

# Lanthanoiddisulfide – Synthesen und Kristallstrukturen von $\alpha$ -CeS<sub>2</sub>, $\alpha$ -NdS<sub>2</sub>, $\beta$ -LaS<sub>2</sub>, $\beta$ -CeS<sub>2</sub> und $\beta$ -PrS<sub>2</sub>

Rare Earth Metal Disulfides – Syntheses and Crystal Structures of  $\alpha$ -CeS<sub>2</sub>,  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub>,  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>,  $\beta$ -CeS<sub>2</sub>, and  $\beta$ -PrS<sub>2</sub>

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

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

<sup>b</sup> Anorganische Chemie II, Technische Universität Dresden, Helmholtzstraße 6, 01062 Dresden, Germany

Reprint requests to PD Dr. Thomas Doert. Fax: +49 351 463-37287.

E-mail: thomas.doert@chemie.tu-dresden.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 189–196; received October 23, 2008

In memoriam Dr. Karlheinz Schmidt

$\alpha$ -CeS<sub>2</sub> and  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> were obtained by a metathesis reaction of the anhydrous trichlorides  $LnCl_3$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> at 1070 K. The two compounds adopt a monoclinic structure type, the so-called CeSe<sub>2</sub> or  $\alpha$ -type of the rare earth metal dichalcogenides (space group  $P2_1/a$ ), with lattice parameters of  $a = 8.105(3)$ ,  $b = 4.075(1)$ ,  $c = 8.097(3)$  Å,  $\beta = 90.03(4)^\circ$  for CeS<sub>2</sub> and  $a = 8.008(2)$ ,  $b = 4.019(1)$ ,  $c = 8.032(2)$  Å,  $\beta = 90.00(3)^\circ$  for NdS<sub>2</sub>. Single crystals of  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>,  $\beta$ -CeS<sub>2</sub> and  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> were obtained as by-products in the syntheses of the ternary copper sulfides  $CuLnS_2$  by reacting the elemental educts (Cu, S and  $Ln = La, Ce, Pr$ ) in a CsCl flux at 970 K. These compounds adopt the orthorhombic  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> structure type (space group  $Pnma$ ) with lattice parameters of  $a = 8.140(1)$ ,  $b = 16.379(1)$ ,  $c = 4.144(1)$  Å for  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>,  $a = 8.068(1)$ ,  $b = 16.216(1)$ ,  $c = 4.095(1)$  Å for  $\beta$ -CeS<sub>2</sub>, and  $a = 8.044(1)$ ,  $b = 16.160(1)$ ,  $c = 4.073(1)$  Å for  $\beta$ -PrS<sub>2</sub>.

**Key words:** Rare Earth Elements, Sulfur, Disulfides, ZrSSi-type Super-structure

## Einleitung

Die Polysulfide  $LnS_{2-\delta}$  und Polyselenide  $LnSe_{2-\delta}$  der dreiwertigen Seltenerdmetalle ( $Ln = Y, La - Nd, Sm, Gd - Lu$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.3$ ) sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, unter Anderem, weil bei diesen Verbindungen geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung zum Teil erhebliche Änderungen im strukturellen Aufbau nach sich ziehen können. So wurden bisher unterschiedliche Strukturvarianten für die Zusammensetzungen  $LnX_{2.0}$ ,  $LnX_{1.9}$ ,  $LnX_{1.875}$  (respektive  $LnX_{1.875-x}$ ) und  $LnX_{1.85}$  publiziert ( $X = S, Se$  [1–4]). Als Struktur motive aller Verbindungen des Formeltyps  $LnX_{2-\delta}$  findet man stets gewellte, Kochsalzstruktur-ähnliche  $[LnX]^{+}$ -Doppelschichten und planare  $[X]^{(1-\delta)-}$  Chalkogenidschichten, die abwechselnd übereinander gestapelt sind. Diese Motive finden sich auch im ZrSSi-Typ (Raumgruppe:  $P4/nmm$ , Nr. 129; Gitterparameter:

$a_0 \approx 4$  und  $c_0 \approx 8$  Å [5]), mit dem sich die Lanthanoidpolysulfide und -selenide strukturell in Beziehung setzen lassen.

Bisher wurden lediglich für das Lanthandisulfid LaS<sub>2</sub> zwei unterschiedliche kristalline Modifikationen sicher identifiziert: Die monokline  $\alpha$ -Form ( $\alpha$ -LaS<sub>2</sub>- oder auch CeSe<sub>2</sub>-Typ) kristallisiert als zweifache Überstruktur des ZrSSi-Typs in der Raumgruppe  $P12_1/a1$  (Nr. 14) mit Gitterparametern von  $a = 8.13 \approx 2a_0$ ,  $b = 4.03 \approx b_0$ ,  $c = 8.18$  Å  $\approx c_0$  und  $\beta \approx 90^\circ$  [6].  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> kristallisiert hingegen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit Gitterparametern von  $a = 8.13$ ,  $b = 16.34$  und  $c = 4.14$  Å [1b]. Diese Modifikation weist zwar auch eine abwechselnde Stapelung der gleichen Struktur motive,  $[LnX]^{+}$ -Doppelschichten und planare Chalkogenidschichten, auf, aber die relative Orientierung der Schichtpakete ist unterschiedlich.

