

Über Sulfide und Oxidsulfide des Samariums

On Sulfides and Oxysulfides of Samarium

Falk Lissner und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstr. 9, D-W-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **47b**, 1614–1620 (1992); eingegangen am 1. Juli 1992

Samarium, Sulfides, Oxysulfides, Crystal Structure

Stoichiometric oxidation of SmCl_2 with sulfur in the presence of NaCl (evacuated silica vessel, 850 °C, 7 d) results in the formation of A- Sm_2S_3 (orthorhombic, Pnma (no. 62), $a = 737.64(5)$, $b = 397.44(3)$, $c = 1536.26(9)$ pm, $Z = 4$, $R_w = 0.017$). In contrast, C- Sm_2S_3 (cubic, $I\bar{4}3d$ (no. 220), $a = 844.71(3)$ pm, $Z = 5.333$, $R_w = 0.017$) is obtained upon reaction of the elements ($\text{Sm}:\text{S} = 2:3$) under otherwise analogous conditions. According to $\text{Sm}_{2.67}\square_{0.33}\text{S}_4$ it represents a defect-variant of mixed-valence Th_3P_4 -type Sm_3S_4 ($a = 852.39(3)$ pm, $Z = 4$, $R_w = 0.013$) which forms whenever reducing tantalum is used as container material instead of silica tubing. Ubiquitous oxidic impurities thereby also react to yield the oxygen-poor oxysulfides $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (tetragonal, $I4_1/acd$ (no. 142), $a = 1485.96(4)$, $c = 1974.04(8)$, $Z = 8$) and Sm_2OS_2 (monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14), $a = 840.54(6)$, $b = 706.20(5)$, $c = 697.72(5)$ pm, $\beta = 99.294(6)^\circ$, $Z = 4$, $R_w = 0.024$) as by-products. Regardless of the container material, NaCl-type SmS (cubic, $Fm\bar{3}m$ (no. 225), $a = 596.04(3)$ pm, $Z = 4$) emerges as product from equimolar oxidation of samarium with sulfur. Reactions of Sm_2S_3 with Sm_2O_3 in 1:2 molar ratios are suitable to produce $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -type $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (trigonal, $P\bar{3}m1$ (no. 164), $a = 389.25(3)$, $c = 671.18(7)$ pm, $Z = 1$) even in tantalum capsules at 850 °C when some NaCl is added as a flux.

Einleitung

Obgleich bei den Sesquiseleniden (M_2Se_3) der Lanthanide als sog. η -Form für $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ [1, 2] bereits geraume Zeit bekannt, wurde der U_2S_3 -Typ [3] bei den Sesquisulfiden (M_2S_3) erst 1975 als (abschreckbare) Hochdruckform erhalten [4]. Anhand von Einkristalldaten für Tm_2S_3 -III identifiziert und durch Pulveruntersuchungen auf die Sesquisulfide von Holmium bis Lutetium (einschließlich Yttrium) erweitert [4], ging der U_2S_3 -Typ zunächst als Hochdruckform III (später U-Typ) in die Literatur ein (vgl. dazu [5, 6]). Für die Sesquisulfide mit Lanthaniden leichter als Holmium wird der U_2S_3 -Typ (C.N. = 7 und 7+1 für M^{3+}) scheinbar übergangslos vom A-Typ (α - Gd_2S_3 -Typ [7], C.N. = 7 und 8) als Modifikation höchster Dichte abgelöst [4, 6]. Jedoch liegen Hinweise auf die Koexistenz von U- und A-Typ für Ho_2S_3 unter drastischen Druck- und Temperaturbedingungen vor [6].

Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß gerade im Gebiet des Überganges ($\text{M} = \text{Gd}$ [8], Tb [9], Dy [9, 10]) die betreffenden Sesquisulfide M_2S_3 , je

nach Darstellungsbedingung, sowohl im A- als auch im U-Typ zugänglich sind. Damit lag es nahe zu versuchen, den Existenzbereich der U_2S_3 -Struktur auch auf jene (leichten) Lanthanoide auszuweiten, die bislang nur im A-Typ bekannt sind.

Entgegen anders lautenden Berichten über A- Eu_2S_3 [11] ist selbst die Existenz von Eu_2S_3 nach wie vor fraglich [5, 6] (vgl. Schlußbemerkung). Daher setzten systematische Untersuchungen, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird, zunächst beim Samarium an.

