

## Non-stoichiometry, a Structural Aspect of Holmium Polysulfides

S. Belaya, N. Podberezkaya, D. Naumov,  
I. Vasilyeva\*

Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch RAS, 3, Acad. Lavrentiev ave, 630090, Novosibirsk, Russia

**Keywords:** Holmium polysulfides; Structure; X-ray diffraction

Non-stoichiometry of rare-earth (RE) polysulfides is known to be caused by ordering of vacancies and sulfur atoms with different valences. The ordering is established very slowly, even at 500 to 800 °C. Therefore, the formation of metastable phases with varying degree of structural order is quite probable. Effects of this kind are aspected for the  $\text{HoS}_{1.5}$ – $\text{HoS}_2$  system, which is presented here.

The experiments are based on structural study and analysis of the equilibrium  $p$ - $T$ - $x$  diagram of the system. The following procedures were performed:

- Growing the  $\text{HoS}_{2-x}$  crystals under different conditions ( $T$ ,  $\Delta T$ ,  $p(\text{S})_{\text{total}}$ ).
- Classification of the crystals from the same bath on morphological identity.
- Random selection of 8 crystals for X-ray single crystal study.
- Calculation of theoretical powder patterns, based on X-ray single crystal data.
- Comparison of experimental powder diffraction patterns, using representative weight of the crystals from different bathes.
- Measuring of  $p(\text{S}_2)$ - $T$  dependence for the  $\text{HoS}_{2-x}$  crystals.

From these experiments the presence of two phases in the  $\text{HoS}_{1.5}$ – $\text{HoS}_2$  system was deduced.

Phase (I) forms crystals with rectangular developed facet:  $\text{HoS}_{1.863(8)_2}$ , monoclinic,  $P2_1/m$ ,  $a = 10.961(2)$ ,  $b = 11.465(2)$ ,  $c = 10.984(2)$  Å,  $\beta = 91.27(3)^\circ$ ,  $Z = 24$ .

Phase (II) was identified with crystals showing a square developed facet:  $\text{HoS}_{1.885(5)}$ , tetragonal,  $P4/nmm$ ,  $a = 3.820(1)$ ,  $c = 7.840(3)$  Å,  $Z = 2$  [1].

The two phases were grown under the same conditions. Thus one of them might be considered a non-equilibrium phase or, alternatively, as the other boundary composition if the phase has a two-sided homogeneity range. To clarify the origin of these phases the semi-quantitative phase analysis of experimental patterns and consideration of  $p$ - $T$ - $x$  diagram was done. The assumption that phase (II), which does not contribute more than 5 mass-% to the product, is metastable was supported. The appearance of the metastable phase (II) in the stability field of phase (I) is discussed as a common phenomenon in polysulfide systems.

[1] N. V. Podberezkaya, N. V. Pervukhina, S. V. Belaya, I. G. Vasilyeva, S. V. Borisov, *Zhurn. Struct. Khim.* **2001**, *42*, 741.

## Ein neues Modell zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitvarianten bei Tetraederstrukturen

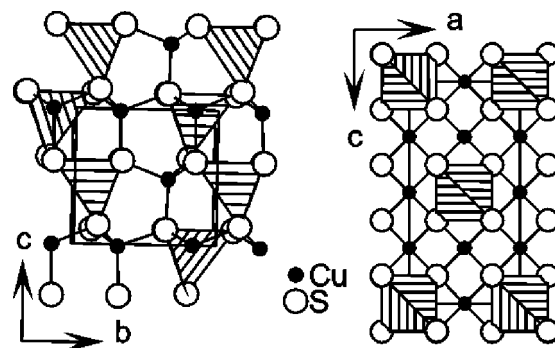
Thomas Bernert, Arno Pfitzner\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

**Keywords:** Copper chalcogenides; Tetrahedron structures

In der Literatur wurden Verbindungen mit Tetraederstrukturen vielfach publiziert und diskutiert [u.a. 1, 2, 3]. E. Parthé hat einfache Regeln über Valenzelektronenzahlen aufgestellt, um Voraussagen treffen zu können, ob eine gegebene Verbindung in einer Tetraederstruktur kristallisiert [4]. Eine Vorhersage, wann sich eine Überstruktur vom Zinkblende- oder Wurtzittyp bildet, war bisher jedoch nicht möglich.

Um ein Modell zur Vorhersage der Aristotypen von Tetraederstrukturen aufstellen zu können, wurden eine Mischkristallreihe von  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  –  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  sowie einige weitere Verbindungen dargestellt und untersucht. Enargit,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , und  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  kristallisieren in einer orthorhombischen Überstrukturvariante des Wurtzits in der Raumgruppe  $Pmm2_1$  [5–7]. Famatinit,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , kristallisiert in einer tetragonalen Überstrukturvariante der Zinkblende in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  [7, 8].



**Abb. 1** Ausschnitte der Kristallstrukturen des Enargit (links) und des Famatinit (rechts). As bzw. Sb Atome in den Tetraederzentren.

Die Untersuchung der Mischkristallreihen erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalysen ausgewählter Zusammensetzungen und Verbindungen. Besonderes Augenmerk gilt den Abständen M-S ( $M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) und den Volumina der  $\text{MS}_4$ -Tetraeder im Vergleich zu den  $\text{CuS}_4$ -Baugruppen. Der  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ -Typ ist in der Mischreihe mit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  dominierend. Der Strukturtyp des Enargit setzt sich erst bei hohen As-Anteilen durch. Bei nahezu gleichen Volumina der Tetraeder  $\text{MS}_4$  liegt eine Zinkblendevariante vor, sonst eine Wurtzitvariante.

- [1] J. Garin, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 3672.  
 [2] M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3519.  
 [3] W. Schäfer, R. Nitsche, *Z. Kristallogr.* **1977**, *145*, 356.  
 [4] E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964.  
 [5] L. Pauling, S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.* **1934**, *88*, 48.  
 [6] A. Ferrari, L. Cavalca, *Gazz. Chim. Ital.* **1948**, *78*, 283.  
 [7] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 51.  
 [8] V. Gaines, *Am. Mineral.* **1957**, *42*, 766.