Aus elektronischen Gründen sind die planaren Chalkogenidschichten dieser Verbindungen verzerrt und

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für  $\alpha$ -CeS<sub>2</sub>,  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub>,  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>,  $\beta$ -CeS<sub>2</sub> und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub>.

	$\alpha$ -CeS <sub>2</sub>	$\alpha$ -NdS <sub>2</sub>	$\beta$ -LaS <sub>2</sub>	$\beta$ -CeS <sub>2</sub>	$\beta$ -PrS <sub>2</sub>
Summenformel	CeS <sub>2</sub>	NdS <sub>2</sub>	LaS <sub>2</sub>	CeS <sub>2</sub>	PrS <sub>2</sub>
$M_r$	204.2	208.4	203.0	204.2	205.0
Kristallgröße [ $\mu m^3$ ]	$60 \times 20 \times 30$	$130 \times 50 \times 30$	$40 \times 20 \times 80$	$50 \times 20 \times 90$	$60 \times 30 \times 110$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P12_1/a1$	$P12_1/a1$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
$a$ [Å]	8.105(3)	8.008(2)	8.140(1)	8.068(1)	8.044(1)
$b$ [Å]	4.075(1)	4.019(1)	16.379(1)	16.216(1)	16.161(1)
$c$ [Å]	8.097(3)	8.032(2)	4.144(1)	4.095(1)	4.073(1)
$\beta$ [°]	90.03(4)	90.00(3)			
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	267.4(2)	258.5(1)	552.4(1)	535.7(1)	529.5(1)
$Z$	4	4	8	8	8
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	5.07	5.35	4.88	5.06	5.14
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	182.0	213.0	166.0	181.6	195.9
$F(000)$ [e]	360	368	712	720	728
$hkl$ -Bereich	$\pm 9, \pm 4, \pm 9$	$\pm 9, \pm 4, \pm 9$	$\pm 12, \pm 24, \pm 6$	$\pm 10, \pm 21, \pm 5$	$\pm 12, \pm 24, \pm 5$
$(\sin \vartheta)/\lambda_{\text{max}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	0.57	0.57	0.76	0.65	0.76
gemessene Reflexe	2236	2164	7342	8285	6962
unabhängige Reflexe	398	400	1056	635	973
$R_{\text{int}}$	0.054	0.043	0.074	0.049	0.071
verfeinerte Parameter	30	30	32	32	32
$R(F)/wR(F^2)^a$					
(alle Reflexe)	0.036/0.071	0.023/0.052	0.058/0.053	0.026/0.064	0.050/0.071
GoF ( $F^2$ ) <sup>a</sup>	1.25	1.28	0.87	1.08	0.92
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e Å <sup>-3</sup> ]	1.72/−1.32	1.47/−1.40	1.74/−1.80	1.67/−1.53	2.13/−1.87
Zwillingsmatrix	(−1 0 0, 0 1 0, 0 0 1)		—	—	—
Zwillingsanteile	0.61 : 0.49	0.96 : 0.04	—	—	—

<sup>a</sup>  $R1 = \|F_o\| - \|F_c\|/\Sigma\|F_o\|$ ,  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$  mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ ,  $\text{GoF} = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/(n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$ .

bilden fischgrätartige Muster von  $X_2^{2-}$ -Anionen gemäß  $[Ln^{3+}X_2^{2-}]_2[X_2^{2-}]$  aus. Die Verbindungen  $LnX_{2-\delta}$  mit Chalkogendefizit  $\delta$  weisen in der planaren Schicht, neben  $X_2^{2-}$ -Anionen und Leerstellen, aus Gründen der Ladungsneutralität auch noch isolierte Chalkogenidanionen  $X^{2-}$  auf.

Die Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> wurden bereits mehrfach untersucht. Über die thermodynamische Konstellation und die Art der Phasentransformation gibt es widersprüchliche Angaben [1c, 6, 7]. Die in der Literatur an einigen Stellen genannte kubische oder pseudo-kubische Form der Lanthanoiddisulfide (vgl. z. B. [8]) existiert vermutlich nicht. Die Elementarzelle der Disulfide mit drei annähernd gleich langen Achsen ist wohl auf die häufig beobachtete Verzwillingung der monoklinen  $\alpha$ -Form zurück zu führen [1]. Zu  $\alpha$ -PrS<sub>2</sub> liegen ebenfalls vollständige Strukturdaten vor [1d]. NdS<sub>2</sub> ist bisher nur an Hand von Pulveruntersuchungen charakterisiert [9], und die verfügbaren Strukturdaten für CeS<sub>2</sub> beziehen sich auf die bei Hochdruckbedingungen hergestellte  $\beta$ -Phase [10]. Im Folgenden werden die Synthesen und Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -CeS<sub>2</sub>,  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> und  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> vorgestellt, unsere

Daten zu  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> werden der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Strukturbeschreibung

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse zeigen, dass die Verbindungen  $\beta$ -CeS<sub>2</sub> und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> analog zur bereits bekannten Modifikation  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) kristallisieren. Die Gitterparameter lauten  $a = 8.140(1)$ ,  $b = 16.379(1)$ ,  $c = 4.144(1)$  Å für  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>,  $a = 8.068(1)$ ,  $b = 16.216(1)$ ,  $c = 4.095(1)$  Å für  $\beta$ -CeS<sub>2</sub> und  $a = 8.044(1)$ ,  $b = 16.161(1)$ ,  $c = 4.073(1)$  Å für  $\beta$ -PrS<sub>2</sub>.  $\alpha$ -CeS<sub>2</sub> und  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> kristallisieren isostrukturell zu  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub> im CeSe<sub>2</sub>-Typ (Raumgruppe  $P12_1/a1$ , Nr. 14) mit Gitterparametern von  $a = 8.105(3)$ ,  $b = 4.075(1)$ ,  $c = 8.097(3)$  Å,  $\beta = 90.03(4)^\circ$  für  $\beta$ -CeS<sub>2</sub> und  $a = 8.008(2)$ ,  $b = 4.019(1)$ ,  $c = 8.032(2)$  Å,  $\beta = 90.00(3)^\circ$  für  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub>. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 1 und 2, ausgewählte interatomare Abstände in Tabelle 3 zusammengestellt.