Experimentelles

Präparationsmethoden, die für $\text{M} = \text{Gd}$ [8], Tb und Dy [9] Zugang zu phasenreinen Sesquisulfiden vom U-Typ eröffneten, gingen entweder von „reduzierten“ Chloriden (DyCl_2 [12] + NaCl) bzw. Chlorid-Hydriden (MClH_x , A_zMClH_x ; $\text{A} = \text{Li} - \text{K}$; $\text{M} = \text{Tb}, \text{Gd}$; $z \leq 0,3$; $0,6 \leq x \leq 0,8$ [13]) oder vom Element ($\text{M} = \text{Gd} - \text{Dy}$) aus. Durch Oxidation mit Schwefel in molaren Verhältnissen, die die Bildung von M_2S_3 ermöglichen sollten, entscheidet in letzterem Falle offenbar das zugesetzte Flußmittel darüber, in welcher Modifikation das betreffende Sesquisulfid anfällt. Aus Schmelzen von NaCl bildet sich bevorzugt der A-, aus solchen von CsCl der U-Typ [8, 9], wenn bei 850 °C oxidiert wird (Tantalampullen, 7d). Diese Befunde wurden nun

* Sonderdruckerfordernungen an Dr. Th. Schleid.

auf die Darstellung phasenreiner Sesquisulfide des Samariums übertragen.

Für Versuche zur Darstellung von U–Sm₂S₃ boten sich damit folgende Möglichkeiten an:

a) Die Umsetzung von Samariumpulver mit Schwefel (beide Johnson-Matthey; 99,9 bzw. 99,999%) im molaren Verhältnis von 2:3 unter Zugabe eines Flußmittels (NaCl oder CsCl; beide E. Merck, suprapur, zuvor im HCl-Strom bei 300 °C getrocknet) in schutzgasverschweißten Tantal- oder evakuierten Quarzglasampullen bei Reaktionstemperaturen von 750–850 °C und Reaktionszeiten von sieben Tagen.

b) Die Oxidation eines Gemenges aus NaCl und SmCl₂ (erhältlich durch metallothermische Reduktion von SmCl₃ mit äquimolaren Mengen an Natrium [12]) mit Schwefel unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen (Tantal- oder Quarzampullen, 850 °C, 7 d).

Ergebnisse

Unabhängig vom eingesetzten Flußmittel (NaCl oder CsCl) liefert die Umsetzung von Samarium mit Schwefel im molaren Verhältnis von 2:3 in keinem Falle ein Sesquisulfid, wenn im reduzierenden Tiegelmaterial Tantal gearbeitet wird. Statt dessen ist Sm₃S₄ (vgl. [14]) das schwefelreichste Produkt und fällt in Form von schwarzen, perlenförmigen Einkristallen an. Zur Klärung der Frage, ob es sich bei der Samariumverbindung tatsächlich um gemischtvalentes Sm₃S₄ oder um C–Sm₂S₃ (mit der gleichen Struktur, jedoch statistischen Defekten im Kationenteilgitter der Th₃P₄-Struktur [15] gemäß Sm_{2,67}□_{0,33}S₄) handelt, wurde eine Strukturverfeinerung am Einkristall unter Bestimmung des Besetzungsfaktors für Samarium vorgenommen (Tab. I und III).

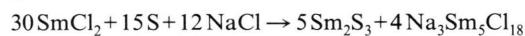
Tab. I. A–Sm₂S₃, C–Sm₂S₃, Sm₃S₄ und Sm₂OS₂: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

	A–Sm ₂ S ₃	C–Sm ₂ S ₃	Sm ₃ S ₄	Sm ₂ OS ₂
Kristallsystem	orthorhombisch		kubisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)		I $\bar{4}3d$ (Nr. 220)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Strukturtyp	α -Gd ₂ S ₃		Th ₃ P ₄	Tb ₂ OS ₂
Zahl d. Formeleinh.	4	5,333	4	4
Gitterkonstanten				
<i>a</i> [pm]	737,64(5)	844,71(3)	852,39(3)	840,54(6)
<i>b</i> [pm]	397,44(3)			706,20(5)
<i>c</i> [pm]	1536,26(9)			697,72(5)
β [°]				99,294(6)
molares Volumen				
<i>V</i> _m [cm ³ mol ⁻¹]	67,806(8)	68,056(8)	93,24(1)	61,534(7)
Datensammlung		Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED 2		
Strahlung		Mo–K α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)		
Scan		ω (Breite und Geschwindigkeit: variabel)		
θ -Bereich	2° ≤ θ ≤ 34°	2° ≤ θ ≤ 40°	2° ≤ θ ≤ 45°	2° ≤ θ ≤ 32°
F(000)	688	917	1000	656
μ [cm ⁻¹]	269,40	270,59	292,84	279,25
Datenkorrektur		Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorption		ψ -scan für 10 unabhängige Reflexe		
Extinktion (g · 10 ³)	2,09(3)	3,95(8)	1,76(3)	3,15(3)
gemessene Reflexe	4696	4282	4320	2929
symmetrieunabhängig	1026	363	422	1350
<i>R</i> _{int}	0,049	0,043	0,037	0,024
beobachtete Reflexe	891	358	418	1319
Kriterium		<i>F</i> _o ≥ 2σ(<i>F</i> _o)		
Strukturverfeinerung		Programm SHELX-76 [16]		
Streuaktoren		nach Cromer <i>et al.</i> [17]		
<i>R</i>	0,021	0,019	0,014	0,024
<i>R</i> _w	0,017	0,017	0,013	0,024
		$w = \sigma(F_o)^{-2}$		

