

# LaS<sub>1.9</sub>, CeS<sub>1.9</sub>, PrS<sub>1.9</sub>, NdS<sub>1.9</sub> und GdS<sub>1.9</sub>: Fünf neue Lanthanoidpolysulfide – Synthese und Kristallstrukturen und ihre Strukturbeziehung zum ZrSSi-Typ

## LaS<sub>1.9</sub>, CeS<sub>1.9</sub>, PrS<sub>1.9</sub>, NdS<sub>1.9</sub>, and GdS<sub>1.9</sub>: Five new Lanthanide Polysulfides – Syntheses, Crystal Structures and their Structural Relationship to the ZrSSi Type

Thomas Doert<sup>a,\*</sup>, Christian Graf<sup>a</sup>, Petra Lauxmann<sup>b</sup> und Thomas Schleid<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

<sup>b</sup> Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 2007.

**Abstract.** Crystals of the five new lanthanide polysulfides LaS<sub>1.9</sub>, CeS<sub>1.9</sub>, PrS<sub>1.9</sub>, NdS<sub>1.9</sub>, and GdS<sub>1.9</sub> have been prepared by different synthetic routes. According to X-ray structure analyses, the compounds adopt the tetragonal CeSe<sub>1.9</sub> type structure (space group:  $P4_2/n$ , no. 86) with the lattice parameters  $a = 9.111(1)$  Å,  $c = 16.336(2)$  Å (LaS<sub>1.9</sub>),  $a = 9.015(3)$  Å,  $c = 16.168(4)$  Å (CeS<sub>1.9</sub>),  $a = 8.947(3)$  Å,  $c = 16.054(4)$  Å (PrS<sub>1.9</sub>),  $a = 8.901(3)$  Å,  $c = 16.022(4)$  Å (NdS<sub>1.9</sub>), and  $a = 8.714(1)$  Å,  $c = 15.791(1)$  Å

(GdS<sub>1.9</sub>), respectively. The crystal structure consists of puckered [LnS] double slabs and planar sulfur layers alternating along [001]. Each planar sulfur layer contains disulfide dumbbells, isolated anions and ordered vacancies.

**Keywords:** Lanthanides; Polysulfides; Crystal structures; Symmetry relationships

### Einleitung

Die Strukturchemie von Polysulfiden und Polyseleniden  $LnCh_{2-\delta}$  der dreiwertigen Lanthanoidmetalle ( $Ln = La - Nd, Sm, Gd - Tm, Lu$ ;  $Ch = S, Se$ ;  $0 \leq \delta < 0.4$ ) zeichnet sich durch eine Vielfalt unterschiedlich zusammengesetzter Verbindungen aus, die alle strukturell eng miteinander verwandt sind [1–4]. Soweit die Kristallstrukturen aufgeklärt werden konnten, bestehen sie aus einer alternierenden Stapelabfolge von gewellten Doppelschichten aus  $Ln$ - und  $Ch$ -Atomen und planaren Schichten aus  $Ch$ -Atomen. Die gleiche Atomanordnung findet man auch in den Verbindungen des ZrSSi-Typs [5], den wir als Aristotyp für diese Strukturen heranziehen [6]. In ZrSSi selbst bestehen die gewellten Doppelschichten aus Zr- und S-Atomen, während die Si-Atome eine reguläre quadratisch-planare Schicht bilden. Aus elektronischen Gründen findet man bei den Lanthanoidpolychalkogeniden  $LnCh_{2-\delta}$  stets verzerrte Strukturvarianten, die durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen

zwischen den Chalkogenatomen in den planaren Schichten gekennzeichnet sind. Die Disulfide  $LnS_{2.0}$  und die Diselenide  $LnSe_{2.0}$  zeigen dabei fischgrätenartige Muster von  $Ch_2^{2-}$ -Anionen [2]. Die Verbindungen mit  $\delta > 0$  weisen in ihren planaren Chalkogenschichten Leerstellen sowie isolierte  $Ch^{2-}$ -Anionen zur Ladungskompensation auf.

Von den vollständig aufgeklärten Kristallstrukturen der Verbindungen  $LnCh_{2-\delta}$  ist SmS<sub>1.9</sub> das bislang einzige Beispiel eines Polysulfids mit  $\delta = 0.1$  [3d], wohingegen die seltenhomologen Verbindungen  $LnSe_{1.9}$  der Lanthanoidmetalle Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium bekannt sind [3a–c, 3e]. Strukturdaten für Verbindungen mit  $\delta > 0.1$  wurden indessen für die Sulfide DyS<sub>1.76</sub>, DyS<sub>1.84</sub>, HoS<sub>1.863</sub> und GdS<sub>1.82</sub> publiziert [4], doch hier stehen Untersuchungen zu den entsprechenden Selenanaloga weitgehend aus. Während für GdS<sub>1.82</sub> eine modulierte Kristallstruktur beschrieben wurde, zeichnen sich die für die Polysulfide von Dysprosium und Holmium entwickelten Strukturmodelle durch ein kaum verstandenes Fehlordnungsmuster aus. Im Folgenden wird über die Synthese und Struktur der fünf neuen Lanthanoidpolysulfide LaS<sub>1.9</sub>, CeS<sub>1.9</sub>, PrS<sub>1.9</sub>, NdS<sub>1.9</sub> und GdS<sub>1.9</sub> berichtet, von denen Kristalle über unterschiedliche Syntheserouten hergestellt werden können.