Details zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344

$\alpha$ - $LnS_2$					$\beta$ - $LnS_2$				
Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Ce	0.1296(2)	0.7879(2)	0.7232(1)	7(1)	La	0.1292(1)	0.1119(1)	0.2192(1)	9(1)
S1	0.1269(7)	0.7623(9)	0.3662(3)	8(1)	S1	0.3920(2)	1/4	0.1421(4)	12(1)
S2	0.1076(5)	0.3451(8)	0.9976(4)	10(1)	S2	0.0991(2)	1/4	0.6650(4)	11(1)
					S3	0.3748(2)	0.0674(1)	0.7399(3)	10(1)
Nd	0.1298(1)	0.7878(1)	0.7240(1)	6(1)	Ce	0.1290(1)	0.1118(1)	0.2213(1)	9(1)
S1	0.1256(3)	0.7614(4)	0.3660(2)	7(1)	S1	0.3920(2)	1/4	0.1475(5)	14(1)
S2	0.1075(2)	0.3432(4)	0.9975(2)	8(1)	S2	0.1001(2)	1/4	0.6668(5)	14(1)
					S3	0.3749(1)	0.0673(1)	0.7404(3)	9(1)
					Pr	0.1291(1)	0.1118(1)	0.2195(1)	7(1)
					S1	0.3923(2)	1/4	0.1472(5)	7(1)
					S2	0.1010(2)	1/4	0.6660(5)	7(1)
					S3	0.3749(2)	0.0670(1)	0.7399(3)	8(1)

Tabelle 2. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$ <sup>a</sup> [ $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ] für  $\alpha$ - $CeS_2$ ,  $\alpha$ - $NdS_2$ ,  $\beta$ - $LaS_2$ ,  $\beta$ - $CeS_2$  und  $\beta$ - $PrS_2$ .

<sup>a</sup> Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Abstände	$\alpha$ - $CeS_2$	$\alpha$ - $NdS_2$	Abstände	$\beta$ - $LaS_2$	$\beta$ - $CeS_2$	$\beta$ - $PrS_2$
$Ln - S1$	2.856(5)	2.826(2)	$Ln - S1$	3.029(1)	2.995(1)	2.985(1)
$Ln - S1$	2.864(5)	2.826(2)	$Ln - S1$	3.130(1)	3.102(1)	3.092(1)
$Ln - S1$	2.892(3)	2.878(2)	$Ln - S2$	2.931(1)	3.199(2)	2.889(1)
$Ln - S1$	3.141(5)	2.973(2)	$Ln - S2$	3.233(1)	2.900(1)	3.181(2)
$Ln - S1$	3.001(5)	3.094(2)	$Ln - S3$	2.905(2)	2.881(1)	2.865(1)
$Ln - S2$	2.868(4)	2.837(2)	$Ln - S3$	2.910(2)	2.887(1)	2.873(1)
$Ln - S2$	3.018(4)	2.982(2)	$Ln - S3$	2.938(1)	2.904(2)	2.891(1)
$Ln - S2$	3.114(4)	3.079(2)	$Ln - S3$	3.030(2)	2.996(1)	2.988(1)
$Ln - S2$	3.181(3)	3.137(2)	$Ln - S3$	3.137(2)	3.096(1)	3.091(1)
$S2 - S2$	2.154(8)	2.134(4)	$S1 - S2$	2.112(3)	2.115(3)	2.108(3)
$S2 \cdots S2^*$	3.079(5)	3.041(2)	$S1 \cdots S2^a$	3.097(2)	3.069(3)	3.055(3)

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] für  $\alpha$ - $CeS_2$ ,  $\alpha$ - $NdS_2$ ,  $\beta$ - $LaS_2$ ,  $\beta$ - $CeS_2$  und  $\beta$ - $PrS_2$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Angabe der Symmetriecodes verzichtet.

<sup>a</sup> Kürzester Abstand zwischen den Disulfidhanteln.

Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de), [http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot\\_anforderung.html](http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html)), unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-418405 ( $\beta$ - $LaS_2$ ), CSD-418404 ( $\beta$ - $CeS_2$ ), CSD-418406 ( $\beta$ - $PrS_2$ ), CSD-419346 ( $\alpha$ - $CeS_2$ ) und CSD-419345 ( $\alpha$ - $NdS_2$ ) erhalten werden.