Die durch Waschen mit Wasser vom Flußmittel befreiten Produkte der Umsetzung von Samarium mit Schwefel enthielten außerdem stets geringe Anteile an blaßgelben, transparenten, quaderförmigen Kristallen. Diese ließen sich anhand von röntgenographischen Einkristalluntersuchungen als Sm_2OS_2 identifizieren (Tab. I und IV).

Oxidiert man NaCl -haltiges SmCl_2 (erhältlich durch metallothermische Reduktion von SmCl_3 mit equimolaren Mengen an Natrium [12]) mit molaren Anteilen an Schwefel, die zur Bildung des Sesquisulfids genügen sollten, so entsteht in Tantal erneut nur Sm_3S_4 . Selbst die „chloridischen“ Produktanteile enthalten *nicht* ausschließlich Sm^{3+} : SmCl_2 wird zu einem kirschroten, ternären, gemischtvalenten Chlorid der Zusammensetzung NaSm_2Cl_6 [18] oxidiert, das in Form von gedrungeenen, hexagonalen Säulen anfällt und, wie NaNd_2Cl_6 [19], in einer aufgefüllten UCl_3 -Struktur kristallisiert. Durch oxidische Verunreinigungen bilden sich hierbei vereinzelt zitronengelbe, perlenförmige Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (tetragonal, $I4_1/acd$, $a = 1485,96(4)$, $c = 1974,04(8)$, $V_m = 328,11(2) \text{ cm}^3/\text{mol}$, $Z = 8$; früher auch als B- oder β - Sm_2S_3 [20], später als Sm_5S_7 [21] angesehen und schließlich als Oxidsulfid [22] erkannt), vgl. [23].

In evakuierten Quarzampullen entsteht unter ansonsten völlig analogen Reaktionsbedingungen gemäß:



$\text{A-Sm}_2\text{S}_3$ (vgl. [24, 25]) in Form von schwarzroten, stäbchenförmigen Einkristallen (Tab. I und II). Daneben fällt ein blaßgelbes, ternäres Chlorid des dreiwertigen Samariums der (ungefähren) Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{Sm}_5\text{Cl}_{18}$ [18] in Form von hexagonalen Kristallnadeln an, das, wie $\text{Na}_3\text{Ce}_5\text{Cl}_{18}$

Tab. III. $\text{C-Sm}_2\text{S}_3$ und Sm_3S_4 : Lageparameter, Besetzungsfaktoren (\bar{k}) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$).

	$\text{C-Sm}_2\text{S}_3$	Sm_3S_4
$\text{Sm} (12a)$	$x/a = 3/8, y/b = 0, z/c = 1/4$	
\bar{k}^a	0,888(8)	1,000(8)
$\text{S} (16c) x/a = y/b = z/c =$	0,07139(9)	0,07207(7)
$U_{\text{eq}}^b (\text{Sm})/\text{pm}^2$	137(1)	116(1)
$U_{\text{eq}}^b (\text{S})/\text{pm}^2$	137(3)	145(2)

^a Besetzungswahrscheinlichkeit der Position für Sm;
^b $U_{\text{eq}} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

[26], in einer Additions-Substitutions-Varianten der UCl_3 -Struktur kristallisiert.

Auch die Oxidation von Samariumpulver mit Schwefel verlief in evakuierten Quarzampullen in Gegenwart von NaCl unter Bildung des gewünschten Sesquisulfids. Die cognacfarbenen, transparenten, perlenförmigen Einkristalle stellten sich nach Ausweis der Strukturverfeinerung (Tab. I und III) als solche von $\text{C-Sm}_2\text{S}_3$ (vgl. [27, 28], $Z = 5,33$), einer statistischen Defektstruktur von Sm_3S_4 (Th_3P_4 -Typ, s. o.) gemäß $\text{Sm}_{2,67}\square_{0,33}\text{S}_4$ ($Z = 4$) heraus.