### Experimentelles

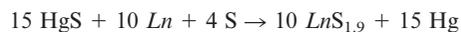
Für die Synthesen werden Kieselglasampullen mit eingesetzten Glaskohlenstoffiegeln verwendet. Das Einwiegen der Edukte er-

\* Priv.-Doz. Dr. Thomas Doert  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Dresden  
Helmholtzstr. 10  
D-01069 Dresden  
Fax: +49 (0)351 463 37287  
E-mail: thomas.doert@chemie.tu-dresden.de

folgt unter Argon (99.996 %, Messer-Griesheim, Krefeld) als Schutzgas. Die Ampullen werden anschließend unter dynamischem Vakuum ( $p < 10^{-4}$  bar) gasdicht abgeschmolzen.

Die für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle der Titelverbindungen  $LnS_{1,9}$  werden durch Reaktion der Metalle  $Ln$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$  und  $Gd$ ; alle: 99.9 %, Treibacher AG, Althofen/A) mit Schwefel (99.9 %, Merck KGaA, Darmstadt, aus  $CS_2$  umkristallisiert und anschließend doppelt sublimiert) in einer KCl-Schmelze (99.9 %, Merck, Darmstadt), vor der Reaktion unter dynamischem Vakuum aufgeschmolzen bei  $T = 800$  °C und anschließendes langsames Abkühlen ( $3 \text{ K h}^{-1}$ ) gewonnen. Die Reaktionen liefern durchweg kristalline Produkte mit Kristallen von bis zu 0.2 mm Kantenlänge. Da es sich bei den Zielverbindungen um luft- und feuchtigkeitsbeständige Verbindungen handelt, können die Ampullen an Luft aufgebrochen, die Reaktionsprodukte mit Hilfe eines Wasser-Ethanol-Gemisches chloridfrei gewaschen und an Luft getrocknet werden. Während die Röntgenpulverdiffraktogramme (Stoe STADI P,  $CuK\alpha_1$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, Silicium als interner Standard) der Lanthan-, Praseodym- und Neodymproben noch einige wenige Reflexe der entsprechenden Disulfide  $LnS_{2,0}$  enthalten, fallen  $CeS_{1,9}$  und  $GdS_{1,9}$  unter diesen Bedingungen phasenrein an.

Einkristalle der Titelverbindungen fallen auch bei Versuchen zur Darstellung ternärer Quecksilber-Lanthanoid(III)-Sulfide (etwa vom Formeltyp  $HgLn_2S_4$ ) gemäß der Reaktion



in einem Überschuss von  $CsCl$  (p. a., Merck, Darmstadt) als Flussmittel bei 700 °C an [7]. Dabei dient offenbar das Quecksilbersulfid  $HgS$  (p. a., Aldrich, Steinheim) durch Pyrolyse als Schwefeldonor. Die als Zielprodukte gewünschten ternären Sulfide werden auf diesem Wege allerdings nicht erhalten. Nachträglich angestellte Abschätzungen der Partialdruckverhältnisse zeigen, dass neben Quecksilber nur wenige andere Metallsulfide, wie etwa  $PtS$  unter Zersetzung als Schwefeldonor zur Synthese von Lanthanoidpolysulfiden geeignet sind [8].

$GdS_{1,9}$  ist nach unserem Kenntnisstand das schwefelreichste Sulfid des Gadoliniums. Damit eröffnet sich für diese Verbindung noch eine weitere Syntheseroute, nämlich über eine Metathesereaktion aus wasserfreiem Gadoliniumtrichlorid  $GdCl_3$  (99.9 %, Strem Chemicals, Kehl) und einem Alkalimetallpolysulfid (z. B.  $Na_2S_2$ ) etwa gemäß



$Na_2S_2$  wurde aus Natrium (99.9 %, Strem Chemicals, Kehl), Schwefel (s. o.) und getrocknetem  $H_2S$  (99 %, Messer Griesheim, Krefeld) in absolutiertem Ethanol synthetisiert und mehrere Tage im dynamischen Vakuum getrocknet [9]. Das bei der Reaktion entstehende  $NaCl$  wirkt dabei einerseits zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte, andererseits aber auch als Flussmittel. Folgerichtig erhält man unter Anwendung des gleichen Temperaturprogramms wie bei den o. a. Flussmittelsynthesen Produktgemenge, die kristallines  $GdS_{1,9}$  enthalten. Das entstandene Alkalimetallhalogenid wird wiederum durch Waschen mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch entfernt und das verbleibende Gemenge aus  $GdS_{1,9}$  und Schwefel an Luft getrocknet. Hernach können  $GdS_{1,9}$ -Kristalle, z. B. für röntgenographische Untersuchungen, mechanisch ausgelesen werden.

