

Darstellung und Kristalldaten der isomorphen Kupferthio(seleno)phosphate Cu_7PS_6 und Cu_7PSe_6

Preparation and Crystal Data of the Isomorphous Copperthio(seleno)phosphates Cu_7PS_6 and Cu_7PSe_6

W. F. KUHS, M. SCHULTE-KELLINGHAUS,
V. KRÄMER und R. NITSCHKE

Kristallographisches Institut der Universität
Freiburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 1100–1101 [1977]; eingegangen am 20. Juni 1977)

Copper Phosphorus Chalcogenides, Preparation,
Crystal Data

The title compounds were prepared by annealing the elements in stoichiometric proportions at 720 °C as well as by thermal decomposition of Cu_3PS_4 or Cu_3PSe_4 . They crystallize in the space group $P2_13$ with lattice parameters $a = 9.671(1)$ and $10.116(1)$ Å resp.; X-ray powder diffraction data are listed.

Bei der Untersuchung des Systems Kupfer-Phosphor-Schwefel (Selen) wurde neben dem bekannten Kupferthio(seleno)phosphat Cu_3PS_4 (Cu_3PSe_4) die Bildung der neuen Verbindungen Cu_7PS_6 (Cu_7PSe_6) beobachtet. Die Präparation dieser beiden neuen Verbindungen erfolgte durch Sintersynthesen. In evakuierten Quarzglasampullen (Länge 15 cm, Durchmesser 15 mm) wurden die in stöchiometrischen Mengen eingewogenen Elemente innerhalb 1 Woche auf 720 °C erhitzt und anschließend zwei Tage bei dieser Temperatur getempert. Das gesinterte Reaktionsprodukt war röntgenographisch einphasig und enthielt auf der Oberfläche bis zu 1 mm³ große dunkelrot bzw. schwarz glänzende Einkristalle.

Die beiden neuen Verbindungen treten auch bei der Zersetzung von Cu_3PS_4 bzw. Cu_3PSe_4 in Stickstoffatmosphäre auf der Thermowaage als Zwischenprodukte auf¹. Durch Tempern von Cu_3PS_4 (Cu_3PSe_4) bei 575 °C (520 °C) bis zur annähernden Gewichtskonstanz konnte die Bildung von Cu_7PS_6 (Cu_7PSe_6) thermogravimetrisch nachgewiesen werden. Die Zersetzung verläuft jedoch nicht quantitativ, da der Abbau zu Cu_2S (Cu_2Se) ab 570 °C (480 °C) bereits merklich einsetzt.

Versuche, Kristalle dieser Verbindungen durch Halogentransport über die Gasphase zu züchten,

Sonderdruckanforderungen an Dr. VOLKER KRÄMER, Kristallographisches Institut der Universität, Hebelstr. 25, D-7800 Freiburg i. Br.

¹ M. SCHULTE-KELLINGHAUS und V. KRÄMER, *Thermochim. Acta*, in Vorbereitung.

² W. F. KUHS, R. NITSCHKE und K. SCHEUNEMANN, *Mat. Res. Bull.* **11**, 115 [1976].

³ W. F. KUHS und R. NITSCHKE, *Acta Crystallogr. B*, in Vorbereitung.

schlugen fehl, da sich hierbei thermisch stabile kubische Kupfer-Phosphor-Chalkogenid-Halogenide der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{PX}_5\text{Hal}$ (X: S, Se; Hal: Cl, Br, I) bildeten².

Cu_7PS_6 und Cu_7PSe_6 sind isomorph und bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Ihre Schmelzpunkte liegen im geschlossenen System bei 1045 °C (780 °C). Sie kristallisieren kubisch; es sind die Formen {111}, {110}, {100} und {311} ausgebildet. Häufig tritt Verzwillingung nach (110) auf. Aus Einkristallaufnahmen erhält man die Lauegruppe m3. Aus der Kristallmorphologie (tetraedrische Einkristalle) und der systematischen Auslöschung $h00$ mit $h \neq 2n$, konnte eindeutig die Raumgruppe $P2_13$ bestimmt werden.

Die Pulverdaten beider Verbindungen enthält Tab. I. Die Reflexe wurden mit einer Guinier-de-Wolff-Kamera (Enraf-Nonius) und Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,5418$ Å) unter Verwendung von kubischem As_2O_3 ($a = 11,0810$ Å) als innerem Standard aufgenommen. Die Intensitäten wurden mit einem Pulverdiffraktometer (Philips) bestimmt. Mit Hilfe eines Rechenprogramms, basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wurden die Reflexe indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert (s. Tab. II).

Tab. II. Kristalldaten.