Tab. I faßt die Bedingungen zu den Datensammlungen der vier untersuchten Einkristalle zusammen, die Resultate der Strukturbestimmungen bzw. -verfeinerungen sind in Tab. II ($\text{A-Sm}_2\text{S}_3$), Tab. III ($\text{C-Sm}_2\text{S}_3$ und Sm_3S_4) und Tab. IV (Sm_2OS_2) wiedergegeben. Zu Vergleichszwecken wurden auch die beiden übrigen noch bekannten Sulfide bzw. Oxidsulfide des Samariums dargestellt und anhand von Pulveraufnahmen charakterisiert: SmS (kubisch, $\text{Fm}\bar{3}m$, NaCl -Typ, $a = 596,04(3) \text{ pm}$, $V_m = 31,879(4) \text{ cm}^3/\text{mol}$, $Z = 4$; vgl. [29]) fällt als schwarzes Pulver bei der Oxidation

Tab. II. $\text{A-Sm}_2\text{S}_3$: Lageparameter^a und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^b/\text{pm}^2$
Sm 1	0,14220(4)	1/4	0,20440(2)	127(1)
Sm 2	0,26576(4)	1/4	0,95639(2)	126(1)
S 1	0,0084(2)	1/4	0,3911(1)	147(7)
S 2	0,3746(2)	1/4	0,5671(1)	137(6)
S 3	0,1484(2)	1/4	0,7809(1)	134(6)

^a Alle Teilchen besetzen die Punktlage (4c): $x, 1/4, z$;
^b $U_{\text{eq}} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Tab. IV. Sm_2OS_2 : Lageparameter^a und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^b [\text{pm}^2]$
Sm 1	0,57859(4)	0,63899(5)	0,81478(5)	111(2)
Sm 2	0,13674(4)	0,55568(5)	0,75120(5)	109(2)
O	0,3836(5)	0,0876(6)	0,3509(7)	119(19)
S 1	0,6784(2)	0,1399(2)	0,0656(2)	142(7)
S 2	0,0780(2)	0,2764(2)	0,0287(2)	123(6)

^a Alle Teilchen besetzen die Punktlage (4e): x, y, z ;
^b $U_{\text{eq}} = 1/3 \cdot [U_{22} + \sin^{-2}\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cdot \cos\beta)]$.

von Samarium mit Schwefel (850 °C, 7 d, NaCl-Flux, Tantal- oder Quarzampulle) in äquimolaren Verhältnissen an. $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (trigonal, $P\bar{3}m1$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Typ [30], $a = 389,25(3)$, $c = 671,18(7)$ pm, $V_m = 53,04(1)$ cm³/mol, $Z = 1$; vgl. [31]) entsteht als blaßgelbes Pulver bei der Umsetzung von Sm_2S_3 mit Sm_2O_3 im molaren Verhältnis von 1:2 unter ansonsten analogen Bedingungen.

Diskussion

Sämtliche unter Experimentelles beschriebenen Versuche waren so ausgelegt, daß sich Sm_2S_3 bilden konnte und sollte. Es stellte sich jedoch heraus, daß es in Tantalkapseln generell nicht möglich ist, ein Sesquisulfid zu gewinnen. Entweder entstand ein schwefelärmeres Produkt in Form von Sm_3S_4 oder es gelang nur mit Hilfe von „eingeschlepptem“ Sauerstoff, Sulfide mit dreiwertigem Samarium der Zusammensetzung Sm_2OS_2 (vgl. Tab. I und IV) bzw. $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [23] zu erhalten.

Dagegen lieferte die Oxidation sowohl von Samariumpulver als auch von SmCl_2 mit Schwefel unter analogen Reaktionsbedingungen (NaCl-Flux, 850 °C, 7 d) problemlos Sm_2S_3 , wenn in evakuierten Quarzampullen gearbeitet wurde. Dabei fallen reproduzierbar sogar zwei unterschiedliche Modifikationen von Sm_2S_3 an: C- Sm_2S_3 (Th_3P_4 -Defekt-Typ) entsteht bei der Umsetzung aus den Elementen ($\text{Sm}:\text{S} = 2:3$) im NaCl-Flux. Andererseits bewirkt die bei der Oxidation von SmCl_2 in Gegenwart von NaCl als Nebenprodukt anfallende Schmelze der chloridischen Phase ($\text{Na}_3\text{Sm}_3\text{Cl}_{18}$) offenbar die Bildung von A- Sm_2S_3 ($\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ -Typ).