Für die weiteren röntgenographischen Charakterisierungen wurden geeignet erscheinende Kristalle der Titelverbindungen ausgewählt und mit Hilfe von Zapon-Lack auf Glasfäden befestigt. Die Datensammlung für jeden dieser Kristalle wurde auf einem Bildplattendiffraktometer (IPDS-1 oder IPDS-2 der Firma Stoe & Cie., Darmstadt;  $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) bei 293 K durchgeführt. Die über die unterschiedlichen Reaktionswege erhaltenen Kristalle von  $LaS_{1,9}$ ,  $CeS_{1,9}$ ,  $PrS_{1,9}$ ,  $NdS_{1,9}$  und  $GdS_{1,9}$  sind bisweilen stark verwachsen und fallen in einigen Fällen partiell merodrisch verzwilligt an (vgl. dazu auch die Strukturbestimmung an  $SmS_{1,9}$  [3d]). Die vergleichsweise großen Standardabweichungen bei den Strukturmodellen von  $CeS_{1,9}$  und  $PrS_{1,9}$  (s. Tabellen 1 und 3) können sicher auf verfälschte Reflexintensitäten durch Streubeiträge anderer Individuen (Verzwilligungen bzw. Anwachsungen) zurückgeführt werden.

Die Datenreduktion, einschließlich Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur, sowie die Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallgestalt (X-SHAPE, [10a]) wurden mit dem Programm X-RED [10b] vorgenommen. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket SHELX-97 [11]. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden allerdings stets jene atomaren Lageparameter eingesetzt, die gemäß des in Abbildung 1 dargestellten *Bärnighausen*-Stammbaums [12] aus den Punktlagen des  $ZrSSi$ -Typs hergeleitet werden können.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim FIZ-Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Fax: (+49) 7247 808 666, E-Mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-416288 ( $LaS_{1,9}$ ), CSD-416289 ( $CeS_{1,9}$ ), CSD-416290 ( $PrS_{1,9}$ ), CSD-416291 ( $NdS_{1,9}$ ) und CSD-416804 ( $GdS_{1,9}$ ) sowie der Angabe des Zeitschriftenzitats und der Autoren angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Wie die Kristallstrukturanalysen ergeben, kristallisieren die fünf Lanthanoidpolysulfide  $LaS_{1,9}$ ,  $CeS_{1,9}$ ,  $PrS_{1,9}$ ,  $NdS_{1,9}$  und  $GdS_{1,9}$  isotyp zu den selenhomologen Verbindungen  $LnSe_{1,9}$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$  und  $Sm$ , [3a–c, 3e]) sowie zu dem bereits bekannten Samariumpolysulfid  $SmS_{1,9}$  [3d] tetragonal in der Raumgruppe  $P4_2/n$  (Nr. 86) mit 20 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Besetzungsparameter aller Atome werden im Rahmen der Standardabweichungen zu eins gefunden, Unterbesetzungen waren nicht festzustellen. Die kristallographischen Daten der Titelverbindungen und die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 1 und 2 dargelegt, interatomare Abstände finden sich in Tabelle 3.

In den Kristallstrukturen der Titelverbindungen alternieren gewellte  $[LnS]$ -Doppelschichten mit planaren Schwefelschichten entlang der  $c$ -Achse; Abbildung 1. Mit Ausnahme des  $EuSe_2$  (einer Verbindung des zweiwertigen Europiums [13]) liegen die Lanthanoidmetalle in den Polychalkogeniden  $LnCh_{2-\delta}$  ( $Ln = La - Lu$ ;  $Ch = S, Se, Te$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.3$ ) stets als  $Ln^{3+}$ -Kationen vor, wie magnetische Messungen an einer Reihe von Beispielen belegen (vgl. z. B. [3a] und [14]). Da die Chalkogenatome in den gewellten  $[LnCh]$ -Doppelschichten untereinander keine Bindungen eingehen, sind sie als  $Ch^{2-}$ -Anionen zu beschreiben. Damit wären die Dop-

**Tabelle 1** Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse für LaS<sub>1,9</sub>, CeS<sub>1,9</sub>, PrS<sub>1,9</sub>, NdS<sub>1,9</sub> und GdS<sub>1,9</sub>

