



ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds 216 (1994) 25–28

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

Cs₆Re₆S₁₂, das erste Thiorhenat mit einer zweidimensionalen Verknüpfung von [Re₆S₈]-Baueinheiten*

W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-52056 Aachen, Deutschland

Eingegangen am 8. März 1994

Abstract

The ternary sulphide Cs₆Re₆S₁₂ was prepared by combination of caesium carbonate with rhenium in a sulphur-charged argon stream at 800 °C. X-Ray investigations of single crystals revealed a two-dimensional layered structure which is novel in the field of ternary rhenium chalcogenides. The compound contains [Re₆S₈] units linked by monosulphide bridges in accordance with the formula {[Re₆S₈]S₂S_{4/2}}⁶⁻. An analogous linkage of [M₆X₈]-type units is known in MoCl₂.

Zusammenfassung

Die Verbindung Cs₆Re₆S₁₂ wurde durch Umsetzung von Cäsiumcarbonat mit Rhenium in einem mit Schwefel beladenen Argonstrom bei 800 °C erhalten. Röntgenographische Strukturuntersuchungen an Einkristallen führten zur Aufklärung der Atomanordnung. Danach sind [Re₆S₈]-Baueinheiten über Monosulfidbrücken entsprechend der Formulierung {[Re₆S₈]S₂S_{4/2}}⁶⁻ verknüpft. Es entsteht eine zweidimensionale Schichtenstruktur die bisher im Bereich der ternären Rheniumchalkogenide unbekannt war. Eine analoge Verknüpfung von [M₆X₈]-Einheiten findet man im MoCl₂.

Keywords: Ternary sulphides; Ternary rhenium chalcogenides; Rhenium clusters

1. Einleitung

Die Strukturen aller bisher bekannten ternären Rheniumchalkogenide A_xRe_yX_z mit A ≡ Alkali- oder Erdalkalimetall und X ≡ Schwefel oder Selen enthalten [Re₆X₈]-Baueinheiten. In Verbindungen der Zusammensetzung A₄Re₆X_z mit A ≡ Alkalimetall beziehungsweise A₂Re₆X_z mit A ≡ Erdalkalimetall sind die [Re₆X₈]-Baugruppen dreidimensional über weitere Chalkogenatome zu anionischen Gerüststrukturen verbrückt [1–7]. Dabei werden mit zunehmendem Raumbedarf der A-Kationen S²⁻-Brücken durch S₂²⁻- oder sogar S₃²⁻-Brücken ersetzt. Kürzlich gelang uns die Darstellung der Verbindungen Cs₁₀Re₆S₁₄ und Rb₁₀Re₆S₁₄, in denen isolierte {[Re₆S₈]S₆}¹⁰⁻-Anionen vorliegen [8].

Analoge Strukturen kennt man auch im Bereich solcher Rheniumchalkogenhalogenide, die isoelektronisch zu den oben genannten Chalkogeniden sind [9,10]. Hier treten aber nicht nur dreidimensionale Gerüst-

strukturen und solche mit isolierten Baugruppen auf, sondern auch die Zwischenglieder mit ein- und zweidimensionalen Gerüsten. Die Vermutung lag deshalb nahe, daß sich auch in der Verbindungsklasse der ternären Rheniumchalkogenide Strukturen mit ein- oder zweidimensional verknüpften [Re₆X₈]-Einheiten realisieren lassen. Mit der Synthese der Verbindung Cs₆Re₆S₁₂, über die im folgenden berichtet wird, erhielten wir die erste Bestätigung.

2. Synthese und Röntgenstrukturanalyse

Zur Darstellung der Verbindung Cs₆Re₆S₁₂ wurde ein Korundschiffchen mit einem Gemenge aus Cäsiumcarbonat (Ventron, ultrapure) und Rheniumpulver (Johnson–Matthey Chemicals Ltd., angegebener Reinheitsgrad 99.997%) im molaren Verhältnis von 5:1 in einem Röhrenofen auf 800 °C erhitzt. Die Umsetzung erfolgte in einem Argonstrom (Spezialargon der Firma Linde, angegebener Reinheitsgrad 99.999%), der Schwefel (Merck, Reinheitsbezeichnung DAB6) aus

*Herrn Professor H.D. Lutz zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1