Die Kristallstrukturen der Titelverbindungen weisen, wie die aller anderen bisher vollständig charakterisierten Disulfide und Diselenide der dreiwertigen Lanthanoidmetalle [1–4, 6–8], eine alternierende Anordnung von gewellten  $[LnS]^+$ -Doppelschichten und planaren  $[S]^-$ -Schichten auf (Abb. 1). Da die Schwefelatome innerhalb der gewellten Doppelschicht untereinander keine kovalenten Bindungen eingehen (Abstände  $S \cdots S$ :  $> 4.00 \text{ \AA}$ ,  $r_{kov}$ :  $1.04 \text{ \AA}$ ), können sie als  $S^{2-}$ -Anionen beschrieben werden. Mit dreiwertigen Lanthanoidmetallen resultiert somit für die kationische Doppelschicht formal die Formel  $[LnS]^+$ . Die Schwefelatome der planaren Schicht müssen dieser Betrachtung folgend die Formalladung von  $-1$  aufweisen. Diese Atome dimerisieren in Einklang mit dem Zintl-Klemm-Konzept zu hantelförmigen Disulfiddianionen  $S_2^{2-}$ , welche sich fischgrätartig in der Ebene anordnen (Abb. 2). Die Abstände innerhalb der Disulfiddianionen betragen dabei  $2.154(8) \text{ \AA}$  in  $\alpha$ -

$CeS_2$ ,  $2.134(4) \text{ \AA}$  in  $\alpha$ - $NdS_2$ ,  $2.112(3) \text{ \AA}$  in  $\beta$ - $LaS_2$ ,  $2.115(3) \text{ \AA}$  in  $\beta$ - $CeS_2$  und  $2.108(3) \text{ \AA}$  in  $\beta$ - $PrS_2$ . Die kürzesten Abstände zwischen den Hanteln innerhalb der planaren Schicht sind mit  $3.041(2) \text{ \AA}$  ( $\alpha$ - $NdS_2$ ) bis  $3.097(2) \text{ \AA}$  ( $\beta$ - $LaS_2$ ) erheblich größer. Mit der Ausbildung der  $S_2^{2-}$ -Dianionen geht eine Verdopplung eines Gitterparameters der Elementarzelle in der tetragonalen  $ab$ -Ebene im Vergleich zum ZrSSi-Typ einher.

Die beiden vorgestellten Strukturvarianten unterscheiden sich in dem fischgrätartigen Muster von Disulfiddianionen der planaren  $[S]^-$ -Schichten praktisch nicht. In der monoklinen  $\alpha$ -Typ-Variante gibt es ohnehin nur eine kristallographische Lage für diese Atome, und die Schichten sind entlang  $[001]$  translatorisch äquivalent. Auch in der orthorhombischen  $\beta$ -Modifikation liegen die beiden Schichten von Disulfiddianionen entlang  $[010]$  nahezu deckungsgleich übereinander (Abb. 2, rechts). In dieser Form sind aber die beiden  $[LnS]^+$ -Doppelschichtpakete je Elementarzelle um  $1/2$ ,  $1/2$ ,  $1/4$  gegeneinander verschoben (Abb. 1, rechts). Dies ist mit der Existenz einer Spiegelebene in Höhe  $y = 1/4$ , also in der planaren Disulfidschicht und einer Verdopplung der Stapelachse gegenüber dem tetragonalen ZrSSi-Typ verbunden. Die  $b$ -Achse der Standardaufstellung der Raumgruppe  $Pnma$  entspricht der  $c$ -Achse des ZrSSi-Typs.

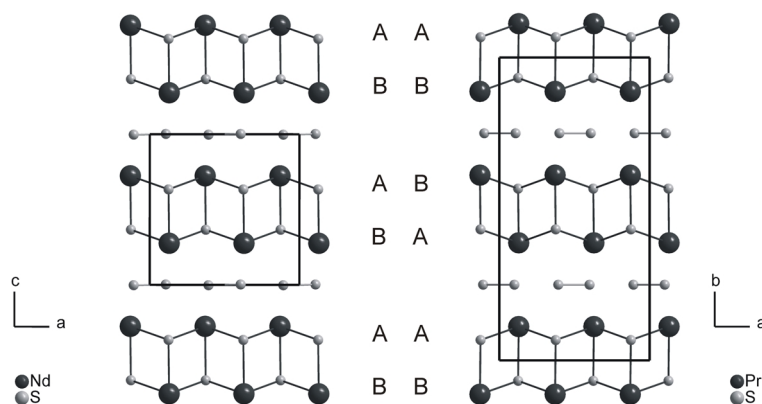


Abb. 1. Ausschnitte aus den Strukturen von  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> (links; Blick entlang [010]) und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> (rechts, Blick entlang [001]) zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Stapelabfolge.

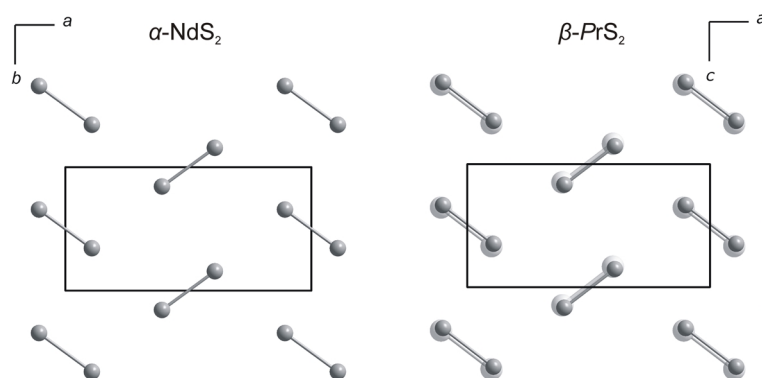


Abb. 2. Ausschnitt aus den planaren [S]<sup>−</sup>-Schichten von  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> (links; Blick entlang [001],  $z \approx 0$ ) und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> (rechts, Blick entlang [010],  $y = 3/4$ ). Die Disulfidhanteln in  $y = 1/4$ , sind in hellgrau mit vergrößerten Radius darunter liegend angedeutet).