Summenformel	LaS <sub>1,9</sub>	CeS <sub>1,9</sub>	PrS <sub>1,9</sub>	NdS <sub>1,9</sub>	GdS <sub>1,9</sub>
Formelmass / g mol <sup>-1</sup> ; F(000)	199.82; 1748	201.03; 1768	201.82; 1788	205.15; 1808	218.16; 1888
Temperatur / K			293(2)		
Diffraktometer	IPDS-1	IPDS-2	IPDS-1	IPDS-1	IPDS-2
Wellenlänge			MoK $\alpha$ (0.71073 Å), Graphit-Monochromator		
Kristallsystem; Raumgruppe; Z			tetragonal; P <sub>4</sub> /n; 20		
Zellparameter a / Å	9.111(1)	9.015(3)	8.947(3)	8.901(3)	8.714(1)
c / Å	16.336(2)	16.168(4)	16.054(4)	16.022(4)	15.791(1)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1356.1(3)	1313.9(7)	1285.1(7)	1269.4(6)	1199.1(8)
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	4.85	5.08	5.20	5.37	6.04
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	16.7	18.4	20.0	21.6	28.9
Kristallabmessungen / mm	0.10 × 0.04 × 0.1	0.08 × 0.01 × 0.01	0.10 × 0.05 × 0.03	0.05 × 0.03 × 0.02	0.07 × 0.05 × 0.02
Messbereich	2.47 ≤ $\theta$ ≤ 23.98° -10 ≤ h, k ≤ 10	2.52 ≤ $\theta$ ≤ 31.91° -13 ≤ h, k ≤ 13	2.54 ≤ $\theta$ ≤ 22.26° -9 ≤ h, k ≤ 9	2.54 ≤ $\theta$ ≤ 23.96° -10 ≤ h, k ≤ 10	2.58 ≤ $\theta$ ≤ 33.37° -13 ≤ h, k ≤ 13
Reflexe beobachtet / unabhängig	11517 / 1061	25831 / 2263	8993 / 823	10689 / 987	31844 / 2343
R <sub>int</sub>	0.073	0.102	0.083	0.059	0.059
Absorptionskorrektur			X-RED [10b]; numerisch		
T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0.670 / 0.809	0.238 / 0.851	0.110 / 0.217	0.327 / 0.450	0.067 / 0.345
Verfeinerungsmethode			SHELXL [11]; volle Matrix gegen F <sup>2</sup>		
Daten/Restriktionen/Parameter	1061 / 0 / 68	2263 / 0 / 68	823 / 0 / 68	987 / 0 / 68	2343 / 0 / 68
Goodness-of-fit	1.05	1.10	0.98	1.06	1.18
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.029; 0.053	0.049; 0.064	0.036; 0.086	0.024; 0.045	0.025; 0.066
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub>	0.063; 0.061	0.090; 0.072	0.058; 0.096	0.045; 0.049	0.029; 0.068
Extinktionsparameter	0.00029(3)	0.00024(3)	0.00017(5)	0.00064(3)	0.00262(9)
max./min. Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.01 / -0.87	2.05 / -1.45	1.87 / -2.78	0.64 / -0.82	1.36 / -1.99

**Tabelle 2** Lageparameter (× 10<sup>4</sup>) und isotrope Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup> × 10<sup>4</sup>) von LaS<sub>1,9</sub>, CeS<sub>1,9</sub>, PrS<sub>1,9</sub>, NdS<sub>1,9</sub>, und GdS<sub>1,9</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
La1	2500	7500	6127(1)	6(1)	Nd1	2500	7500	6136(1)	5(1)
La2	4591(1)	1516(1)	1234(1)	7(1)	Nd2	4590(1)	1514(1)	1228(1)	5(1)
La3	4438(1)	1462(1)	6016(1)	7(1)	Nd3	4446(1)	1459(1)	6023(1)	5(1)
S1	2500	7500	4326(2)	8(1)	S1	2500	7500	4334(2)	7(1)
S2	4510(3)	1512(3)	4244(1)	8(1)	S2	4514(2)	1514(2)	4255(1)	6(1)
S3	4468(3)	1478(3)	9379(1)	8(1)	S3	4469(2)	1477(3)	9379(1)	7(1)
S4	7500	7500	7500	12(1)	S4	7500	7500	7500	7(1)
S5	287(3)	8002(3)	2492(1)	10(1)	S5	281(2)	8024(3)	2493(1)	9(1)
S6	812(3)	8869(3)	7500(1)	8(1)	S6	780(2)	8857(2)	7499(1)	7(1)
Ce1	2500	7500	6131(1)	5(1)	Gd1	2500	7500	6143(1)	7(1)
Ce2	4591(1)	1518(1)	1230(1)	7(1)	Gd2	4588(1)	1514(1)	1222(1)	7(1)
Ce3	4439(1)	1460(1)	6017(1)	7(1)	Gd3	4453(1)	1455(1)	6031(1)	7(1)
S1	2500	7500	4330(2)	7(1)	S1	2500	7500	4342(2)	7(1)
S2	4512(2)	1515(3)	4249(1)	8(1)	S2	4513(1)	1519(1)	4267(1)	7(1)
S3	4469(3)	1477(3)	9379(1)	8(1)	S3	4466(1)	1488(1)	9378(1)	8(1)
S4	7500	7500	7500	7(1)	S4	7500	7500	7500	8(1)
S5	286(2)	8019(3)	2492(1)	10(1)	S5	277(1)	8040(1)	2497(1)	10(1)
S6	810(3)	8873(3)	7498(1)	9(1)	S6	748(1)	8836(1)	7498(1)	9(1)
Pr1	2500	7500	6134(1)	6(1)					
Pr2	4580(1)	1515(1)	1228(1)	8(1)					
Pr3	4449(1)	1465(1)	6021(1)	7(1)					
S1	2500	7500	4334(3)	6(1)					
S2	4519(4)	1521(3)	4248(2)	8(1)					
S3	4465(4)	1487(5)	9372(2)	8(1)					
S4	7500	7500	7500	12(2)					
S5	294(4)	8029(5)	2493(2)	17(1)					
S6	795(4)	8858(5)	7499(2)	11(1)					

