			1	28	30	— 8	26	23	9	11	— 13	
—12	10'	— 8	5	35	34	— 4	16	— 14	— 1	28	30	— 7	29	— 31	10	27	27	
—11	7'	— 1	6	21	19	— 3	23	22	0	12	— 14	— 6	11	— 6	11	13	12	
—10	12	— 10	7	35	34	— 2	12	8	1	24	21	— 5	13	— 14	12	19	— 21	
— 9	8'	9	8	20	22	— 1	28	— 27	2	61	64	— 4	23	22				
— 8	25	— 24	9	13'	— 9	0	14	13	3	94	— 97	— 3	11	— 10	— 2	2 L		
— 7	8'	1	10	27	26	1	7	— 6	4	42	45	— 2	24	22	— 12	17	15	
— 6	27	25	11	21	21	2	16	— 13	5	6'	6	— 1	34	34	— 11	7'	— 6	
— 5	0'	— 1	12	8'	6	3	6'	4	6	49	— 45	0	75	— 76	— 10	18	— 15	
— 4	21	21				4	18	— 20	7	17	16	1	197	202	— 9	8'	4	
— 3	29	24	— 1	1 L		5	35	— 35	8	30	— 31	2	80	— 78	— 8	8'	— 9	
— 2	21	— 18	—12	9'	— 9	6	32	36	9	29	— 30	3	9	0	— 7	10	— 8	
— 1	143	142	—11	31	— 32	7	23	— 26	10	24	25	4	115	109	— 6	44	— 39	
0	8	— 6	—10	53	54	8	22	— 21	11	17	— 18	5	69	— 64	— 5	52	— 54	
1	68	— 67	— 9	72	— 73	9	13	12	12	29	— 29	6	96	95	— 4	51	54	
2	151	153	— 8	34	— 31	10	3'	— 8	—12	2 L		7	70	— 69	— 3	67	— 68	
3	19	— 18	— 7	47	48	11	18	20	— 10	10'	— 3	8	11'	7	— 2	48	— 51	
4	12	— 10	— 6	92	— 90	12	17	— 18	— 9	1'	— 0	9	33	35	— 1	7	— 2	
5	23	— 20	— 5	48	44	—18	2 L		— 8	20	17	10	46	— 45	0	30	28	
6	24	23	— 4	64	— 62	— 7	12	3	— 7	10	6	11	12'	7	1	9	— 7	
7	53	— 50	— 3	14	— 12	— 6	13	— 9	— 6	15	18	12	22	— 18	2	15	— 18	
8	20	17	— 2	52	51	— 5	3'	2	— 5	26	— 26	— 6	2 L		3	91	91	
9	20	— 19	— 1	44	48	— 4	9'	— 8	— 4	27	26	— 12	11'	— 0	5	152	154	
10	70	— 71	2	120	124	— 3	23	— 21	— 3	20	19	— 11	3'	— 3	6	17	— 15	
11	56	56	3	29	30	— 2	24	26	— 2	41	— 41	— 10	0'	— 4	7	55	— 57	
12	36	— 37	4	41	39	— 1	33	— 31	— 1	8'	7	— 9	12'	12	8	114	116	
			5	12	— 12	0	38	— 36	0	13	— 14	— 8	14	— 18	9	34	— 37	
— 5	1 L	6	56	57	1	37	39	1	1	43	— 42	— 7	66	66	10	15	16	
—12	5'	0	7	30	30	2	30	— 33	2	25	28	— 6	28	— 28	11	0'	2	
—11	11'	7	8	30	— 27	3	11	13	3	39	— 39	— 5	19	— 20	12	10'	— 8	
—10	8'	3	9	3'	— 5	4	21	— 26	4	87	— 90	— 4	134	132				
— 9	36	36	10	19	20	5	19	14	5	80	79	— 3	72	— 72	0	2 L		
— 8	11	— 13	11	22	— 22	6	30	30	6	36	— 37	— 2	78	76	— 12	12	7	
— 7	9'	— 4	12	7'	— 1	7	17	— 18	7	40	— 40	— 1	13'	— 17	— 11	33	— 30	
— 6	93	89				8	22	22	8	20	18	0	6'	— 0	— 10	15	— 9	
— 5	27	— 27	—24	2 L		9	11'	— 7	9	10'	5	1	94	90	— 9	6'	— 1	
— 4	12	10	— 1	12'	9	10	30	34	10	8'	8	2	98	— 96	— 8	8'	— 7	
— 3	10	9	0	25	— 25	11	6'	— 5	11	0'	1	3	12	12	— 7	7'	— 2	
— 2	38	37	1	23	20	12	12'	7	12	9'	12	4	17	— 20	— 6	47	— 45	
— 1	33	— 30	2	7	8	—16	2 L		—10	2 L		5	22	— 16	— 5	76	75	
0	35	— 36	3	12	— 7	— 8	13	— 11	— 11	16	7	6	13	— 13	— 4	65	— 62	
1	35	33	4	14	15	— 7	17	16	— 10	9'	— 9	7	41	— 40	— 3	109	107	
2	214	—219	5	8'	— 5	— 6	24	— 21	— 9	5'	1	8	31	— 33	— 2	23	23	
3	194	190	6	18	17													