In der  $\alpha$ -Form ist diese Versetzung der  $[LnS]^{+}$ -Doppelschichten nicht zu finden, da hier benachbarte Doppelschichten durch Translation um eine gesamte Gitterperiode entlang  $c$  ineinander überführbar sind. Bei allen übrigen Kristallstrukturen von Verbindungen des Formeltyps  $LnX_{2-\delta}$ , bei denen die Überstruktur mit einer Verdopplung der Stapelachse der  $[LnX]^{+}$ - und  $[X]^{-}$ -Schichtpakete im Vergleich zum Aristotyp einhergeht, beruht diese Verdopplung stets auf einer unterschiedlichen Ausordnung der Strukturmodule innerhalb der planaren Chalkogenschichten in  $z$  und  $z + 1/2$ , während die  $[LnX]^{+}$ -Schichtpakete nahezu deckungsgleich übereinander liegen (Abb. 2) [11]. Diese letztgenannten Strukturen, zu denen auch der hier diskutierte  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub>- bzw. CeSe<sub>2</sub>-Typ gehören, sind echte Überstrukturen des ZrSSi-Typs: Ihre Raumgruppen sind Untergruppen von  $P4/nmm$ , und ihre Atomparameter lassen sich über einen Bärnighausen-Formalismus von denen des Aristotyps ableiten [1e, 12]. Für die polytype Stapelvariante, den orthorhombischen  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>-Typ, ist dies nicht möglich, da keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung unter Fortschreibung der Atomlagen

zwischen den Raumgruppen  $P4/nmm$  und  $Pnma$  existiert.

Die Doppelschichtanordnung, wie sie im  $\beta$ -Typ zu finden ist, führt zu weiteren Unterschieden in der Struktur, welche an der Koordinationsumgebung der Schwefelatome der planaren Schicht besonders deutlich werden. So sind die Schwefelatome S1 und S2, welche sich beim  $\beta$ -Typ in den planaren  $[S]^{-}$ -Schichten befinden, wiederum auch planar von Metallatomen umgeben, wohingegen die S2-Atome im  $\alpha$ -Typ verzerrt tetraedrisch von Lanthaniodatomen koordiniert sind (Abb. 3). Eine Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtung nach Breese und O'Keeffe zeigt für beide eine gute Übereinstimmung mit einer formalen Ladung von  $-1$  ( $\alpha$ -NdS<sub>2</sub>:  $\Sigma v_{ij} = 1.2$ ;  $\beta$ -CeS<sub>2</sub>:  $\Sigma v_{ij} = 1.1$ ) [13].

An den Koordinationsumgebungen der Atome in den gewellten Doppelschichten ändert sich erwartungsgemäß wenig (Abb. 4). Die Metallatome sind in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas von Schwefelatomen umgeben und bilden ihrerseits um die S<sup>2−</sup>-Anionen der  $[LnS]^{+}$ -Doppelschicht eine verzerrte quadratische Pyramide.

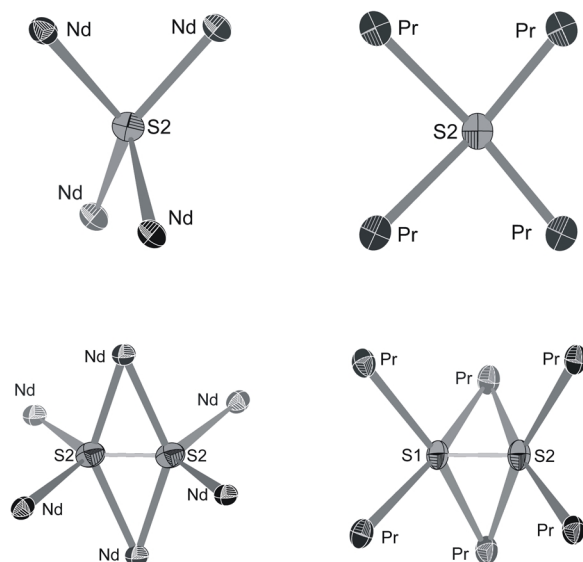


Abb. 3. Koordinationspolyeder der Schwefelatome der planaren  $[S]^-$ -Schichten sowie der Disulfidhanteln  $S_2^{2-}$  in den Strukturen von  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> (links) und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> (rechts); die Koordination von S2 ist analog der von S1 und daher nicht explizit dargestellt); Ellipsoide mit 99.9 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