Während Tantal als reduzierendes Behältermaterial die Bildung von Sm_2S_3 verhindert, zeigt sich allerdings auch Quarzglas als nicht völlig inert: Vereinzelt fallen unter Mitwirkung der Gefäßwand orangegelbe, transparente Einkristalle eines Samariumsulfid-Disilicats der Zusammensetzung $\text{Sm}_4\text{S}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [32] an.

C- Sm_2S_3 und Sm_3S_4 weisen prinzipiell die gleiche Kristallstruktur auf: Der Sm_3S_4 zugrundeliegende Th_3P_4 -Typ läßt sich durch statistischen Einbau von Kationenleerstellen auch bei C- Sm_2S_3 ($\equiv \text{Sm}_{2,67}\square_{0,33}\text{S}_4$) wiederfinden. Einkristalluntersuchungen weisen nicht nur deutlich verschiedene Gitterkonstanten und Lageparameter (x/a für S^{2-}) aus, die verfeinerten Besetzungsfaktoren des Samariums (vgl. Tab. I und III) geben auch sehr

genau die oben genannten Zusammensetzungen ($\text{Sm}_{2,67}\text{S}_4$ und $\text{Sm}_{3,00}\text{S}_4$) wieder. Das Fehlen einer gewissen Phasenbreite verblüfft, wenn man sich die Entstehung der Einkristalle vor Augen hält und bedenkt, daß offenbar eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen $\text{Sm}_{2,67}\text{S}_4$ und $\text{Sm}_{3,00}\text{S}_4$ existiert [28, 33]. Abb. 1 zeigt die perspektivische Darstellung einer Elementarzelle der Kristallstruktur von Sm_3S_4 , die sich gemäß $\text{SmS}_{8/6}$ aus kanten- und flächenverknüpften trigonalen Dodekaedern [SmS_8] mit $\bar{4}$ -Symmetrie zusammensetzt.

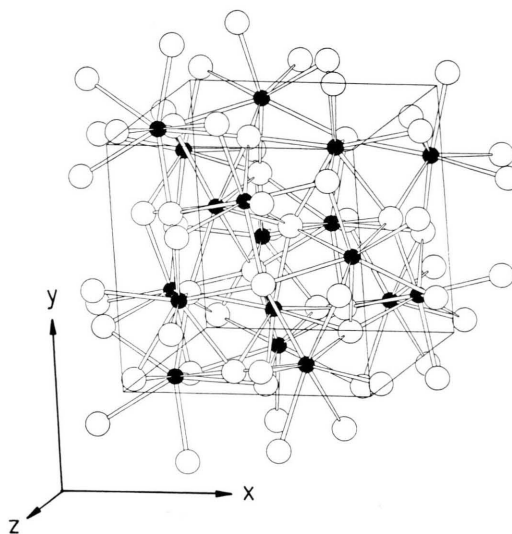


Abb. 1. Perspektivische Darstellung einer Elementarzelle der Kristallstruktur von Sm_3S_4 (Sm: schwarze, S: offene Kreise).

Entsprechend der Verringerung der Koordinationszahlen von 8 in C- Sm_2S_3 auf 8 und 7 in A- Sm_2S_3 unter gleichzeitiger Abnahme der mittleren Abstände, $\bar{d}(\text{Sm}^{3+}-\text{S}^{2-})$, von 293 (im C-Typ) auf 292 bzw. 284 pm (im A-Typ, vgl. Tab. V) sollte der C-Typ die dichtere Modifikation gegenüber dem A-Typ darstellen. Die molaren Volumina (67,81 für A- und 68,06 cm³/mol für C- Sm_2S_3) zeigen jedoch das Gegenteil, was unter Berücksichtigung der koordinativ unwirksamen Kationenleerstellen in $\text{Sm}_{2,67}\square_{0,33}\text{S}_4$ durchaus verständlich wird.

Plausibel ist auch ein, mit der Aufweitung der kubischen Gitterkonstante (a/pm) von 844,7 auf 852,4 (vgl. Tab. I und III) einhergehender, um 2,6 pm größerer mittlerer Abstand, $\bar{d}(\text{Sm}-\text{S})$, in Sm_3S_4 (295,3) gegenüber C- Sm_2S_3 (292,7 pm; vgl.