Sehr schwache Reflexe, die nicht mehr signifikant über dem Untergrund lagen, sind mit ' markiert. Sie wurden bei der Verfeinerung ausgeschlossen.

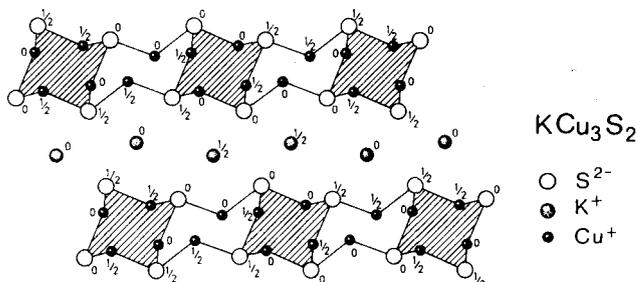
Tab. I. Atomparameter* der Verbindung KCu_3S_2 .

	K	Cu 1	Cu 2	Cu 3	S 1	S 2
x	0,1346(3)	0,0964(2)	0,1884(2)	0,0606(2)	0,1953(3)	0,5204(3)
z	0,0433(6)	0,6436(3)	0,4265(4)	0,4021(3)	0,6847(6)	0,2395(6)
U 11	0,021 (2)	0,023 (1)	0,019 (1)	0,029 (1)	0,011 (2)	0,012 (2)
U 33	0,019 (2)	0,025 (1)	0,036 (2)	0,018 (1)	0,017 (2)	0,016 (2)
U 13	0,007 (1)	0,016 (1)	0,016 (1)	0,012 (1)	0,006 (2)	0,008 (2)

* Für die Parameter U_{22} können keine signifikanten Werte angegeben werden, da nur die Schichten $h0l$, $h1l$ und $h2l$ vermessen wurden.

Tab. II. Interatomare Abstände in KCu_3S_2 [Å].

K - 2 S 2	3,20	Cu 1 - S 2	2,28	Cu 2 - S 1	2,24	Cu 3 - 2 S 2	2,32
2 S 2	3,39	2 S 1	2,40	S 2	2,34	S 1	2,37
2 S 1	3,27	S 2	3,04	2 S 1	2,86	S 1	3,56
S 1	3,39	Cu 2	2,63	2 Cu 2	2,63	2 Cu 2	2,68
2 Cu 2	3,52	2 Cu 3	2,69	Cu 1	2,63	2 Cu 1	2,69
Cu 3	3,52	2 Cu 3	2,95	2 Cu 3	2,68	Cu 3	2,84
Cu 3	3,63	Cu 1	2,88	Cu 3	3,40	2 Cu 1	2,95
2 Cu 1	3,66	2 K	3,66	2 K	3,52	K	3,52
Cu 1	3,77					K	3,63

Abbildung. Projektion der Struktur von KCu_3S_2 entlang der b -Achse.

verlaufen parallel b . Sie sind in Richtung a über zusätzliche Kupferatome, Cu 2, zu Schichten verknüpft, letztere haben nur zwei Schwefelnachbarn, die zusammen mit zwei weiter entfernten Schwefelatomen ein leicht verzerrtes Tetraeder bilden (siehe auch Tab. II).

Mit dem Auffinden der KCu_3S_2 -Phase wurde eine Lücke in den Strukturreihen ternärer Silber- und Kupfersulfide geschlossen, nachdem bereits für die Gruppierungen $[\text{Ag}_4\text{S}_3]^{2-}$ und $[\text{Cu}_4\text{S}_3]^{2-}$ ein gleicher Verknüpfungstyp gefunden werden konnte. Darüber hinaus ist mit KCu_3S_2 nunmehr in der Reihe der ternären Kaliumkupfersulfide die erste Phase mit ausschließlich formal einwertigem Kupfer nachgewiesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ W. BRONGER und C. BURSCHKA, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 109 [1976].

² C. BURSCHKA und W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, [1976] 109.

³ W. RÜDORFF, H. G. SCHWARZ und M. WALTER, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 141 [1952].