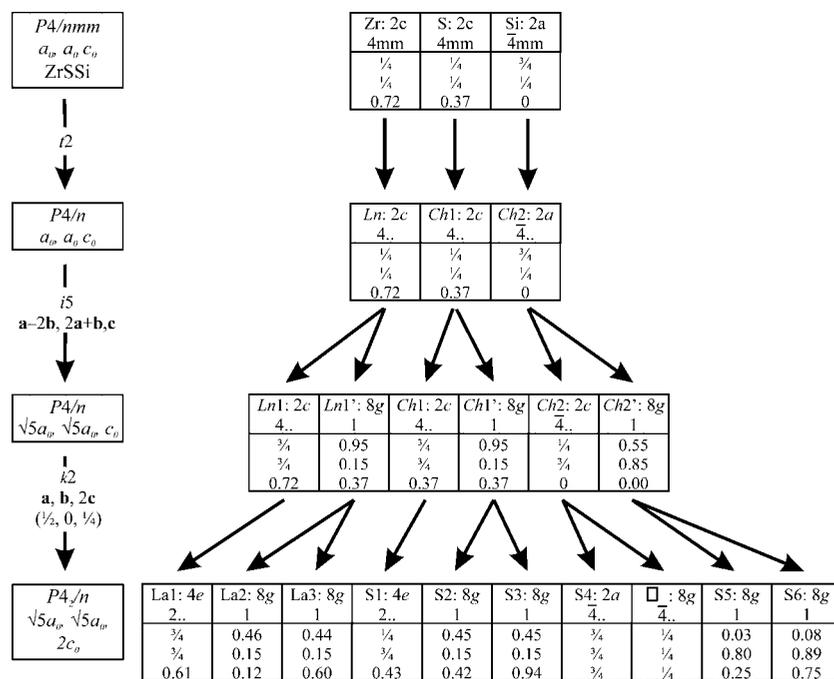
Der isotrope Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

pelschichten formal als [LnCh]<sup>+</sup> und die Chalkogenatome der planaren Schichten als Ch<sup>-</sup> anzusehen. Im Falle der Lanthanoiddisulfide LnS<sub>2</sub> und -diselenide LnSe<sub>2</sub> ( $\delta = 0$ ) tritt in der planaren Chalkogenschicht mit Ch<sup>-</sup> die bereits beschriebene Dimerisierung zu hantelförmigen Ch<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Dianionen ein [2]. Bei den vorliegenden Verbindungen LnS<sub>1,9</sub> ist die planare Schwefelschicht ausgedünnt: Lediglich neun von zehn möglichen Positionen sind mit Schwefelatomen

**Tabelle 3** Ausgewählte interatomare Abstände von LaS<sub>1,9</sub>, CeS<sub>1,9</sub>, PrS<sub>1,9</sub> und NdS<sub>1,9</sub> in Å (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Angabe der Symmetriecodes verzichtet)

Abstände	LaS <sub>1,9</sub>	CeS <sub>1,9</sub>	PrS <sub>1,9</sub>	NdS <sub>1,9</sub>	GdS <sub>1,9</sub>	
Ln1 – S2	2.933(3)	2.902(2)	2.874(4)	2.865(2)	2.815(1)	2 ×
Ln1 – S1	2.942(4)	2.911(3)	2.890(6)	2.884(3)	2.845(2)	
Ln1 – S6	2.992(2)	2.957(2)	2.932(3)	2.925(2)	2.876(1)	2 ×
Ln1 – S3	3.030(3)	2.999(2)	2.976(3)	2.961(2)	2.906(1)	2 ×
Ln1 – S5	3.041(3)	3.008(2)	2.979(3)	2.971(2)	2.924(1)	2 ×
Ln2 – S1	2.944(1)	2.912(1)	2.901(2)	2.877(1)	2.824(1)	
Ln2 – S4	2.952(1)	2.925(1)	2.900(1)	2.892(7)	2.849(1)	
Ln2 – S2	3.010(3)	2.980(2)	2.962(3)	2.945(2)	2.892(1)	
Ln2 – S3	3.030(3)	2.996(3)	2.978(4)	2.953(2)	2.901(1)	
Ln2 – S6	3.034(2)	3.004(2)	2.975(3)	2.953(2)	2.893(1)	
Ln2 – S3	3.033(2)	2.995(2)	2.980(3)	2.963(2)	2.915(2)	
Ln2 – S2	3.058(3)	3.026(3)	2.988(4)	2.986(2)	2.924(1)	
Ln2 – S6	3.180(3)	3.153(2)	3.124(4)	3.100(2)	3.033(1)	
Ln2 – S5	3.224(3)	3.185(2)	3.161(4)	3.146(2)	3.086(1)	
Ln3 – S3	2.899(3)	2.870(3)	2.849(4)	2.835(2)	2.782(1)	
Ln3 – S2	2.896(2)	2.859(2)	2.848(3)	2.830(2)	2.783(1)	
Ln3 – S2	2.906(2)	2.876(3)	2.859(4)	2.839(2)	2.786(2)	
Ln3 – S5	2.916(3)	2.894(2)	2.867(4)	2.853(2)	2.798(1)	
Ln3 – S3	2.934(3)	2.908(2)	2.867(4)	2.872(2)	2.824(1)	
Ln3 – S6	2.934(3)	2.902(2)	2.881(4)	2.872(2)	2.829(1)	
Ln3 – S1	2.998(1)	2.968(1)	2.938(2)	2.925(1)	2.868(1)	
Ln3 – S5	3.172(2)	3.130(2)	3.110(3)	3.088(2)	3.026(1)	
S5 – S6	2.138(3)	2.131(3)	2.138(4)	2.138(3)	2.142(1)	
S5...S6	3.022(3)	2.971(3)	2.951(4)	2.929(3)	2.865(1)	
S4...S6	3.265(3)	3.230(3)	3.189(4)	3.156(3)	3.060(1)	4 ×

besetzt, eine Position bleibt unbesetzt. Aus Gründen der Ladungsneutralität müssen die verbleibenden Schwefelatome dann in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept [15] resultiert für die Schichtatome eine formale Bindigkeit von 8/9. Demnach sollten acht Atome formal als S<sup>-</sup> vorliegen, welche dann wiederum aus elektronischen Gründen zu S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Hanteln di-