		Sm ₃ S ₄		C–Sm ₂ S ₃	
Sm–S		284,9	(4×)	281,8	(4×)
–S'		305,7	(4×)	303,6	(4×)
$\bar{d}(\text{Sm–S})$	(C.N. 8)	295,3		292,7	
		A–Sm ₂ S ₃			
Sm 1–S 3	277,8 (2×)	Sm 2–S 1	278,0 (2×)		
–S 2	290,1 (2×)	–S 2	281,3 (2×)		
–S 3'	293,2 (2×)	–S 3	283,2		
–S 1	303,3	–S 2'	290,8		
–S 1'	307,4	–S 1'	294,8		
$\bar{d}(\text{Sm 1–S})$	291,6 (C.N. 8)	$\bar{d}(\text{Sm 2–S})$	283,9 (C.N. 7)		
		Sm ₂ O ₂ S			
Sm 1–O	229,9	Sm 2–O	231,2		
–O'	233,1				
–O''	233,3				
$\bar{d}(\text{Sm 1–O})$	232,1 (C.N. 3)	$\bar{d}(\text{Sm 2–O})$	231,2 (C.N. 1)		
Sm 1–S 1	284,2	Sm 2–S 2	281,2		
–S 1'	289,5	–S 2'	281,4		
–S 2	297,7	–S 1	283,3		
–S 1''	314,0	–S 2''	286,2		
		–S 2'''	289,2		
		–S 1'	296,0		
$\bar{d}(\text{Sm 1–S})$	296,4 (C.N. 4)	$\bar{d}(\text{Sm 2–S})$	286,2 (C.N. 6)		

Tab. V. Wichtige internukleare Abstände [pm] in Sm₃S₄, C–Sm₂S₃, A–Sm₂S₃ und Sm₂O₂S.

Tab. V), berücksichtigt man für Sm₃S₄ den Anteil von Sm²⁺ (größerer Ionenradius gegenüber Sm³⁺) entsprechend der Formulierung (Sm³⁺)₂(Sm²⁺)₁(S²⁻)₄. Das von uns dargestellte (schwarze) SmS (NaCl-Typ), das unter Normalbedingungen ausschließlich zweiwertiges Samarium enthält, weist gemäß seiner, durch röntgenographische Pulveruntersuchungen ermittelten kubischen Gitterkonstante (*a*/pm) von 596,04, wie zu erwarten, einen noch größeren Abstand, *d*(Sm–S), von 298,0 pm (C.N. 6 für Sm²⁺) auf.

Ein Vergleich der MAPLE-Werte [34] (in kcal/mol) zeigt folgerichtig, daß der Wert für Sm₃S₄ (3682) recht gut mit der Summe der Werte für SmS (778) und Sm₂S₃ (A-Typ: 2959, C-Typ: 2986) übereinstimmt (Σ : 3737 im Vergleich mit A- ($\Delta = -1,5\%$) bzw. 3764 im Vergleich mit C–Sm₂S₃ ($\Delta = -2,2\%$)).

Sämtliche bislang bekannten *Oxidsulfide* des Samariums zeichnen sich strukturell durch ein in tetraedrischer Umgebung von Sm³⁺ befindliches O²⁻-Anion aus. So enthält Sm₁₀S₁₄O [23], das sauerstoffärmste Oxidsulfid des Samariums, isolierte

[OSm₄]¹⁰⁺-Einheiten, die gemäß der Formulierung [OSm₄]S₇Sm₆S₇ in ein „Meer“ aus Samariumsulfid eingebettet sind. Die Kantenlängen, *d*(Sm–Sm), der [OSm₄]-Tetraeder mit $\bar{4}$ -Symmetrie betragen 385 (4×) bzw. 393 pm (2×) [23].

Ein Höchstmaß an „kondensierten“ Tetraedern findet man in Sm₂O₂S, dem sauerstoffreichsten Oxidsulfid des Samariums vor, wo die [OSm₄]-Tetraeder (hier: 3 m-Symmetrie) über drei *cis*-ständige Sm–Sm-Kanten zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung $\frac{2}{\infty}([\text{OSm}_{4/4}]_2)^{2+}$ verknüpft sind. Dabei sorgt deren alternierende Stapelung mit Monoschichten aus S²⁻-Anionen für Ladungsausgleich und dreidimensionale Vernetzung (vgl. [35, 36]). Berechnet mit den Gitterkonstanten des von uns dargestellten Sm₂O₂S und den kürzlich verfeinerten Lageparametern für Nd₂O₂S [36] ergeben sich als Kantenlängen, *d*(Sm–Sm), der Tetraeder 371 für die drei verknüpfenden bzw. 389 pm für die drei restlichen Kanten. Durch diese Art der Verknüpfung kommt es zu drei recht kurzen O²⁻–O²⁻-Abständen von je 282 pm.