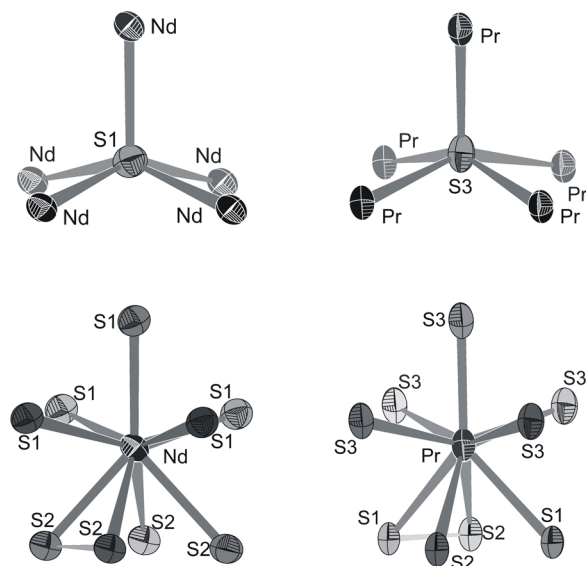


Abb. 4. Koordinationspolyeder der Atome innerhalb der  $[LnS]^+$ -Doppelschichten von  $\alpha$ -NdS<sub>2</sub> (links) und  $\beta$ -PrS<sub>2</sub> (rechts); Ellipsoide mit 99.9 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### Phasenbeziehungen

Um die Art der Phasenumwandlung zu untersuchen, wurden differenzthermoanalytische Messungen

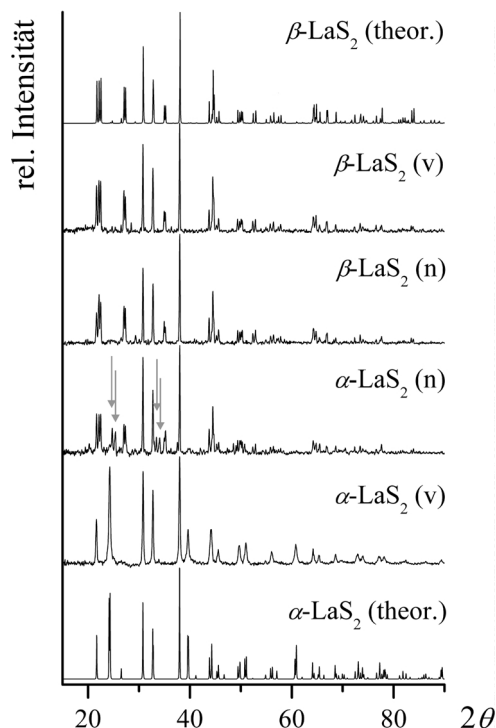


Abb. 5. Berechnete (theor.) und gemessene Röntgenpulverdiffraktogramme vor (v) und nach (n) je drei DTA-Zyklen von  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub> und  $\beta$ -LaS<sub>2</sub>; die grauen Pfeile deuten Reflexe von  $La_{10}OS_{14}$  an.

durchgeführt. Dazu wurden röntgenographisch phasenreine Proben von  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub> und  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> jeweils einen, zwei oder drei Aufheiz- und Abkühlzyklen zwischen 270 und 1170 K unterworfen (Setaram LABSYS; Aufheiz- und Abkühlraten zwischen 2 und 10 K/min). Die aufgezeichneten DTA-Kurven zeigten keine Signale, die valide Aussagen über Temperatur oder Wärmetönung einer etwaigen Phasenumwandlung zulassen und sind daher hier auch nicht dargestellt. Nach Beendigung des jeweiligen Aufheiz- und Abkühlzyklus wurden die Proben entnommen und erneut pulvröntgenographisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass sich die vorgelegte  $\alpha$ -Phase bei der thermischen Behandlung in die  $\beta$ -Phase umgewandelt hatte, während die vorgelegte  $\beta$ -Phase unverändert erhalten blieb. Die Ergebnisse der Messungen vor und nach jeweils drei Aufheiz- und Abkühlzyklen sind in Abb. 5 zusammen mit den berechneten Diffraktogrammen von  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub> und  $\beta$ -LaS<sub>2</sub> gezeigt. Einige Reflexe in den Diffraktogrammen beider Produkte nach DTA (besonders auffällig für vorgelegtes  $\alpha$ -LaS<sub>2</sub>) stammen von der Verbindung  $La_{10}OS_{14}$  [14], die sich

während der DTA-Zyklen durch Angriff auf die Kieselglaswände des Ampullenmaterials bildet. Diese Reflexe sind nach nur einem Aufheiz- und Abkühlzyklus noch nicht in dieser Intensität zu beobachten.

Diese Ergebnisse sind weitgehend im Einklang mit denen von Chen und Dorhout [7], die eine irreversible Phasentransformation von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation beschreiben. Damit scheint zumindest für Lanthandisulfid die  $\alpha$ -Form als metastabil bestätigt zu sein. Die in der älteren Literatur geäußerte Vermutung [6a], dass zwischen der orthorhombischen Hochtemperaturform ( $\beta$ - $LaS_2$ ) und der monoklinen Tieftemperaturform ( $\alpha$ - $LaS_2$ ) eine reversible Phasenumwandlung durchlaufen wird, kann an Hand unserer Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die Temperaturen, bei denen metastabiles  $\alpha$ - $LaS_2$  erhalten werden kann, sind in gewissem Maße variabel und hängen vom beschrittenen Reaktionsweg, d. h. von den Reaktanden und der Art des Flussmittels, ab. Die von Chen und Dorhout vorgeschlagene Temperatur von 720 K für die Umwandlung  $\alpha$ - $LaS_2 \rightarrow \beta$ - $LaS_2$  ist mit unseren Daten nicht zu verifizieren. In unseren Versuchen wurden beide Modifikationen bei Synthesetemperaturen von  $T > 720$  K erhalten (s. u.).

