

Kristallstruktur von NH_4CuS_4

The Crystal Structure of NH_4CuS_4

Christian Burschka*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **35b**, 1511–1513 (1980); eingegangen am 31. Juli 1980

Crystal Structure, Copper Polysulfides, Chain Polymers

NH_4CuS_4 was prepared according to syntheses reported in the literature. Orthorhombic crystals could be grown ($P2_12_12_1$, $a = 5.249(1)$, $b = 8.444(2)$, $c = 12.782(2)$ Å, $Z = 4$), the structure of which was solved from X-ray diffractometer data ($R = 0.031$ for 767 obs. reflections). In the solid state $(\text{CuS}_4)^{-}$ -chelate rings are linked *via* additional Cu-S-bonds to form one-dimensional polymeric anions.

Einleitung

Monomere Molekülverbindungen, in denen S_4^{2-} - oder S_2^{2-} -Ketten unter Ringschluß als zweizählige Liganden eines Nebengruppenelementes fungieren, sind aus mehreren neueren Veröffentlichungen bekannt [1]. Unklarheit herrscht dagegen immer noch über Strukturdetails des schon von Hofmann und Höchtlen [2] synthetisierten NH_4CuS_4 . 1964 schloß Gattow [3] auf Grund spektroskopischer und erster röntgenographischer Untersuchungen an dieser Verbindung einerseits auf die Existenz von S_4^{2-} -Ketten, andererseits auf tetraedrische Koordination des Kupfers im festen Zustand. Eine eindeutige Aufklärung der Struktur wurde offenbar durch starke Störungen in den untersuchten Kristallen erheblich erschwert. Andere Autoren berichteten ebenfalls über Schwierigkeiten bei der Kristallisation einer ähnlichen Verbindung, nämlich $(\text{NH}_4)_2\text{PdS}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hier wurde eine polymere Struktur ermittelt, in der Pd-Atome über stark fehlgeordnete Polysulfidketten mehrdimensional verknüpft sind [4]. Chelatringer treten nicht auf. Die Frage, ob nun NH_4CuS_4 seinerseits ähnliche Strukturmerkmale aufweist oder aber diskrete $(\text{CuS}_4)^{-}$ -Chelatringer enthält, sollte durch eine neue röntgenographische Untersuchung geklärt werden.

Strukturaufklärung

NH_4CuS_4 -Synthesen nach Literaturangaben [3] lieferten die Verbindung zwar in Grammengen, jedoch nur in Form äußerst dünner kleinerer Kristallnadeln, die für die Gewinnung genauer Strukturdaten ungeeignet waren. Nach dem Guinier-Ver-

fahren angefertigte Röntgendiagramme pulverförmiger Proben dieser Präparate enthielten sehr viele Linien und konnten bisher nicht indiziert werden.

Bei mehrwöchigem Stehenlassen wuchsen jedoch in der abgetrennten Mutterlauge vereinzelt kompakte säulenförmige Kristalle bis zu einer Länge von 0,6 mm heran. Ein Exemplar mit Abmessungen von $0,1 \times 0,1 \times 0,4$ mm wurde ausgewählt und unter Schutzgas in ein Markröhrchen präpariert.

Die röntgenographische Vermessung des Kristalls (Syntex-P $2_12_12_1$ -Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069$ Å) ergab eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5,249(1)$, $b = 8,444(2)$ und $c = 12,782(2)$ Å. Diese Werte wurden über eine least-squares-Rechnung mit 20 zentrierten Reflexen im Bereich $2\theta = 24\text{--}29^\circ$ erhalten. Von 795 im Bereich $2\theta = 5\text{--}45^\circ$ registrierten Reflexintensitäten waren 767 symmetrieunabhängig und als beobachtet klassifiziert ($I_0 > 2,96 \sigma(I_0)$). Regelmäßige Auslöschung der Reflexe $h00$, $0k0$ und $00l$ mit h , k oder $l = 2n + 1$ ließ das Vorliegen der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) erkennen. Unter der Annahme, daß die Zelle vier Formeleinheiten enthält ($\rho_{\text{calc}} = 2,46 \text{ g/cm}^3$) konnte mit Hilfe direkter Methoden zur Phasenbestimmung der Strukturparameter (Multan-Programm) ein Strukturmodell erhalten werden. Die Verfeinerung ergab nach wenigen least-squares-Zyklen einen R -Wert von $R = 0,031$ ($R_w = 0,048$). Die bei diesem Stand erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. I angegeben, Tab. II enthält eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände und Winkel. Die Wasserstoffatome des NH_4^+ -Ions wurden im Modell nicht berücksichtigt. Die Restelektronendichte enthielt oberhalb von $0,5 \text{ e/Å}^3$ nur zwei Maxima mit $0,89$ und $0,54 \text{ e/Å}^3$. Sämtliche Rechnungen wurden