Daten zur Kristallstrukturanalyse von Cs₆Re₆S₁₂

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zellparameter ^a (Å)	<i>a</i> = 11.663(4), <i>b</i> = 21.448(9), <i>c</i> = 11.517(2)
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 4
Kristallabmessungen (mm)	0.10, 0.05, 0.01
Diffraktometer	Vierkreis, Enraf–Nonius CAD4
Strahlung	Ag K α (Graphit-Monochromator)
Meßbereich	0.01° < θ < 24°
Absorptionskorrektur	Psi-scan-Verfahren
Anzahl der unabhängigen Reflexe mit <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	1037
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Verwendetes Rechenprogramm	SDP, Enraf–Nonius
<i>R</i> -Wert	<i>R</i> = 0.057

^aDie Zellparameter wurden aus 25 mit dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexen berechnet.

Tabelle 2

Cs₆Re₆S₁₂: Lageparameter sowie Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren *U_{ij}* (Å²) (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Cs(1)	8 <i>d</i>	0.1440(5)	0.1592(3)	0.4946(5)	0.036(2)	0.061(3)	0.021(2)	−0.002(4)	−0.003(2)	−0.004(3)
Cs(2)	8 <i>d</i>	0.4214(7)	0.0679(3)	0.2245(7)	0.078(4)	0.060(4)	0.088(4)	0.032(4)	−0.039(4)	−0.041(4)
Cs(3)	8 <i>d</i>	0.3566(5)	0.0784(3)	0.6968(4)	0.052(3)	0.026(2)	0.031(2)	−0.007(3)	−0.006(3)	−0.000(2)
Re(1)	4 <i>c</i>	0.7300(3)	0.25	0.6405(3)	0.005(1)	0.014(2)	0.006(1)	0	0.002(1)	0
Re(2)	4 <i>c</i>	0.2867(3)	0.25	0.0805(3)	0.008(1)	0.025(2)	0.006(1)	0	−0.001(1)	0
Re(3)	4 <i>c</i>	0.0681(3)	0.25	0.1380(3)	0.009(1)	0.031(2)	0.005(1)	0	0.003(1)	0
Re(4)	4 <i>c</i>	0.5112(3)	0.25	0.5826(3)	0.004(1)	0.016(2)	0.004(1)	0	−0.000(1)	0
Re(5)	8 <i>d</i>	0.6497(2)	0.1638(1)	0.5019(3)	0.0107(7)	0.0168(9)	0.0133(7)	0.003(1)	0.002(1)	−0.006(2)
S(1)	8 <i>d</i>	0.451(1)	0.1706(8)	0.449(1)	0.019(7)	0.007(7)	0.021(7)	−0.003(7)	0.006(7)	−0.002(6)
S(2)	8 <i>d</i>	0.202(1)	0.328(1)	0.202(2)	0.012(7)	0.07(1)	0.020(7)	−0.003(9)	0.011(7)	−0.019(9)
S(3)	8 <i>d</i>	0.848(2)	0.1711(9)	0.554(1)	0.020(7)	0.033(9)	0.011(6)	0.006(9)	−0.002(7)	0.010(7)
S(4)	8 <i>d</i>	0.598(1)	0.1714(7)	0.704(1)	0.014(6)	0.000(6)	0.014(6)	−0.001(6)	0.002(6)	0.001(6)
S(5)	8 <i>d</i>	0.143(3)	0.049(1)	1.000(3)	0.07(2)	0.04(1)	0.09(2)	0.00(2)	0.01(2)	0.03(2)
S(6)	4 <i>c</i>	0.321(2)	0.25	0.663(2)	0.010(9)	0.05(2)	0.01(1)	0	0.006(8)	0
S(7)	4 <i>c</i>	0.479(2)	0.25	0.170(2)	0.02(1)	0.07(2)	0.01(1)	0	0.00(1)	0

einem vorgeschalteten Schiffchen in die Reaktionszone transportierte. Nach einer Reaktionszeit von 70 Std wurde vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur ca. 5 Std bei 400 °C getempert.

Es entstanden rote nahezu quadratische Plättchen, die sich an der Luft langsam zersetzen.

An ausgewählten Einkristallen wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Informationen zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Tabellen 2 und 3 geben die Atomparameter sowie interatomare Abstände und Winkel wieder.

3. Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von Cs₆Re₆S₁₂

Wie in allen bekannten ternären Rheniumchalkogeniden findet man auch hier [Re₆S₈]-Baueinheiten.