Wie bereits angedeutet, besteht zwischen den Strukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form der Lanthanoiddisulfide kein gruppentheoretischer Zusammenhang im Sinne eines Bärnighausen-Formalismus. Zwischen den beiden Raumgruppen  $Pnma$  (Gitterparameter:  $2a_0$ ,  $2c_0$ ,  $b_0$ ) und  $P2_1/a$  (Gitterparameter:  $2a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ;  $a_0$ ,  $b_0$ , und  $c_0$  beziehen sich auf die Gitterparameter des tetragonalen Aristotyps  $ZrSSi$ ) lässt sich keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung, auch nicht über eine gemeinsame Obergruppe (etwa  $P4/nmm$ ), formulieren. Die irreversible Phasentransformation  $\alpha$ - $LaS_2 \rightarrow \beta$ - $LaS_2$  sollte also somit rekonstruktiv und damit eher nach erster Ordnung verlaufen. Die Beobachtung, dass für die Phasentransformation keine auswertbaren thermischen Effekte beobachtet wurden und für eine vollständige Umwandlung offenbar mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen zu durchlaufen sind, deuten auf einen relativ geringen Unterschied im Energiegehalt beider Modifikationen und auf eine nicht unerhebliche kinetische Hemmung bei der Umwandlung hin.

### Schlussbemerkung

In der vorliegenden Arbeit konnten die Kristallstrukturen von  $\alpha$ - $CeS_2$ ,  $\beta$ - $CeS_2$ ,  $\beta$ - $PrS_2$  und  $\alpha$ - $NdS_2$  erstmals bestimmt sowie die Struktur von  $\beta$ - $LaS_2$

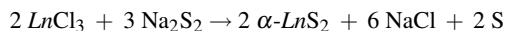
bestätigt werden. Damit wird auch zum ersten Mal die Dimorphie von Cerdisulfid nachgewiesen und gleichzeitig der gesicherte Existenzbereich der Lanthanoidmetalldisulfide  $LnS_2$  auf die Metalle Pr und Nd ausgedehnt. Es ergibt sich für die Strukturen der Lanthanoidmetallpolysulfide  $LnS_{2-\delta}$  somit der folgende Zwischenstand: Die Disulfide  $LnS_2$  (mit  $\delta = 0$ ) werden für Lanthanoidmetalle  $Ln = La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$  und  $Nd$  ausgebildet [1], wohingegen die chalkogenärmeren Phasen des Formeltyps  $LnS_{1.9}$  (mit  $\delta = 0.1$ ) für  $Ln = La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Sm$  und  $Gd$  dokumentiert sind [2]. Es deutet sich weiterhin an, dass Verbindungen der Zusammensetzung  $LnS_{2-\delta}$  (mit  $0.125 \geq \delta \geq 0.15$ ) für  $Ln = Tb$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$  und  $Y$  existieren [15], die dem  $Gd_8Se_{15}$ -Typ [3] zugeordnet werden können.

### Experimenteller Teil

Da es sich bei den Edukten um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen handelt, wurden alle präparativen Arbeiten in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

#### Synthese von $\alpha$ - $LnS_2$ ( $Ln = Ce, Nd$ )

Kristalle der  $\alpha$ - $LnS_2$ -Vertreter ( $Ln = Ce, Nd$ ) wurden durch Metathesereaktionen der Trichloride  $LnCl_3$  (jeweils 99.9 %; Strem Chemicals, Kehl) mit  $Na_2S_2$  gemäß



erhalten [7]. Die Reaktionen wurden jeweils in evakuierten und abgeschmolzenen Kieselglasampullen mit innen liegenden Glaskohlenstoffiegeln durchgeführt, um Reaktionen mit der oxidischen Ampullenwand zu vermeiden.  $Na_2S_2$  wurde aus Natrium (99.9 %, Strem Chemicals, Kehl), Schwefel (99.9 %, Merck; gereinigt durch Umkristallisation in  $CS_2$  und anschließende zweimalige Sublimation) und getrocknetem  $H_2S$  (99 %, Messer Griesheim, Krefeld) in absolutem Ethanol synthetisiert und mehrere Tage im dynamischen Vakuum getrocknet [16]. Das in der Metathese entstehende  $NaCl$  dient gleichzeitig als Flussmittel zur besseren Kristallisation. Folgerichtig wurde das Reaktionsgemisch bei  $T = 1070$  K getempert und anschließend mit  $3 K h^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Der bei der Umsetzung gebildete Schwefel wird durch Sublimation entfernt. Dazu wird die Ampulle in einem waagerechten Röhrenofen so platziert, dass sich die Spitze außerhalb des Ofens bei Raumtemperatur befindet. Der Bodenkörper wird auf etwa 520 K erwärmt, und die Ampulle wird für zwei Tage im Ofen belassen. Die entstandenen luft- und feuchtigkeitsstabilen, dunkelroten Kristalle der Lanthanoiddisulfide werden mit einer Wasser-Ethanol-Mischung vom Flussmittel befreit.