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Ch. Burschka.
0340-5087/80/1200-1511/\$ 01.00/0

Atom	x	y	z	B [\AA^2]		
Cu	0,0247(1)	0,1450(1)	0,4340(1)			
S1	0,3704(3)	0,3027(2)	0,4000(1)			
S2	-0,3720(3)	0,1416(2)	0,3350(1)			
S3	-0,4466(3)	-0,0704(2)	0,4141(1)			
S4	0,1690(3)	-0,1054(2)	0,3924(1)			
N	0,1615(12)	0,0668(7)	0,1577(4)	2,6(1)		

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cu	1,29(3)	1,75(3)	2,33(3)	-0,08(2)	0,25(2)	-0,44(2)
S1	1,19(5)	1,30(5)	1,80(5)	0,03(4)	0,07(4)	-0,06(4)
S2	1,31(4)	1,69(5)	1,38(4)	-0,14(5)	0,16(4)	-0,04(4)
S3	1,32(5)	1,57(5)	1,92(5)	0,21(4)	0,07(4)	0,11(4)
S4	1,44(5)	1,27(5)	2,50(6)	-0,19(4)	0,17(5)	-0,24(4)

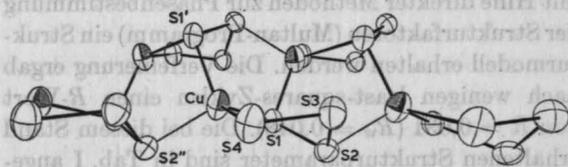
Tab. I. Strukturparameter für NH_4CuS_4 .Tab. II. Interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von NH_4CuS_4 .

Cu - S1	2,293(2)	S1 - Cu - S4	103,2(1)
Cu - S1'	2,313(2)	S1' - Cu - S4	120,1(1)
Cu - S4	2,307(2)	S1 - Cu - S2''	125,8(1)
Cu - S2''	2,437(2)	S1 - Cu - S1'	109,9(1)
S2 - S1	2,090(2)	Cu - S4 - S3	99,2(1)
S2 - S3	2,093(2)	S4 - S3 - S2	104,0(1)
S4 - S3	2,058(2)	S3 - S2 - S1	104,1(1)
		S2 - S1 - Cu	102,1(2)
		Cu - S1 - Cu'	102,4(1)
		S2 - S1 - Cu'	105,2(1)

mit Programmen des Syntex-XTL-Systems auf einem Nova 1200-Kleincomputer erstellt.

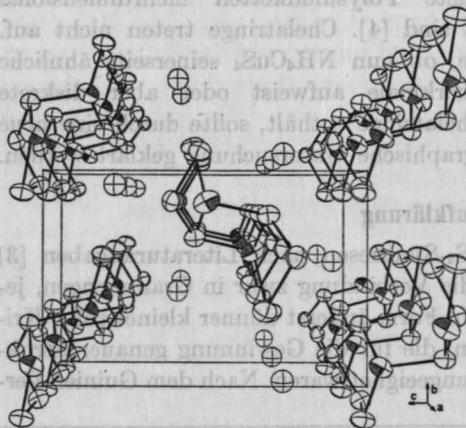
Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Kristallstruktur von NH_4CuS_4 enthält als charakteristisches Merkmal eindimensional unendlich verknüpfte (CuS_4) -Chelatanionen. Sie unterscheidet sich damit von den bekannten Strukturen anderer Polysulfidchelate mit MS_n -Ringen ($M = \text{Übergangsmetall}$, $n = 4,5$), bei denen es sich ausnahmslos um monomere Verbindungen handelt.

Abb. 1. Verknüpfung der CuS_4 -Chelatanionen in der Kristallstruktur von NH_4CuS_4 .

Kupfer ist von Schwefel verzerrt tetraedisch koordiniert, wobei sich die Verzerrung des umgebenden Polyeders näherungsweise als Stauchung

entlang einer der zweizähligen Achsen beschreiben läßt, die zur Aufweitung zweier Tetraederwinkel auf über 120° führt (vgl. Tab. II). Zwei Koordinationsstellen am Kupfer werden unter Ringschluß von den beiden endständigen Atomen (S1 und S4) der S_4 -Polysulfidkette besetzt (vgl. Abb. 1). Während eines der beiden übrigen Schwefelatome ($\text{S2}''$) mit $2,437 \text{ \AA}$ schon deutlich weiter vom Metallatom entfernt ist, unterscheidet sich der Bindungsabstand des anderen ($\text{S1}'$) mit $2,313 \text{ \AA}$ nur geringfügig von den Cu-S-Bindungen (Cu-S1: $2,293 \text{ \AA}$, Cu-S4: $2,307 \text{ \AA}$) innerhalb des CuS_4 -Ringes. Durch die Bindung Cu-S1' werden benachbarte CuS_4 -Ringe, die im Kristall über eine parallel a verlaufende 2_1 -Schraubenachse symmetrieverknüpft sind, in der gleichen Richtung auch fortlaufend chemisch verbrückt. Abb. 2 veranschaulicht die Anordnung der entstehenden Polyanionen relativ zur Elementar-

Abb. 2. Perspektivische Abbildung eines Ausschnitts der Kristallstruktur von NH_4CuS_4 .

tarzelle sowie die Positionen der dazwischenliegenden NH_4^+ -Kationen.