Ein Oxidsulfid des Samariums mit „mittlerem“ Sauerstoffgehalt war bislang unbekannt. Als gelegentlich anfallendes, einkristallines Nebenprodukt bei den von uns beschriebenen Umsetzungen konnte nun erstmals ein Oxidsulfid der Zusammensetzung Sm_2OS_2 nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden (Tab. I und IV). Entsprechend der Isotypie mit Tb_2OS_2 [37] und einer Form von Dy_2OS_2 [35] (vgl. dazu auch [38]) liegen in der Kristallstruktur ebenfalls O^{2-} -zentrierte $[(\text{Sm}^{3+})_4]$ -Tetraeder vor, die zunächst durch Verknüpfung über eine Kante zu $[\text{O}_2\text{Sm}_6]^{4+}$ -Tetraederdoppeln zusammentreten. Durch weitere Verknüpfung über Tetraederspitzen werden gewellte, zweidimensional unendliche Schichten der Zusammensetzung $\frac{2}{3}[\text{O}(\text{Sm}1)_{3/3}(\text{Sm}2)_{1/1}]^{4+}$ gebildet, deren dreidimensionaler Zusammenhalt durch S^{2-} -Anionen gewährleistet ist. $\text{Sm}1^{3+}$ wird von drei O^{2-} und vier S^{2-} , $\text{Sm}2^{3+}$ von nur einem O^{2-} und sechs S^{2-} in Form von einfach-bekappten trigonalen Prismen umgeben. Der mittlere Abstand $\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ beträgt 232 pm (vgl. Tab. V) und liegt damit etwa im Bereich dessen, was man auch in $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (237 pm) [23] und $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (233 pm; s. o.) antrifft. In Sm_2OS_2 weisen die $[\text{OSm}_4]$ -Einheiten lediglich die Symmetrie 1 auf, so daß es zu sechs unterschiedlichen Kantenlängen des Tetraeders kommt. Wiederum (vgl. $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$) ist die verknüpfende Kante ($\text{Sm}1-\text{Sm}1$) mit 366 pm die kürzeste, die übrigen Kantenlängen ($2 \times \text{Sm}1-\text{Sm}1$ und $3 \times \text{Sm}2-\text{Sm}1$) liegen zwischen 372 und 387 pm. Dadurch wird auch der kurze $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ -Abstand ($1 \times$) von 289 pm bedingt.

Die große Verwandtschaft der nunmehr drei bekannten Oxidsulfide des Samariums untereinander wird auch bei einem Vergleich ihrer MAPLE-Werte [34] (in kcal/mol) deutlich: Der Wert für Sm_2OS_2

(3174) entspricht recht genau einem Neuntel der Summe aus den entsprechenden Werten für $4 \times \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (4×3384) und $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (15002) [23], nämlich 3171 kcal/mol ($\Delta = +0,1\%$).

Schlußbemerkung

Das eigentliche Ziel unserer Experimente, die U_2S_3 -Struktur auch für Sm_2S_3 nachzuweisen, konnte *nicht* erreicht werden. Die Bedingungen, unter denen Sm_2S_3 (A- bzw. C-Typ in Quarzglas) erhalten wurde (in Tantal stets nur Sm_3S_4), waren in keinem Falle geeignet, um U- Sm_2S_3 zu gewinnen.

Im Falle von Europium liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Bei Experimenten, die jenen im Samariumsystem völlig analog waren (über die an dieser Stelle jedoch nicht eingehender berichtet werden sollte) [39], entstand in Tantalkapseln lediglich EuS [40], in Ampullen aus Quarzglas Eu_3S_4 [41]. Selbst Umsetzungen bei tieferen Temperaturen in niedrigschmelzenden Gemengen von Alkalichloriden (z. B. KCl/LiCl -Eutektika, Schmelzpunkt: 352°C [42]), die für Sm_2S_3 den A-Typ entstehen ließen, waren im Europiumsystem nicht dazu angetan Eu_2S_3 überhaupt zu liefern: erneut war Eu_3S_4 das höchstoxidierte Produkt. Damit bleiben Untersuchungen zum Auftreten der U_2S_3 -Struktur für Eu_2S_3 , weiterhin Fragen nach der bloßen Existenz von Eu_2S_3 untergeordnet (vgl. dazu [11]).