Die Verknüpfung der nahezu regulären Re₆-Oktaeder erfolgt dabei nur in zwei Raumrichtungen, und zwar ausschließlich über Monosulfidbrücken. Jede Baueinheit verfügt zusätzlich über zwei terminale Schwefelatome, so daß das Formelschema {[Re₆S₈]S₂S_{4/2}}^{6−} resultiert (siehe Abbn. 1 und 2). Damit ist es zum ersten Mal gelungen, ein ternäres Rheniumchalkogenid mit Schichtenstruktur zu synthetisieren.

Ein analoges Verknüpfungsprinzip zeigen auch die Molybdän- und Wolframhalogenide M₆X₁₂ ≡ [M₆X₈]-X₂X_{4/2} (X ≡ Cl, Br, I) [11] und die damit isotype Verbindung Re₆Se₆Cl₆ ≡ [Re₆Se₆Cl₂]Cl₂Cl_{4/2} [9]. Im Unterschied zu Cs₆Re₆S₁₂ liegt in diesen Verbindungen jedoch eine weniger ausgeprägte Schichtenstruktur vor, da sich die Ebenen verbrückter [M₆X₈]X₆-Einheiten mit ihren endständigen äußeren Liganden gegenseitig durchdringen. Ein Vergleich der *b*-Achsen spiegelt diesen Sachverhalt sehr deutlich wider (siehe Tabelle 4).

Tabelle 3

Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) für $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern)

Re-Re-Abstände im Re_6 -Oktaeder

Re(1)–Re(2)	2.630(5)	Re(1)–Re(5)	2.616(4) (2×)
Re(1)–Re(4)	2.638(5)	Re(2)–Re(5)	2.621(4) (2×)
Re(2)–Re(3)	2.634(5)	Re(3)–Re(5)	2.631(4) (2×)
Re(3)–Re(4)	2.626(5)	Re(4)–Re(5)	2.625(4) (2×)

Re-S-Abstände innerhalb der $[\text{Re}_6\text{S}_6]$ -Baueinheit

Re(1)–S(3)	2.40(2) (2×)	Re(4)–S(1)	2.40(1) (2×)
Re(1)–S(4)	2.40(1) (2×)	Re(4)–S(4)	2.41(1) (2×)
Re(2)–S(2)	2.39(2) (2×)	Re(5)–S(1)	2.40(1)
Re(2)–S(3)	2.40(2) (2×)	Re(5)–S(2)	2.43(2)
Re(3)–S(1)	2.40(1) (2×)	Re(5)–S(3)	2.39(2)
Re(3)–S(2)	2.40(2) (2×)	Re(5)–S(4)	2.41(1)

Re-S-Abstände zu den verknüpfenden S-Atomen

Re(1)–S(6)	2.50(2)	Re(3)–S(7)	2.44(2)
Re(2)–S(7)	2.47(2)	Re(4)–S(6)	2.40(2)

Re-S-Abstand zum endständigen S-Atom

Re(5)–S(5)	2.46(2)
------------	---------

S-S-Abstände im S_8 -Kubus

S(1)–S(1)	3.41(3)	S(2)–S(3)	3.40(3) (2×)
S(1)–S(2)	3.41(2) (2×)	S(3)–S(3)	3.38(4)
S(1)–S(4)	3.40(2) (2×)	S(3)–S(4)	3.39(2) (2×)
S(2)–S(2)	3.35(4)	S(4)–S(4)	3.37(3)

Cs-Cs-Abstände

Cs(1)–Cs(1)	3.89(1)	Cs(1)–Cs(3)	3.82(1)
Cs(1)–Cs(2)	4.12(1)	Cs(2)–Cs(3)	4.17(1)
Cs(1)–Cs(2)	4.90(1)	Cs(2)–Cs(3)	4.52(1)

Cs-S-Abstände (< 5 Å)

Cs(1)–S(7)	3.33(2)	Cs(2)–S(5)	4.11(4)
Cs(1)–S(6)	3.44(2)	Cs(2)–S(5)	4.11(3)
Cs(1)–S(2)	3.45(2)	Cs(2)–S(5)	4.17(4)
Cs(1)–S(4)	3.52(1)	Cs(3)–S(4)	3.45(1)
Cs(1)–S(3)	3.53(2)	Cs(3)–S(3)	3.49(2)
Cs(1)–S(1)	3.63(1)	Cs(3)–S(5)	3.55(3)
Cs(1)–S(2)	4.99(2)	Cs(3)–S(1)	3.64(1)
Cs(2)–S(2)	3.41(2)	Cs(3)–S(6)	3.72(1)
Cs(2)–S(1)	3.41(2)	Cs(3)–S(4)	3.79(1)
Cs(2)–S(3)	3.99(2)	Cs(3)–S(5)	4.09(3)
Cs(2)–S(7)	4.01(1)	Cs(3)–S(5)	4.34(3)
Cs(2)–S(2)	4.05(2)		