Andere Verbindungen, in denen das endständige Atom einer Polysulfidkette mit mehr als zwei Gliedern zwei Metallzentren verbrückt, sind bisher nicht bekannt. Dagegen kennt man Gruppierungen

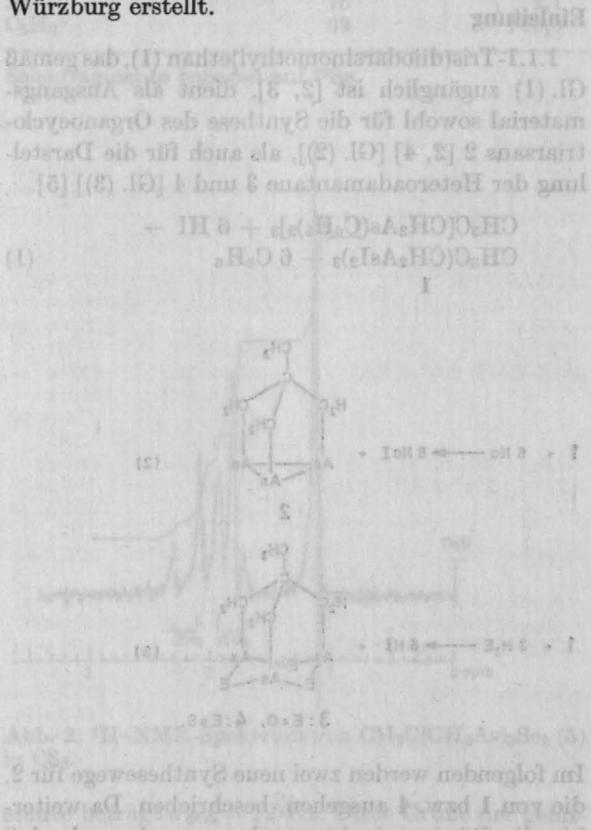
der Form $\begin{matrix} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{S-S} \\ \diagup \\ \text{M} \end{matrix}$ mit dreifach koordiniertem

Schwefel in Übergangsmetallclustern. $\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{S}_6$ [5] und $[\text{SCo}_3(\text{CO})_7]_2\text{S}_2$ [6] sind Beispiele hierfür.

Mit dem Auffinden der vorliegenden Struktur wird eine von Fehér *et al.* [7] mitgeteilte Beobachtung über die Polymorphie von Tetrachalcogenocupraten bestätigt. Die durch Gattow charakterisierte Modifikation kristallisiert ebenfalls rhombisch ($a = 13,14 \text{ \AA}$, $b = 17,08 \text{ \AA}$, $c = 5,36 \text{ \AA}$) [3] und die Abmessungen der Elementarzellen geben

Anlaß zu der Vermutung, daß gemeinsame Strukturmerkmale vorliegen: Zwei der Gitterkonstanten sind sich sehr ähnlich (a bzw. c), während sie sich in der dritten Richtung um annähernd den Faktor 2 unterscheiden. Ein fundierter Vergleich der Koordinationsverhältnisse wird jedoch erst möglich, wenn auch von der zweiten Modifikation genaue Strukturparameter bekannt sind. Leider gelang bisher die Darstellung gut kristalliner Proben im präparativen Maßstab bei keiner der beiden Phasen, so daß sie bezüglich ihrer Reaktivität noch nicht charakterisiert werden konnten. Hier sind weitere Untersuchungen nötig.

Die beiden abgebildeten ORTEP-Plots wurden auf der Anlage des Rechenzentrums der Universität Würzburg erstellt.



- [1] M. Schmidt u. G. G. Hoffmann, Z. Naturforsch. **34b**, 451 (1979).
- [2] K. A. Hofmann u. F. Höchtlen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 245 (1904).
- [3] G. Gattow u. O. Rosenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 269 (1964).
- [4] P. S. Haradem, J. L. Cronin, R. A. Krause u. L. Katz, Inorg. Chim. Acta **25**, 173 (1977).

- [5] V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3756 (1969).
- [6] D. L. Stevenson, V. R. Magnusson u. L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3727 (1967).
- [7] F. Fehér, G. Jansen u. K. Seyfried, Angew. Chem. **74**, 496 (1962).