



ELSEVIER

Rb₄Re₆S₁₂, Darstellung und Struktur*

W. Bronger, M. Loevenich

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 Rb₄Re₆S₁₂ was synthesized by the combination of rubidium carbonate with rhenium in a sulphur-charged argon stream at 800 °C. Single-crystal X-ray investigations of this compound revealed a structure which is isotypic with those previously reported for Na₄Re₆S₁₂ and K₄Re₆S₁₂. These structures consist of [Re₆S₈] cluster units which are three-dimensionally linked in accordance with the formula {[Re₆S₈]S_{4/2}(S₂)_{2/2}}⁴⁻.

Zusammenfassung

Das ternäre Sulfid Rb₄Re₆S₁₂ wurde durch Umsetzung von Rubidiumcarbonat mit Rhenium in einem mit Schwefel beladenen Argonstrom bei 800 °C dargestellt. Röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen führten zu einer Atomanordnung, in der, isotyp zu den bereits beschriebenen Verbindungen Na₄Re₆S₁₂ und K₄Re₆S₁₂, [Re₆S₈]-Baueinheiten dreidimensional zu Gerüststrukturen nach dem Schema {[Re₆S₈]S_{4/2}(S₂)_{2/2}}⁴⁻ verknüpft sind.

Keywords: Ternary sulphides

1. Einleitung

Die Kristallstrukturen der bisher bekannten ternären Alkalimetallrheniumsulfide enthalten [Re₆S₈]-Baueinheiten. In der Reihe der A₄Re₆S_z-Verbindungen (vergleiche Tabelle 1) werden die Baugruppen dreidimensional über Schwefelatome verknüpft. Die Alkali-

metallionen A füllen geeignete Lücken auf, wobei mit steigendem Volumenbedarf S-Brücken sukzessive durch S₂- und S₃-Brücken ersetzt werden.

In einer 1988 veröffentlichten Arbeit von Huan et al. wird erwähnt, daß die Verbindung Rb₄Re₆S₁₂ durch Umsetzung von Tl₄Re₆S₁₂ mit RbI als graues Pulver erhalten werden konnte [5]. Dies würde bedeuten, daß analog dem Cäsium auch das Rubidium in zwei unterschiedliche Gerüststrukturen eingebaut werden kann. Uns ist es gelungen, Einkristalle von Rb₄Re₆S₁₂ zu synthetisieren und eine Strukturbestimmung durchzuführen. Darüber wird im folgenden berichtet.

Tabelle 1
Die Strukturtypen der A₄Re₆S_z-Verbindungen

Verbindung	Clusterverknüpfung	Lit.
Li ₄ Re ₆ S ₁₁	A ₄ [Re ₆ S ₈]S _{6/2}	[1]
Na ₄ Re ₆ S ₁₂ K ₄ Re ₆ S ₁₂	A ₄ [Re ₆ S ₈]S _{4/2} (S ₂) _{2/2}	[2]
Rb ₄ Re ₆ S ₁₃ Cs ₄ Re ₆ S ₁₃	A ₄ [Re ₆ S ₈]S _{2/2} (S ₂) _{4/2}	[3,4]
Cs ₄ Re ₆ S _{13.5}	A ₄ [Re ₆ S ₈]S _{2/2} (S ₂) _{3/2} (S ₃) _{1/2}	[4]

2. Synthese

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Rb₄Re₆S₁₂ dienten Rubidiumcarbonat (Ventron, angegebener Reinheitsgrad 99.9%), Rhenium (Johnson-Matthey Chemicals Ltd., 99.997%) und Schwefel (Merck, Reinheitsbezeichnung DAB6). Zur Durchführung der Reaktion wurden Carbonat und Metall im

*Herrn. Professor H.F. Franzen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 2
Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$

Raumgruppe	$C2/c$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Kristallgröße	$0.10 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Strahlung	$\text{Ag K}\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßbereich	$0.01^\circ < \theta < 24^\circ$
Absorptionskorrektur	Psi-scan-Verfahren
Anzahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1671
Zahl der verfeinerten Parameter	101
R-Wert	$R = 0.032$

Molverhältnis von 5:1 gemischt und in ein Korundschiffchen gegeben. Dieses wurde in einen Röhrenofen geschoben und im Argonstrom, der Schwefel aus einem vorgeschalteten Schiffchen in die Reaktionszone transportierte, auf 800°C erhitzt. Die Reaktionszeit betrug 12 Std. Danach wurde die Temperatur auf 400°C abgesenkt und weitere 5 Std getempert. Nach Abkühlen, Waschen mit Wasser und Ethanol sowie anschließendem Trocknen konnten schwarz-glänzende Kristalle der gewünschten Verbindung erhalten werden.

3. Kristallstruktur

Eine pulverförmige Probe der Verbindung ergab ein Guinier-Diagramm, das sich vollständig indizieren ließ. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristalluntersuchung wurde eine monokline Elementarzelle mit folgenden Gitterkonstanten gefunden: $a = 16.935(2) \text{ \AA}$, $b = 9.778(2) \text{ \AA}$, $c = 11.982(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.29(1)^\circ$ (die von Huan et al. mitgeteilten Gitterkonstanten führen zu einem deutlich kleineren Volumen der Elementarzelle [5]).