Winkel im Re_6 -Oktaeder

Die Abweichungen der Re–Re–Re-Winkel vom 60°-Winkel betragen maximal $\pm 0.4^\circ$

Winkel im S_8 -Kubus

Die Abweichungen der S–S–S-Winkel vom 90°-Winkel betragen maximal $\pm 0.7^\circ$

Winkel der Verknüpfung zwischen den Re_6 -Oktaedern

Re(4)–S(6)–Re(1)	138(1)	Re(3)–S(7)–Re(2)	140(1)
------------------	--------	------------------	--------

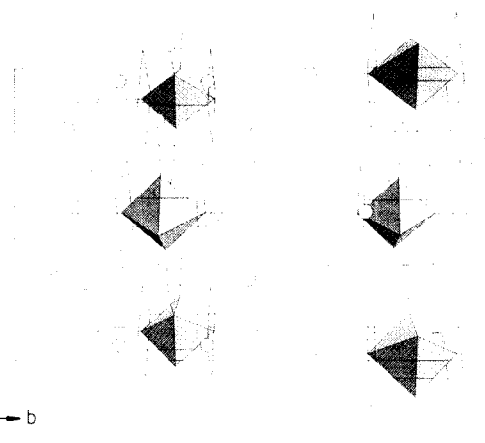
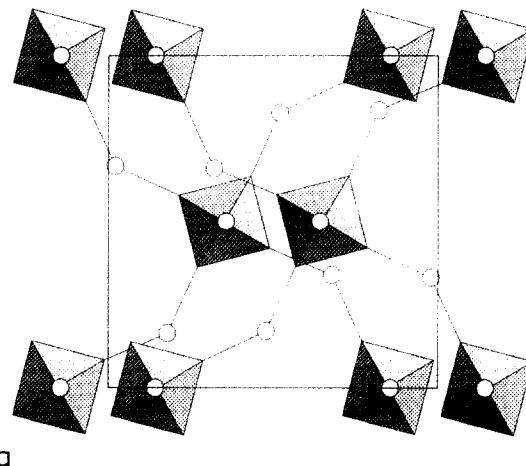
Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$.Abb. 2. Verknüpfung der Re_6 -Oktaeder in der Struktur $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$. Der Übersichtlichkeit halber wurden die S_8 -Kuben und die Alkali-metallatome weggelassen.

Tabelle 4

Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$ und $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ [11]	11.280	14.067	11.249
$\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$ [9]	11.310	13.895	11.285
$\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$	11.663	21.448	11.517

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] M. Spangenberg und W. Bronger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 382.
- [2] W. Bronger und M. Spangenberg, *J. Less-Common Met.*, 76 (1980) 73.
- [3] W. Bronger, H.-J. Mießen, P. Müller und R. Neugröschel, *J. Less-Common Met.*, 105 (1985) 303.

Zum Ausdruck kommt der schichtenförmige Aufbau der $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$ -Struktur im anisotropen chemischen Verhalten der Verbindung: versetzt man die plättchenförmigen $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$ -Kristalle mit Wasser, so spalten diese parallel zu den Plättchenebenen auf. Für die Molybdän- und Wolframhalogenide M_6X_{12} sind derartige Reaktionen nicht bekannt.

- [4] W. Bronger, H.-J. Mießen, R. Neugröschel, D. Schmitz und M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 525 (1985) 41.
- [5] W. Bronger und T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 74.
- [6] W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz und T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 91.
- [7] W. Bronger und H.-J. Mießen, *J. Less-Common Met.*, 83 (1982) 29.
- [8] W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich und D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 2015.
- [9] A. Perrin, L. Leduc und M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 919.
- [10] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, J.C. Pilet und A. Le Traon, *Mater. Lett.*, 3 (1985) 209.
- [11] H. Schäfer, H.G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrlé und H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 353 (1967) 281.