

Zur Struktur und zum magnetischen Verhalten der Zweikernverbindungen Cs_3FeS_3 , Na_3FeS_3 und Na_3FeSe_3

W. Bronger, U. Ruschewitz und P. Müller

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen am 23. Februar 1992)

Abstract

Cs_3FeS_3 was prepared by the reaction of caesium carbonate with iron and sulphur in a stream of hydrogen at 825 K, and isolated as glossy green crystals. Structural investigations revealed an atomic arrangement whose characteristic units are $[\text{Fe}_2\text{S}_6]$ double tetrahedra. The temperature dependence of the magnetic susceptibilities is consistent with a medium spin state of the Fe(III) ions ($S=3/2$). Corresponding susceptibility data were obtained for the binuclear compounds Na_3FeS_3 and Na_3FeSe_3 . In the sequence from the mononuclear $[\text{FeS}_4]$ complex to the ${}^1_{\infty}[\text{FeS}_{4/2}]$ chain the moments in the binuclear complexes represent a connecting link showing the transition from molecular to collective bonding.

Zusammenfassung

Cs_3FeS_3 konnte nach einer Umsetzung von Caesiumcarbonat mit Eisen und Schwefel im Wasserstoffstrom bei 825 K in Form grün glänzender Kristalle isoliert werden. Strukturuntersuchungen führten zu einer Atomanordnung, in der $[\text{Fe}_2\text{S}_6]$ -Doppeltetraeder als charakteristische Baueinheiten auftreten. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten läßt sich mit einem Medium-Spin-Zustand der Eisen(III)-Ionen ($S=3/2$) in Einklang bringen. Entsprechende Suszeptibilitätsabfolgen gelten auch für die Zweikernverbindungen Na_3FeS_3 und Na_3FeSe_3 . Die gefundenen Momente stellen in der Abfolge vom $[\text{FeS}_4]$ -Einkernkomplex zur ${}^1_{\infty}[\text{FeS}_{4/2}]$ -Tetraederkette ein Zwischenglied dar und zeigen den Übergang von molekularen zu kollektiven Bindungsverhältnissen.

1. Einleitung

Die Alkalithioferrate AFeS_2 , in denen A Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium bedeutet, kristallisieren in Kettenstrukturen [1–3]. Dabei werden die Ketten durch eine Kantenverknüpfung von mit Eisenatomen besetzten Schwefeltetraedern gebildet, zwischen denen dann die Alkalimetallatome je nach Größe mit unterschiedlichen Koordinationszahlen eingelagert sind.

Systematische Abwandlungen der Synthesebedingungen ergeben, daß auch alkalimetallreichere Ferrate(III) existieren, in denen die Kettenstrukturen zu Gruppen- oder Inselstrukturen abgebaut werden. So konnten neben NaFeS_2 [1] die Verbindungen Na_3FeS_3 [4] und Na_5FeS_4 [5] dargestellt und ihre

Kristallstrukturen ermittelt werden. Die Atomanordnung im Na_3FeS_3 läßt als charakteristische Baueinheiten $[\text{Fe}_2\text{S}_6^{6-}]$ -Doppeltetraeder erkennen, Na_5FeS_4 enthält isolierte $[\text{FeS}_4^{5-}]$ -Tetraeder.

Inzwischen konnten wir auch im System Cs/Fe/S neben CsFeS_2 caesiumreichere Verbindungen synthetisieren, von denen eine, Cs_3FeS_3 , wiederum $[\text{Fe}_2\text{S}_6^{6-}]$ -Doppeltetraeder ausbildet. Über die Darstellung, die Struktur und die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung wird im folgenden berichtet. Dabei läßt sich über Untersuchungen der magnetischen Kopplungen im Zweikernkomplex ein Einblick in die Bindungsverhältnisse gewinnen. Dies ist deshalb von besonderem Interesse, weil der $[\text{Fe}_2\text{S}_6^{6-}]$ -Doppeltetraeder ein Bindeglied zwischen dem molekularen $[\text{FeS}_4^{5-}]$ -Tetraeder und der kollektiven $\frac{1}{2}[\text{FeS}_{4/2}^-]$ -Kette darstellt, und wir für die isolierte Einheit einen High-Spin-Zustand der Eisen(III)-Ionen gefunden haben, während für die Kette Momente ermittelt wurden, die zwischen einem Medium- und einem Low-Spin-Wert liegen. In die Betrachtungen mit einbezogen werden die dem Cs_3FeS_3 entsprechende Natriumverbindung Na_3FeS_3 sowie das isotype Selenid Na_3FeSe_3 , über deren Darstellung und Strukturen wir schon früher berichtet haben [4, 6].