*Synthese von  $\beta$ - $LnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Pr$ )*

Die  $\beta$ -Modifikationen der Disulfide des Lanthans, Cers und Praseodyms wurden als Nebenprodukte bei der Synthese von ternären Verbindungen des Formeltyps  $CuLnS_2$  [17] erhalten. Dazu wurden Kupfer (p. A., Aldrich, Steinheim), Lanthanoidmetall (p. A.; Heraeus, Karlsruhe) und Schwefel (99.999 %; Heraeus, Karlsruhe) in äquimolaren Verhältnissen mit CsCl (p. A.; Merck, Darmstadt) als Flussmittel im starken Überschuss in evakuierte Kieselglasampullen eingeschmolzen und für sieben Tage bei  $T = 970$  K getempert. Nach anschließendem langsamen Abkühlen ( $3\text{ K h}^{-1}$ ) konnte das Flussmittel, wie oben beschrieben, entfernt und die vereinzelt entstandenen dunkelroten Kristalle der Lanthanoiddisulfide aus dem verbleibenden Reaktionsgemenge isoliert werden.

*Röntgenuntersuchungen*

Röntgenpulveraufnahmen (Stadi P, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt,  $CuK\alpha_1$ , Germaniummonochromator, Transmission) dienten zur Reinheitskontrolle und Phasenzuordnung. Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes WINXPOW [18]. Hinweise auf Fremdphasen oder das Vorliegen anderer Modifikationen ergaben sich für die Verbindungen des  $\alpha$ -Typs nicht. Die  $\beta$ - $LnS_2$ -Vertreter konnten als Nebenprodukte bei der Darstellung der monoklinen  $CuLnS_2$ -Hauptphasen (Raumgruppe:  $P2_1/c$  [17]) auch pulverröntgenographisch eindeutig nachgewiesen werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zerriebener Kristalle der Titelverbindungen stimmen mit berech-

neten Diffraktogrammen, denen die aus Einkristalluntersuchungen erhaltenen Strukturmodelle zu Grunde liegen, gut überein.

Die über die unterschiedlichen Synthesewege erhaltenen Kristalle waren bisweilen stark verwachsen und teilweise partiell meroedrisch verzwilligt (vgl. auch [1]). Für die weitere röntgenographische Charakterisierung wurden die Kristalle mit Hilfe von Zapon-Lack auf Glasfäden befestigt. Mit Hilfe von Buerger-Präzessionsaufnahmen wurden geeignete Kristalle ausgewählt und die Gittermetrik sowie die Reflexbedingungen bestimmt. Die Datensammlungen für die ausgewählten Kristalle wurden auf Bildplattendiffraktometern (IPDS-1, Stoe & Cie., Darmstadt;  $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 293 K durchgeführt. Anhand der optimierten Kristallgestalten (X-SHAPE [19]) wurden mit Hilfe von X-RED Absorptions-, Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen durchgeführt [20]. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit Hilfe des Programmpaketes SHELX-97 [21]. Die Besetzungsparameter aller Lagen wurden im Rahmen der Standardabweichungen zu eins gefunden, signifikante Unterbesetzungen waren nicht festzustellen.

*Dank*

Die Autoren sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn) für Sach- und Personalmittel zu Dank verpflichtet. Christian Graf, Christian Bartsch und Thomas Doert danken weiterhin der Initiative  $\Sigma^5$  für ihre Unterstützung.

- 
- [1] a) J. P. Marcon, R. Pascard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, C266, 270; b) J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 403; c) S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 33; 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.
- [2] a) W. Urland, P. Plambeck-Fischer, M. Grupe, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 261; b) P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1989**, 78, 164; 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; f) Th. Doert, Ch. Graf, P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2719.
- [3] a) M. Grupe, Dissertation, Universität Hannover **1991**; b) K. Müller, Dissertation, Universität Karlsruhe **1991**; c) K. G. Adams, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **1993**; d) Th. Doert, E. Dashjav, B. P. T. Fokwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 261.
- [4] a) R. Tamazyan, S. van Smaalen, I. G. Vasilieva, H. Arnold, *Acta Crystallogr.* **2003**, B59, 709; b) Th. Doert, Ch. Graf, P. Schmidt, I. G. Vasilieva, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 496.
- [5] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 267.
- [6] a) S. Bénazeth, M. Guittard, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 44; b) B. LeRolland, P. Molinié, P. Colombet, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 312.
- [7] J. H. Chen, P. K. Dorhout, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 318.
- [8] a) J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1917; b) B. Le Rolland, P. McMillan, P. Colombet, *C. R. Acad. Sci., Serie II* **1991**, 312, 217.

- [9] a) A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya, A. A. Fedorov, *Z. Neorg. Khim.* **1971**, 16, 485; b) Y. Yanagisawa, S. Kume, *Mater. Res. Bull.* **1986**, 21, 379.
- [10] a) Y. Yanagisawa, S. Kume, *Mater. Res. Bull.* **1973**, 8, 1241; b) Y. Yanagisawa, F. Kanamaru, S. Kume, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 137.
- [11] P. Böttcher, Th. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 246.
- [12] a) H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139; b) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [13] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [14] a) P. Besançon, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 232; b) Th. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 309.
- [15] Ch. Graf, Th. Doert, I. G. Vasilieva, S. Lotter, Th. Schleid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 374.
- [17] a) S. Strobel, P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 917; b) S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 15.
- [18] WINXPow, Programm zur Messung und Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1999**.
- [19] X-SHAPE, Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1998**.
- [20] X-RED32, Programm zur Datenreduktion und Absorptionskorrektur für IPDS-Daten, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1998**.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**.