**Abbildung 1** Bärnighausen-Stammbaum zur Verdeutlichung der Symmetriezusammenhänge zwischen dem ZrSSi-Typ und dem  $CeSe_{1.9}$ -Typ (am Beispiel von  $LaS_{1.9}$ ).

merisieren müssten. Ein weiteres Schwefelatom sollte aber isoliert als  $S^{2-}$  vorkommen. Genau dieses Muster wird in der Struktur auch gefunden. Die Zusammensetzung derart ausgedünnter Schwefelschichten lässt sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben, in der die Leerstellen als  $\square$  gekennzeichnet sind:

$$[S_{1-\delta}]^{1-} = 1/2 - \delta [S_2^{2-}] + \delta [S^{2-}] + \delta \square.$$

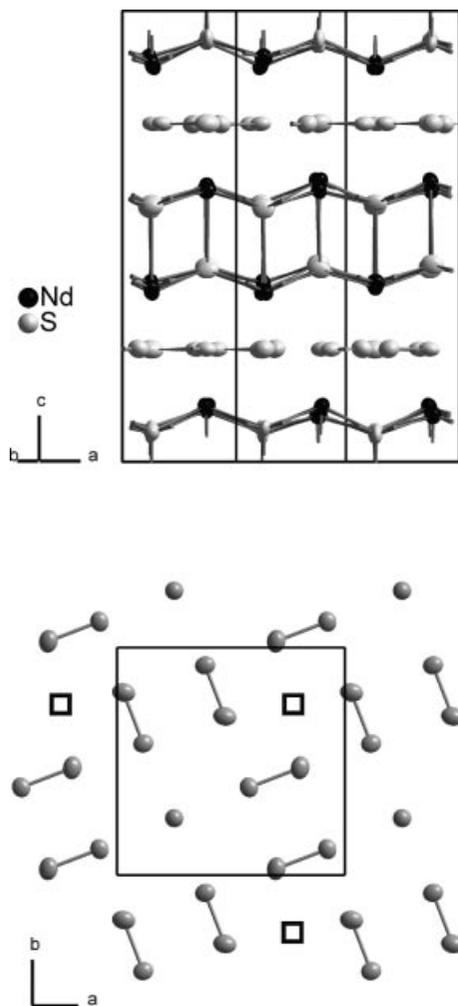
Im Falle der Verbindungen vom Formeltyp  $LnS_{1.9}$  ist  $\delta = 0.1$ .

Strukturell können die Lanthanoidpolysulfide der Zusammensetzung  $LnS_{1.9}$  als  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 2$ -fache Überstruktur des Aristotyps ZrSSi beschrieben werden. Die Symmetriebeziehung zum ZrSSi-Typ lässt sich anhand eines Bärnighausen-Stammbaums darstellen [12] (Abb. 1). Ausgehend von der Raumgruppe  $P4/nmm$  des ZrSSi-Typs gelangt man durch eine translationengleiche Symmetriereduktion vom Index 2 zunächst zur Raumgruppe  $P4/n$ . Bei diesem Symmetrieabstieg fallen die diagonalen Spiegelebenen sowie die Spiegelebenen parallel zur  $a$ - und  $b$ -Achse weg. Eine Verfünffachung der Zelle wird durch einen isomorphen Abstieg vom Index 5 erreicht. Die neuen Achsen  $a$  und  $b$  werden dabei durch die Achstransformationen  $a = a_0 - 2b_0$  bzw.  $b = 2a_0 + b_0$  ausgehend von denen der Obergruppe mit  $a_0$  und  $b_0$  erhalten. Im Zuge dieser Symmetriereduktion spalten die Wyckoff-Positionen  $2c$  jeweils in die Lagen  $2c$  und  $8g$ , die Position  $2a$  aber in  $2a$  und  $8g$  auf. Durch einen klassengleichen Abstieg vom Index 2, der eine Verdopplung der  $c$ -Achse und eine Ursprungsverschiebung um  $(1/2, 0, 1/4)$  enthält, erreicht man die Raumgruppe  $P4_2/n$  (Gitterparameter  $\sqrt{5} a_0, \sqrt{5} a_0, 2c_0$ ). Es kommt zu einer Aufspaltung

der allgemeinen Lage der Raumgruppe  $P4/n$  in jeweils zwei allgemeine Lagen  $8g$ . Bei diesem letzten Schritt der Symmetriereduktion gehen außerdem zwei zweizählige Lagen  $2a$  und  $2b$  (jeweils mit der Lagesymmetrie  $\bar{4}$ ) aus der Wyckoff-Position  $2a$  hervor. In der Struktur der Lanthanoidpolysulfide  $LnS_{1.9}$  befindet sich auf der Position  $2a$  das isolierte  $S^{2-}$ -Anion, die Lage  $2b$  bleibt unbesetzt.