2. Zur Darstellung von Cs_3FeS_3

Die Synthese von Cs_3FeS_3 gelang durch eine Umsetzung von Caesiumcarbonat mit Eisen und Schwefel im Wasserstoffstrom. Die Reaktionstemperatur lag bei 825 K, die Reaktionszeit betrug 20 Stunden. Die Ausgangssubstanzen wurden von der Firma Ventron bezogen; für Caesiumcarbonat wurde die Reinheitsbezeichnung "ultrapure XTL" angegeben, für Eisen "puratronic", der angegebene Reinheitsgrad für Schwefel war 99,999%. In der aufgeführten Reihenfolge wurden die Edukte im molaren Verhältnis von 2,25:1:3,5 vorgegeben. Bei den genannten Reaktionsbedingungen entstanden Schmelzen, aus denen beim Abkühlen grün glänzende Kristalle der Verbindung Cs_3FeS_3 auskristallisierten.

Unter nahezu identischen Versuchsbedingungen konnten wir auch die ternären Sulfide $\text{Cs}_9\text{Fe}_2\text{S}_7$ [7] und $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ [8] erhalten. Diese Beobachtung spricht dafür, daß sich die thermodynamischen Stabilitäten der drei Caesiumeisensulfide nur wenig voneinander unterscheiden. Dagegen bedingen offensichtlich kinetische Einflüsse bei der Kristallisation aus den Schmelzen, daß sich immer nur eine der drei Verbindungen bildet. Um die genauen Bedingungen für die gezielte Darstellung eines bestimmten Sulfids zu ermitteln, müßten weitere Experimente durchgeführt werden. Für die Synthese von Cs_3FeS_3 haben wir beobachtet, daß eine vorgeschaltete Trocknung des Caesiumcarbonats bei erhöhter Temperatur im Wasserstoffstrom wichtig ist (375 K) und daß die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sein muß. Bemerkenswert ist noch, daß unter den hier aufgeführten Versuchsbedingungen die Bildung von CsFeS_2 nicht beobachtet wurde.

3. Die Kristallstruktur von Cs_3FeS_3

Röntgenpulverdiagramme von Cs_3FeS_3 nach dem Guinierverfahren (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) führten zu einer rhombischen Metrik. Folgende Gitterkonstanten wurden gefunden: $a = 1927,7(8)$ pm; $b = 727,1(3)$ pm; $c = 1339,5(3)$ pm.

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall in ein Markröhrchen unter Argon eingeschmolzen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 der Firma Enraf-Nonius; Graphitmonochromator).

Die Strukturrechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem der Firma Nonius durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Ansicht der Atomanordnung. Als charakteristische Baueinheiten treten zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte mit Eisenatomen besetzte Schwefeltetraeder auf. Diese längs der a -Achse ausgerichteten $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Doppeltetraeder werden durch die Caesiumionen separiert. Einige Abstände und Bindungswinkel enthält Tabelle 2.

Die Atomanordnung des ternären Sulfids Cs_3FeS_3 entspricht der des Antimonids Ba_3AlSb_3 [9]. Allerdings sind die Achsenverhältnisse und Ortsparameter deutlich unterschiedlich.

TABELLE 1

Cs_3FeS_3 : Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)					
R-Faktor	0,032					
Kristallgröße	0,28 mm \times 0,23 mm \times 0,1 mm					
Verwendete Strahlung	Mo $K\alpha$					
Meßbereich (Theta)	0°–35°					
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1208 mit $F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2)$					
<i>Lageparameter</i>						
		<i>x</i>		<i>y</i>		<i>z</i>
Cs(1)	8 f	0		0,1209(1)		0,68805(6)
Cs(2)	16 g	0,32213(3)		0,14539(9)		0,12543(5)
Fe	8 d	0,92349(8)		0		0
S(1)	8 f	0		0,7148(4)		0,5602(2)
S(2)	16 g	0,3576(1)		0,6276(4)		0,1203(2)
<i>Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} (pm²)</i>						
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs(1)	343(4)	201(3)	240(3)	0	0	–30(3)
Cs(2)	256(2)	344(3)	304(2)	–32(3)	16(2)	34(3)
Fe	123(6)	196(6)	158(6)	0	0	7(6)
S(1)	190(10)	200(10)	210(10)	0	0	–60(10)
S(2)	241(8)	320(10)	312(9)	–5(9)	117(8)	–60(10)