Wir danken Herrn Professor G. Meyer für sein Interesse an dieser Arbeit und ihre Ermöglichung durch die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

- [1] M. Guittard, J. Flahaut und L. Domange, C. R. Acad. Sci. Paris **256**, 427 (1963); M. Guittard, A. Benacerraf und J. Flahaut, Ann. Chim. Paris [13] **9**, 25 (1964).
 [2] J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard und M. P. Pardo, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 326 (1965); K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **31b**, 685 (1976).
 [3] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **2**, 291 (1949).
 [4] K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **30b**, 889 (1975).
 [5] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sc, Y, La–Lu (Rare Earth Elements), System Number 39, C7: Sulfides (H. Bergmann, chief (ed.)), Springer;

- Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983) sowie darin zitierte Literatur;
 K.-J. Range, A. Gietl, U. Klement und K. G. Lange, J. Less-Common Met. **158**, L21 (1990).
 [6] K.-J. Range, K. G. Lange und H. Drexler, Comments Inorg. Chem. **3**, 171 (1984).
 [7] C. T. Prewitt und A. W. Sleight, Inorg. Chem. **7**, 1090 (1968).
 [8] Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **590**, 111 (1990).
 [9] Th. Schleid, Z. Naturforsch. **47b**, 45 (1992).
 [10] A. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange, J. L. de Boer und G. Boom, Acta Crystallogr. **C 47**, 2287 (1991).

- [11] A. A. Grizik und G. P. Borodulenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 299 (1977); A. A. Grizik, A. A. Eliseev, G. P. Borodulenko und V. A. Tolstova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 309 (1977).
- [12] G. Meyer und Th. Schleid, *J. Less-Common Met.* **116**, 187 (1986); *Inorg. Chem.* **26**, 217 (1987).
- [13] Hj. Mattausch, W. Schramm, R. Eger und A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 43 (1985); G. Meyer, S.-J. Hwu, S. Wijeyesekara und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **25**, 4811 (1986).
- [14] H. Heim und H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2084 (1978).
- [15] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **240**, 300 (1939).
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination and Refinement from Diffractometer Data*, Cambridge, U. K. (1976).
- [17] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [18] F. Lissner, K. Krämer, G. Meyer, Z. Hu und G. Kaindl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [19] Th. Schleid und G. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **140**, 113 (1987).
- [20] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard und M. Patrie, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 221 (1960).
- [21] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut und P. Laruelle, *Mat. Res. Bull.* **4**, 227 (1969).
- [22] P. Besançon, *J. Solid State Chem.* **7**, 232 (1973); P. Besançon, D. Carré und P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 1064 (1973).
- [23] Th. Schleid und F. Lissner, *J. Less-Common Met.* **175**, 309 (1991).
- [24] A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya, A. A. Fedorov und V. A. Tolstova, *J. Struct. Chem. [USSR]* **13**, 66 (1972).
- [25] A. W. Sleight und C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **7**, 2282 (1968).
- [26] K. Krämer und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **589**, 96 (1990).
- [27] N. V. Podberezskaya, N. V. Kozhemyak, L. G. Golubeva, V. P. Balko, V. V. Bakakin und S. V. Borisov, *J. Struct. Chem. [USSR]* **20**, 931 (1979).
- [28] B. Anselment, H. Bärnighausen und M. Eitel, *J. Less-Common Met.* **116**, 1 (1986).
- [29] R. L. C. Wu und P. W. Gilles, *J. Chem. Phys.* **59**, 6136 (1973).
- [30] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **2**, 60 (1949).
- [31] B. Morosin und D. J. Newman, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 2647 (1973); M. Leskelä und L. Niinistö, *J. Solid State Chem.* **19**, 245 (1976).
- [32] T. Siegrist, W. Petter und F. Hulliger, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 2872 (1982); M. Gruppe F. Lissner, Th. Schleid und W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 53 (1992).
- [33] E. Kaldis, *J. Less-Common Met.* **76**, 163 (1980); E. Kaldis, B. Fritzler und H. Spsychiger, in R. Metseelaar, H. J. M. Heijligers and J. Schoonman (eds): *Solid State Chem. (Vol. 3)*, Elsevier, Amsterdam (1983).
- [34] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1970); *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Izv. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb]* **8**, 21 (1973).
- [35] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602**, 39 (1991).
- [36] F. Lissner und Th. Schleid, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [37] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 557 (1991).
- [38] K.-J. Range, K. G. Lange und A. Gietl, *J. Less-Common Met.* **158**, 137 (1990).
- [39] F. Lissner, Diplomarbeit, Universität Hannover (1990); Dissertation, Universität Hannover (in Vorbereitung).
- [40] W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **99**, 339 (1938); E. Kaldis, *J. Cryst. Growth* **17**, 3 (1972).
- [41] H. H. Davis, I. Bransky und N. M. Tallan, *J. Less-Common Met.* **22**, 193 (1970); M. Palazzi und S. Jaulmes, *Mat. Res. Bull.* **13**, 1153 (1978).
- [42] S. Żemczużny und F. Rambach, *Z. Anorg. Chem.* **65**, 403 (1910).