	Cu_7PS_6	Cu_7PSe_6	
a	= 9,673(1)	10,116(1)	Å
V	= 905,2(3)	1035,1(4)	Å ³
Z	= 4	4	
D_x	= 4,87	6,09	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$D_{\text{pykn.}}$	= 4,8	5,9	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Bei 235 °C (Cu_7PS_6) und 52 °C (Cu_7PSe_6) erfolgt eine reversible Phasenumwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation. Durch Hochtemperatur-Guinieraufnahmen wurde ein kubisches F-Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 9,71(2)$ (Cu_7PS_6) und $10,15(2)$ Å (Cu_7PSe_6) nachgewiesen.

Die Strukturbestimmung von Cu_7PS_6 ist abgeschlossen³. Cu_7PS_6 und Cu_7PSe_6 gehören, ebenso wie die isotypen Silberverbindungen Ag_7PS_6 , Ag_7AsS_6 , Ag_7PSe_6 und Ag_7AsSe_6 einem neuen Strukturtyp mit ikosaedrisch gepackten Anionen an. Verbindungen mit Ikosaederstruktur^{2,4,5} sind – wie erste Leitfähigkeitsmessungen und Strukturbestimmung an $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ gezeigt haben⁶ – als potentielle Ionenleiter mit hoher Cu(Ag)-Ionenleitfähigkeit zu betrachten.

Das Rechenzentrum der Universität stellte Rechenzeit zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachbeihilfen gedankt.

⁴ A. BUBENZER, R. NITSCHKE und E. GRIESHABER, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2825 [1976].

⁵ E. GRIESHABER, R. NITSCHKE und A. BUBENZER, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1169 [1976].

⁶ W. F. KUHS, R. NITSCHKE und K. SCHEUNEMANN, *Acta Crystallogr. B*, in Vorbereitung.

Tab. I. Röntgenpulverdaten.

$h\ k\ l$	Cu_7PS_6			Cu_7PSe_6		
	d_{beob}	d_{ber}	I/I_1	d_{beob}	d_{ber}	I/I_1
1 1 1	5,588	5,585	18	5,830	5,839	3
2 2 0				3,578	3,576	8
2 2 1	3,226	3,224	24	3,369	3,371	5
3 1 0	3,058	3,059	9	3,199	3,198	2
3 1 1	2,916	2,917	6	3,048	3,049	50
2 2 2	2,794	2,792	100	2,921	2,919	100
3 2 0	2,683	2,683	20	2,804	2,805	9
3 2 1	2,587	2,585	31	2,702	2,703	15
3 3 0, 4 1 1	2,280	2,280	25	2,384	2,384	8
3 3 1	2,219	2,219	2	2,319	2,320	5
4 2 0	2,163	2,163	7	2,262	2,262	2
4 2 1	2,111	2,111	13	2,206	2,207	6
3 3 2	2,063	2,062	9	2,155	2,156	6
4 2 2	1,9741	1,9746	12	2,064	2,064	28
4 3 0	1,9348	1,9347	4	2,022	2,023	3
4 3 1, 5 1 0	1,8964	1,8971	10	1,9825	1,9834	5
3 3 3, 5 1 1	1,8615	1,8616	28	1,9464	1,9464	58
4 3 2, 5 2 0	1,7953	1,7963	5	1,8776	1,8780	4
5 2 1	1,7652	1,7661	7	1,8466	1,8465	2
4 4 0	1,7099	1,7100	42	1,7884	1,7878	56
4 4 1, 5 2 2	1,6841	1,6839	3	1,7606	1,7605	2
4 3 3, 5 3 0	1,6588	1,6590	5	1,7352	1,7345	5
5 3 1	1,6347	1,6351	8	1,7091	1,7095	10
4 4 2, 6 0 0	1,6119	1,6122	2	1,6862	1,6856	3
5 3 2, 6 1 1	1,5688	1,5692	2			
6 2 0				1,5998	1,5991	5
4 4 3, 5 4 0, 6 2 1	1,5108	1,5107	4			
5 4 1	1,4931	1,4926	1			
5 3 3	1,4750	1,4752	1	1,5422	1,5423	8
6 2 2	1,4586	1,4583	8	1,5240	1,5247	16
5 4 2, 6 3 0	1,4420	1,4420	1			
6 3 1	1,4262	1,4263	5	1,4914	1,4912	2
6 3 2	1,3821	1,3819	1			
5 4 3, 5 5 0, 7 1 0	1,3675	1,3680	2			
5 5 1, 7 1 1	1,3544	1,3545	1	1,4167	1,4162	3
5 5 2, 6 3 3, 7 2 1	1,3163	1,3164	3			
6 4 2				1,3517	1,3515	4
5 5 3, 7 3 1				1,3167	1,3167	15
8 0 0				1,2640	1,2642	4
6 6 0, 8 2 2				1,1921	1,1919	4
5 5 5, 7 5 1				1,1679	1,1678	11
6 6 2				1,1602	1,1601	6
7 5 3, 9 1 1				1,1103	1,1101	5
9 3 1				1,0601	1,0602	5
8 4 4				1,0321	1,0322	10