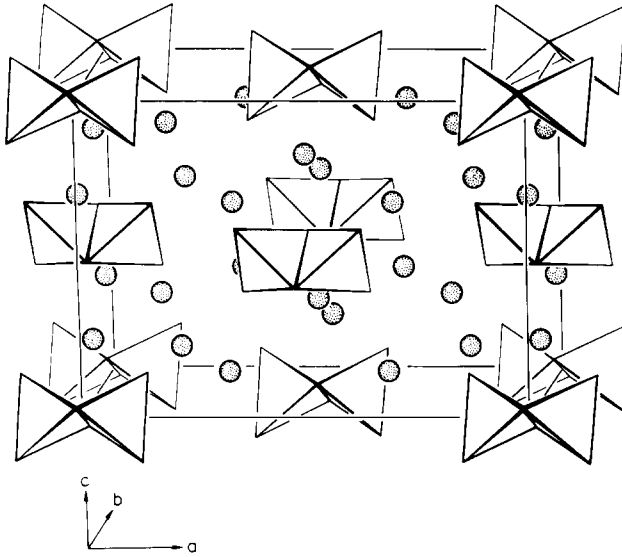


Abb. 1. Atomanordnung im Cs_3FeS_3 , dargestellt sind die $[\text{Fe}_2\text{S}_6]$ -Doppeltetraeder und die Caesiumatome.

TABELLE 2

Cs_3FeS_3 : Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Bindungswinkel (Grad)

Cs(1)–S(1)	341,3(3)	Cs(2)–S(2)	346,8(2)
Cs(1)–S(2)	342,1(2) 2×	Cs(2)–S(2)	347,6(3)
Cs(1)–S(1)	344,1(3)	Cs(2)–S(2)	357,3(3)
Cs(1)–S(1)	353,3(3)	Cs(2)–S(1)	368,2(2)
Cs(1)–S(2)	417,0(3) 2×	Cs(2)–S(2)	374,5(3)
Cs(1)–S(1)	464,5(3)	Cs(2)–S(2)	382,7(3)
Cs(1)–Fe	401,5(1) 2×	Cs(2)–Fe	364,5(2)
Cs(1)–Fe	451,8(1) 2×		
Fe–S(2)	225,2(3) 2×	S(2)–Fe–S(2)	111,3(1)
Fe–S(1)	229,5(2) 2×	S(2)–Fe–S(1)	109,5(1) 2×
Fe–Fe	295,0(4)	S(2)–Fe–S(1)	113,0(1) 2×
Fe–Fe	727,1(3) 2×	S(1)–Fe–S(1)	100,0(1)

Zum Vergleich mit der in Abb. 1 skizzierten Kristallstruktur von Cs_3FeS_3 ist in Abb. 2 die von Na_3FeS_3 dargestellt [4]. Das Selenid Na_3FeSe_3 besitzt eine dem Sulfid isotype Atomanordnung [6]. Im nächsten Kapitel soll über die magnetischen Eigenschaften aller drei Chalkogenide im Zusammenhang berichtet werden.

4. Zum magnetischen Verhalten von Cs_3FeS_3 , Na_3FeS_3 und Na_3FeSe_3

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von Cs_3FeS_3 , Na_3FeS_3 und Na_3FeSe_3 wurden die Suszeptibilitäten nach der Faraday-Methode

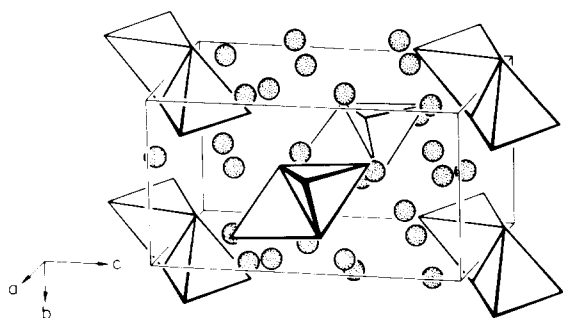


Abb. 2. Atomanordnung im Na₃FeS₃, dargestellt sind die [Fe₂S₆]-Doppeltetraeder und die Natriumatome.