In der planaren  $[S_{0.9}]$ -Schicht der Lanthanoidpolysulfide  $LnS_{1.9}$  ordnen sich die Disulfidhanteln  $S_2^{2-}$  schaufelradähnlich um die Leerstelle und speichenartig um das isoliertes Sulfidanion  $S^{2-}$  (Abb. 2). Dieses Muster wurde von Lee und Foran bei Untersuchungen der Coulomb-Wechselwirkungen und Orbitalenergien für das isotype Selenid  $LaSe_{1.9}$  als besonders vorteilhaft gefunden [16]. Die S-S-Abstände innerhalb der Disulfidhanteln der fünf Titelverbindungen betragen 2.131 bis 2.142 Å, was in guter Übereinstimmung mit dem Kovalezenradius für Schwefel ( $r_{kov}(S) = 1.02$  Å [17]) und den in Disulfidhanteln üblicherweise gefundenen Abständen (vgl. etwa [2a–d, 3d]) steht. Die Abstände zwischen zwei Disulfidhanteln liegen zwischen 3.022 Å ( $LaS_{1.9}$ ) und 2.865 Å ( $GdS_{1.9}$ ) und sind damit deutlich kürzer als jene zwischen einem  $S_2^{2-}$ -Dimeren und dem isolierten  $S^{2-}$ -Anion mit 3.265 Å ( $LaS_{1.9}$ ) und 3.060 Å ( $GdS_{1.9}$ ). Die Abstände zwischen den einzelnen Anionen spiegeln somit die Lanthanoidenkontraktion sehr schön wider. Die erheblichen Verkürzungen der Abstände zwischen zwei  $S_2^{2-}$ -Anionen mit kleiner werdendem Metallkation  $Ln^{3+}$  in der Reihe der  $4f$ -Elemente ist sicherlich einer der begrenzenden Faktoren für das Existenzgebiet des  $CeSe_{1.9}$ -Strukturtyps. In der Literatur finden sich keinerlei Hinweise auf Verbindungen des Formeltyps  $LnS_{1.9}$  mit  $Ln = Tb - Lu$ , wohingegen

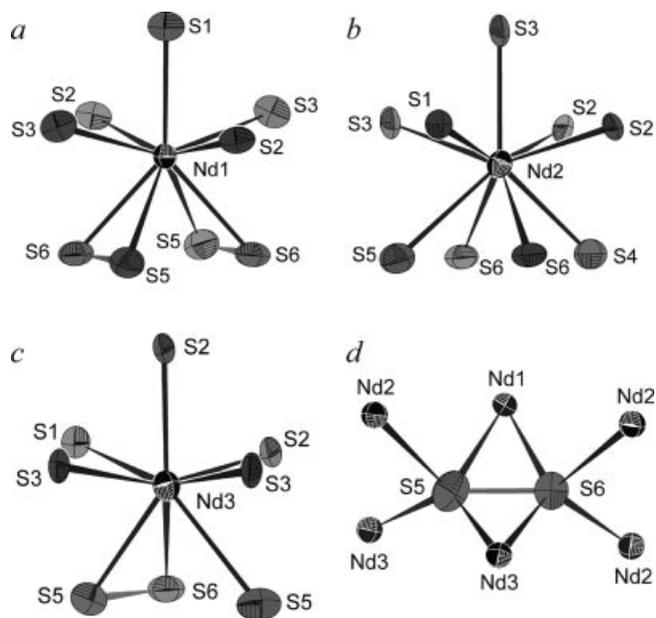
Phasen mit geringerem Schwefelgehalt zumindest für einige dieser Lanthanoidmetalle immer wieder erwähnt werden (vgl. etwa [4a–d, 18]). Auch wir konnten unter den genannten Synthesebedingungen keine weiteren Vertreter dieses Strukturtyps mit anderen als den genannten 4f-Metallen erhalten.



**Abbildung 2** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{NdS}_{1.9}$  längs  $[1\bar{2}0]$  (oben); Projektion auf die planare Schwefelschicht in  $z \approx 1/4$  (unten), die Leerstellen sind durch offene Quadrate verdeutlicht (die Elementarzelle ist jeweils angedeutet, Schwingungsellipsoide entsprechen 99,9 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Lanthanoidmetallatome  $\text{Ln}1$  und  $\text{Ln}2$  sind in Form eines verzerrten, einfach überkappten quadratischen Antiprismas von Schwefelatomen koordiniert. Das  $\text{Ln}1$ -Atom ist in der planaren Schicht nur von zwei  $\text{S}_2^{2-}$ -Hanteln aus  $\text{S}5$ - und  $\text{S}6$ -Atomen umgeben, wohingegen die Koordinationssphäre des Atoms  $\text{Ln}2$  ein  $\text{S}^{2-}$ -Anion sowie drei Schwefelatome aufweist, welche zu drei verschiedenen Disulfidhanteln gehören (Abb. 3). Das  $\text{Ln}3$ -Atom hat eine Koordinationssphäre von acht Schwefelatomen, die ein zweifach überkapptes trigonales Prisma ausbilden (Abb. 3).