im Temperaturbereich zwischen 3,6 K und Raumtemperatur bei jeweils fünf verschiedenen Feldstärken zwischen 0,258 und 1,406 Tesla bestimmt. Eingesetzt wurden röntgenographisch reine Proben, die grob zerkleinert unter Argon in Quarzampullen (Suprasil der Firma Heraeus) eingewogen wurden. Auftretende Feldstärkenabhängigkeiten konnten durch Extrapolation auf unendliche Feldstärke berücksichtigt werden. Als diamagnetische Korrekturgrößen wurden die Summen der Ioneninkremente verwendet, für Cs₃FeS₃ $-217 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, für Na₃FeS₃ $-139 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und für Na₃FeSe₃ $-169 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

In Abb. 3 sind die $\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramme von Cs₃FeS₃, Na₃FeS₃ und Na₃FeSe₃ dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist charakteristisch für Zweikernkomplexe, in denen antiferromagnetische Wechselwirkungen bestehen.

Der Anstieg der Molsuszeptibilitäten bei tiefen Temperaturen spricht für Spuren einer einkernigen Komponente mit Curie-Weiss-Verhalten.

Zur Berechnung der Molsuszeptibilitäten wird ein Heisenberg-Modell mit $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ angenommen, wobei J die Austauschkopplungskonstante bedeutet. Wenn die beiden paramagnetischen Ionen die Spinquantenzahl S haben, ergeben sich für das gesamte System die Spinquantenzahlen $S' = 2S, 2S-1, \dots, 0$ [10]. Setzt man die zugehörigen Energiewerte $E(S')$ in die Van Vleck-Gleichung ein, so ergibt sich für die Suszeptibilität, bezogen auf die Formel A₃FeX₃:

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{N\mu_B^2 g^2}{3kT} \frac{\sum S'(S'+1)(2S'+1) \exp\{-E(S')/kT\}}{\sum (2S'+1) \exp\{-E(S')/kT\}}$$

Dabei bedeuten N die Avogadro-Konstante, μ_B das Bohrsche Magneton, g den Landé-Faktor und k die Boltzmann-Konstante. Zur Anpassung berechneter Werte an die gemessenen $\chi_{\text{mol}}-T$ -Kurven wurden für die Spinquantenzahlen S der beiden paramagnetischen Fe³⁺-Ionen jeweils 1/2, 3/2 oder 5/2 eingesetzt, d.h. für beide Ionen entweder eine Low-Spin-, eine Medium-Spin- oder eine High-Spin-Konfiguration angenommen. Die als Spuren bei tiefen Temperaturen erkennbare paramagnetische Verunreinigung wurde über ein Curie-Weiss-Gesetz beschrieben, wobei die Curie-Konstante C für den High-Spin-Zustand

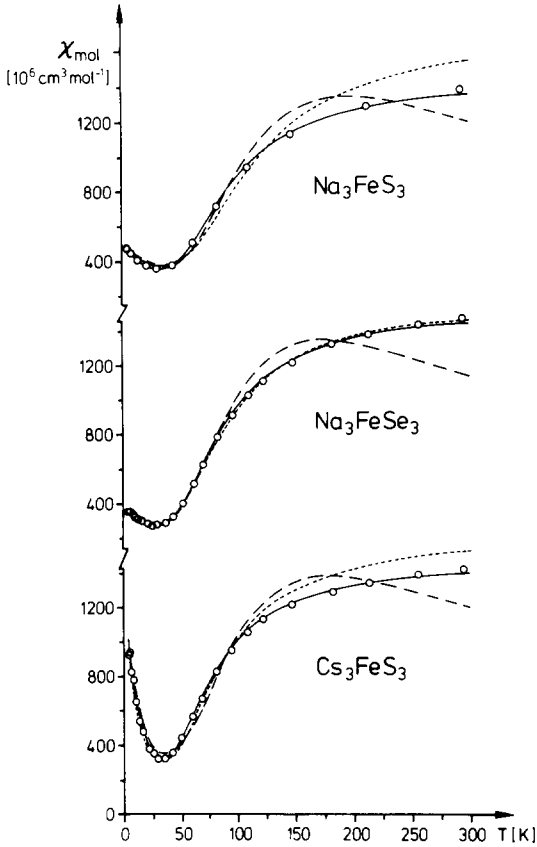


Abb. 3. Beobachtete und berechnete Suszeptibilitätswerte für Na_3FeS_3 , Na_3FeSe_3 und Cs_3FeS_3 . Die mit den Parametern in Tabelle 3 berechneten Kurven gelten für $S=1/2$ (---), $S=3/2$ (—) und $S=5/2$ (-·-·-).