Die  $\text{Ln}-\text{S}$ -Abstände überstreichen Bereiche zwischen 2.896 und 3.224 Å für  $\text{LaS}_{1.9}$  sowie zwischen 2.782 und 3.086 Å für  $\text{GdS}_{1.9}$  (vgl. Tab. 3). Auch hier wird der Einfluss der Lanthanoidenkontraktion deutlich sichtbar.



**Abbildung 3** Koordinationspolyeder der Lanthanoidatome (a–c) am Beispiel des  $\text{NdS}_{1.9}$  und Kationenumgebung der Disulfidhantel  $\text{S}_2^{2-}$  (d), Schwingungsellipsoide entsprechen 99,9 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung der Lanthanoidpolysulfide  $\text{LaS}_{1.9}$ ,  $\text{CeS}_{1.9}$ ,  $\text{PrS}_{1.9}$ ,  $\text{NdS}_{1.9}$  und  $\text{GdS}_{1.9}$  wurde eine weitere Lücke im strukturell gesicherten Phasenbestand der Lanthanoidpolychalkogenide geschlossen. Die hier beschriebenen Strukturen der Titelverbindungen können dem  $\text{CeSe}_{1.9}$ -Typ zugeordnet werden, in dem auch die Polyselenide  $\text{LnSe}_{1.9}$  der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium kristallisieren. Da die binären Zustandsdiagramme Lanthanoidmetall–Chalkogen, und hier besonders die chalkogenreichen Teilgebiete, häufig unvollständig sind, sollen in zukünftigen Untersuchungen thermodynamische Kenngrößen von Polychalkogenidphasen, u. a. basierend auf deren Zersetzungsdruckfunktionen, abgeschätzt und die entsprechenden Zustandsdiagramme modelliert werden. Damit können dann Syntheseparameter optimiert bzw. neue Syntheserouten – wie etwa die Zersetzung von Metallsulfiden als Schwefeldonoren oder Chemische Transportreaktionen – entwickelt und möglicherweise auch geeignete Kristalle der chalkogenärmeren Phasen  $\text{LnCh}_{2-\delta}$  ( $0.1 < \delta < 0.3$ ) zur Strukturaufklärung dargestellt werden, über die in der Literatur bereits vielfach berichtet wurde.

Wir danken Herrn *Christian Bartsch* und Frau *Jutta Krug* für die Mithilfe im Labor und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn) für die finanzielle Unterstützung (Projekt DO 590/1–1).

## Literatur

- [1] a) J. Flahaut in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), Band 4, Kapitel 31 (*Sulfides, Selenides and Tellurides*), North Holland, Amsterdam 1979; b) I. G. Vasilieva in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. H. Lander (Hrsg.), Band 32, Kapitel 209 (*Polysulfides*), Elsevier, Amsterdam 2001.
- [2] a) J. P. Marcon, R. Pascard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, C 266, 270; b) J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 403; c) B. Le Rolland, P. McMillan, P. Colombet, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1991**, 312, 217; d) R. Tamazyan, H. Arnold, V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 272; e) Th. Doert, Ch. Graf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1101.
- [3] a) P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1989**, 78, 164; b) W. Urland, P. Plambeck-Fischer, M. Grupe, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 261; c) M. Grupe, W. Urland, *J. Less-Common Met.* **1991**, 170, 271; d) R. Tamazyan, H. Arnold, V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 346; e) E. Dashjav, Th. Doert, P. Böttcher, Hj. Mattausch, O. Oeckler, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 337.
- [4] a) N. V. Podberezskaya, D. Yu. Naumov, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **1998**, 39, 710; b) R. A. Tamazyan, V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, 39, 41; c) N. V. Podberezskaya, N. V. Pervukhina, S. V. Belaya, I. G. Vasilieva, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **2001**, 42, 617; d) S. V. Belaya, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, N. V. Podberezskaya, A. P. Eliseev, *J. Alloys Compds.* **2001**, 323–324, 26; e) R. Tamazyan, S. van Smaalen, I. G. Vasilieva, H. Arnold, *Acta Crystallogr.* **2003**, B59, 709.
- [5] A. J. Klein Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1971**, 24, 229.
- [6] P. Böttcher, Th. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 246.
- [7] P. Lauxmann-Melchinger, *Dissertation*, Universität Stuttgart 2006.
- [8] Ch. Graf, P. Schmidt, Th. Doert, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl. Bd. 1, 374, Enke, Stuttgart 1975.
- [10] a) X-SHAPE: Optimierung der Kristallgestalt für numerische Absorptionskorrektur, STOE & Cie., Darmstadt, 1999; b) X-RED: Datenreduktion and Absorptionskorrektur, STOE & Cie., Darmstadt, 2001.
- [11] SHELX-97: Programme zur Lösung (SHELXS) und Verfeinerung (SHELXL) von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997.
- [12] a) H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139; b) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [13] J. A. Aitken, J. A. Cowen, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3928.
- [14] a) S. Benazeth, M. Guittard, J. Flahaut, *J. Solid. State Chem.* **1981**. b) M. Grupe, *Dissertation*, Universität Hannover 1991; c) E. Dashjav, *Dissertation*, TU Dresden 2001.
- [15] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1973**, 12, 694.
- [16] S. Lee, B. Foran, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 154.
- [17] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York 1962.
- [18] I. G. Vasilieva, S. V. Belaya, *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 211.