eines Fe^{3+} -Ions gilt. Damit ergibt sich für die Molsuszeptibilitäten, die sich hier auf die Formel A_3FeX_3 beziehen sollen:

$$\chi_{\text{mol}} = (1 - \alpha)\chi + \alpha \frac{C}{T - \theta} + \chi_0,$$

wobei χ_0 für einen temperaturunabhängigen Van Vleckschen Paramagnetismus steht. Mit der Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Parameter J , g , α , θ und χ_0 verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Es zeigt sich, daß die α -Werte für alle Anpassungsrechnungen sehr klein sind. Damit ist der Beitrag der paramagnetischen Verunreinigung auf die Suszeptibilitäten des Zweikernkomplexes sehr gering. Ferner zeigt sich, daß die Korrelation von g und χ_0 eine gewisse Variation in dem Sinne, daß kleinere χ_0 - höhere g -Werte und umgekehrt bedingen, möglich macht, ohne daß die Anpassung deutlich schlechter wird. Die Kopplungskonstanten J werden davon wenig beeinflusst.

TABELLE 3

Ergebnisse der Anpassungsrechnungen magnetischer Suszeptibilitäten für Na_3FeS_3 , Na_3FeSe_3 und Cs_3FeS_3

	J (cm^{-1})	g	α	θ (K)	χ_0 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	R'^b
<i>Na₃FeS₃</i>						
$S=1/2$	-113,0	2,24	0,0110	-106,0	30×10^{-6}	0,061
$S=3/2$	-95,0	1,80	0,0085	-76,8	13×10^{-6}	0,015
$S=5/2$	-114,6	2 ^a	0,0007	-13,0	308×10^{-6}	0,054
<i>Na₃FeSe₃</i>						
$S=1/2$	-99,5	2,32	0,0082	-101,2	67×10^{-6}	0,072
$S=3/2$	-87,0	1,96	0,0070	-69,8	10×10^{-6}	0,013
$S=5/2$	-90,3	2 ^a	0,0089	-92,0	9×10^{-6}	0,022
<i>Cs₃FeS₃</i>						
$S=1/2$	-99,9	2,26	0,0010	0,0	270×10^{-6}	0,077
$S=3/2$	-77,3	1,83	0,0030	-7,3	0	0,016
$S=5/2$	-84,0	2 ^a	0,0034	-8,9	-14×10^{-6}	0,050

^aDieser Wert wurde nicht verfeinert.

^b R' ist analog zum R -Wert bei Verfeinerung einer Kristallstruktur definiert, wobei hier die berechneten und gemessenen Molsuszeptibilitäten eingesetzt werden.

In der Literatur werden für Eisen(III)-Zweikernkomplexe High-Spin-Konfigurationen angenommen. Überraschend ist deshalb, daß hier für alle drei Verbindungen die besten Anpassungen für eine Medium-Spin-Konfiguration der Eisen(III)-Ionen gefunden werden. Für das Selenid Na_3FeSe_3 ist allerdings die Anpassung mit einer High-Spin-Konfiguration nicht wesentlich schlechter (vergleiche dazu Abb. 3 und Tabelle 3).

Wenn man diese Ergebnisse im Zusammenhang mit unseren früheren Untersuchungen sieht, ergänzen sie jene zu einem weitgehend geschlossenen Bild. So fanden wir für die isolierten $[\text{FeS}_4^{5-}]$ -Tetraeder im Na_5FeS_4 eine High-Spin Konfiguration [5] und für die $[\text{FeS}_{4/2}^-]$ -Ketten magnetische Momente, die zwischen einem Medium- und einem Low-Spin-Wert liegen [2]. Die hier gefundenen Spinzustände der Zweikernkomplexe ordnen sich also zwanglos in dieses Bild ein. Darüberhinaus beobachteten wir bei Seleniden mit Kettenstrukturen, KFeSe_2 und RbFeSe_2 [2], größere Momente als bei den entsprechenden Sulfiden, was wiederum in Übereinstimmung ist mit den Unterschieden im magnetischen Verhalten von Na_3FeS_3 und Na_3FeSe_3 .

Der gefundene Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus ist ein Spiegel für die Veränderung der Bindungseigenschaften beim Aufbau einer kollektiven Kettenstruktur aus isolierten komplexen Baueinheiten über das Zwischenglied eines Zweikernkomplexes. Der dabei beobachtete Übergang von einer High-Spin-Konfiguration der Eisen(III)-Ionen im isolierten Komplex in Richtung eines Low-Spin-Wertes in der Kette läßt sich mit einer zu erwartenden Verkürzung der Fe-S-Abstände deutlich korrelieren; Tabelle 4 zeigt diesen Sachverhalt für alle bisher bekannten Alkalimetalleisensulfide. Einen weiteren Einblick erlauben Kristallfeldrechnungen, die über den Einfluß

TABELLE 4

Fe–S-Abstände (pm) in ternären Alkalimetalleisensulfiden $A_xFe_yS_z$

Verbindung	[Fe _y S _z]-Teilstruktur	Fe–S-Abstand (Mittelwert)	Literatur
Na ₅ FeS ₄	[FeS ₄ ⁵⁻]-Tetraeder	228,3(1)	[5]
Na ₃ FeS ₃	[Fe ₂ S ₆ ⁶⁻]-Doppeltetraeder	226,5(2)	[4]
Cs ₃ FeS ₃		227,5(3)	
NaFeS ₂	$\frac{1}{2}$ [FeS _{4/2} ⁻]-Ketten	222	[1]
KFeS ₂		223,4(2)	[2]
RbFeS ₂		224,1(5)	[2]
CsFeS ₂		223,1(5)	[3]

der ersten Ligandensphäre hinaus die Abhängigkeit der Energieaufspaltung der d-Niveaus eines Eisen(III)-Ions von der gesamten Atomanordnung zeigen [2]. Die Rechnungen ergeben eine deutliche Zunahme der Energieaufspaltung vom Einkernkomplex über den Zweikernkomplex zur Kettenstruktur und lassen so die parallel verlaufenden Übergänge vom High-Spin über den Medium-Spin- in Richtung eines Low-Spin-Zustandes qualitativ verstehen. Darüberhinaus lassen sich auch Zusammenhänge zwischen Struktur und Magnetismus bei analogen Mangan- und Cobaltverbindungen einordnen [11–13]. Allerdings sind die Abweichungen der gemessenen magnetischen Momente von den erwarteten Werten für $S=5/2$, $3/2$ oder $1/2$ bei den Ketten- und Schichtenstrukturen im Bild der Kristallfeldrechnungen nicht zu verstehen. Dazu gehören auch spektroskopische Untersuchungen, die darauf hindeuten, daß bei der Verknüpfung der Eisen–Schwefel-Tetraeder zu kollektiven Verbänden der High-Spin-Zustand als Grundzustand erhalten bleibt [14]. Die beobachtete Reduzierung der magnetischen Momente müßte dann auf einen besonders starken kovalenten Einfluß der Liganden zurückgeführt werden. Hier handelt es sich offensichtlich um kollektive Effekte [15], die sicher noch nicht in allen Details verstanden sind.

References

- 1 H. Boller und H. Blaha, *Monatsh. Chem.*, 114 (1983) 145.
- 2 W. Bronger, A. Kyas und P. Müller, *J. Solid State Chem.*, 70 (1987) 262.
- 3 W. Bronger und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 70 (1980) 253.
- 4 P. Müller und W. Bronger, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1264.
- 5 K. O. Klepp und W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 532 (1986) 23.
- 6 P. Müller und W. Bronger, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 646.
- 7 W. Bronger, P. Müller und U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr.*, Supplement Issue No. 3 (1991) 38.
- 8 U. Ruschewitz, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1992.
- 9 G. Cordier, G. Savelsberg und H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 975.
- 10 F. E. Mabbs und D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.

- 11 W. Bronger, U. Hendriks und P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 559 (1988) 95.
- 12 W. Bronger, P. Müller, R. Höppner und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539 (1986) 175.
- 13 R. Müller, M. Kuckel, H.-U. Schuster, P. Müller und W. Bronger, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 167.
- 14 R. Packroff, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1991.
- 15 M. A. Atanasov und H.-H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, 124 (1988) 205.