Tabelle 3
 $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$: Lageparameter sowie Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (\AA^2) (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb(1)	4e	0	0.3792(4)	0.25	0.017(1)	0.034(2)	0.039(2)	0	-0.005(1)	0
Rb(2)	4e	0	0.7836(3)	0.25	0.010(1)	0.015(1)	0.021(1)	0	0.001(1)	0
Rb(3)	8f	0.3868(1)	0.2465(2)	0.9789(2)	0.0213(9)	0.0206(9)	0.0157(8)	-0.0043(9)	-0.0000(7)	-0.0004(8)
Re(1)	8f	0.15694(4)	0.15365(8)	0.47733(6)	0.0050(2)	0.0047(3)	0.0055(2)	-0.0002(3)	-0.0005(2)	0.0006(3)
Re(2)	8f	0.29099(4)	0.17151(8)	0.37236(6)	0.0052(3)	0.0050(3)	0.0048(2)	-0.0007(3)	-0.0003(2)	-0.0007(3)
Re(3)	8f	0.20954(4)	0.39294(8)	0.41385(6)	0.0045(3)	0.0043(3)	0.0047(2)	0.0008(3)	-0.0008(2)	0.0008(3)
S(1)	8f	0.1652(3)	0.0991(6)	0.6720(4)	0.015(2)	0.009(2)	0.009(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.004(2)
S(2)	8f	0.2603(3)	0.4602(5)	0.0617(4)	0.014(2)	0.007(2)	0.011(2)	0.001(2)	-0.000(2)	0.003(2)
S(3)	8f	0.3341(3)	0.2835(5)	0.7152(4)	0.011(2)	0.007(2)	0.009(2)	0.004(2)	-0.004(2)	-0.004(2)
S(4)	8f	0.4116(3)	0.1336(5)	0.4816(4)	0.006(2)	0.011(2)	0.008(2)	0.005(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
S(5)	8f	0.0310(3)	0.9660(6)	0.9288(4)	0.010(2)	0.012(2)	0.014(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	0.004(2)
S(6)	8f	0.3491(3)	0.0766(6)	0.2019(4)	0.014(2)	0.013(2)	0.012(2)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.005(2)

Die Messung der Reflexintensitäten eines Einkristalls erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius. Die Rechnungen zur Auswertung der Einkristallmeßdaten und zur Verfeinerung der Strukturparameter wurden mit dem SDP-Programmsystem der gleichen Firma ausgeführt. Daten zur Kristallstrukturanalyse, Lageparameter und Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren sowie interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 2–4 aufgeführt.

4. Diskussion der Ergebnisse

In der Kristallstruktur des ternären Sulfids $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ bilden Rhenium- und Schwefelatome ein Gerüst, das sich durch die Formel $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{4/2}(\text{S}_2)_{2/2}\}^{4-}$ beschreiben läßt. Die weitgehend regulären $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Bauheiten sind über die Rheniumatome in zwei Raumrichtungen durch S-Brücken und in der dritten durch S_2 -Brücken untereinander verknüpft (vergleiche Abb. 1).

Die Rubidiumionen werden in geeignete Lücken eingebaut. $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ kristallisiert isotyp zu $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ und $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ [2]. Ein Vergleich der Bindungsabstände und -winkel in den drei Sulfiden zeigt, daß sich die Re-Re-, Re-S- und S-S-Abstände kaum ändern, wohl aber die Winkel in den Schwefelbrücken (vergleiche Tabelle 5). Möglicherweise äußert sich hier eine gewisse Anpassung des Gerüsts an den Volumenbedarf der verschiedenen Alkalimetallionen.

Dennoch ist die Gerüststruktur offenbar so starr, daß sie eine nach den Biltzschenschen Rauminkrementen erwartete Volumenzunahme von der Natrium- zur Rubidiumverbindung nicht zuläßt (vergleiche Tabelle 6).

Dies ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß neben $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ die Verbindung $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ mit einer $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{4/2}\}^{4-}$ -Gerüststruktur existiert [3]. Denn die Volumendifferenz zwischen den beiden Rubidi-

Tabelle 4

Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) für $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern)

<i>Re-Re-Abstände im Re_6-Oktaeder</i>			
Re(1)–Re(2)	2.626(1) (2×)	Re(1)–Re(3)	2.625(1) (2×)
Re(1)–Re(2)	2.622(1) (2×)	Re(2)–Re(3)	2.621(1) (2×)
Re(1)–Re(3)	2.623(1) (2×)	Re(2)–Re(3)	2.638(1) (2×)
<i>Re-S-Abstände innerhalb der $[\text{Re}_6\text{S}_8]$-Baueinheit</i>			
Re(1)–S(1)	2.394(5) (2×)	Re(2)–S(3)	2.384(5) (2×)
Re(1)–S(2)	2.406(5) (2×)	Re(2)–S(4)	2.430(5) (2×)
Re(1)–S(3)	2.395(5) (2×)	Re(3)–S(1)	2.380(5) (2×)
Re(1)–S(4)	2.438(5) (2×)	Re(3)–S(2)	2.423(5) (2×)
Re(2)–S(1)	2.425(6) (2×)	Re(3)–S(3)	2.421(5) (2×)
Re(2)–S(2)	2.383(5) (2×)	Re(3)–S(4)	2.442(5) (2×)
<i>Re-S-Abstände zu den verknüpfenden S-Atomen (S(5)–S(5)-Hanteln und S(6))</i>			
Re(1)–S(5)	2.490(5)	Re(3)–S(6)	2.464(6)
Re(2)–S(6)	2.468(5)		
<i>S-S-Abstände im S_8-Kubus</i>			
S(1)–S(2)	3.382(7) (2×)	S(2)–S(3)	3.335(7) (2×)
S(1)–S(3)	3.411(7) (2×)	S(2)–S(4)	3.399(7) (2×)
S(1)–S(4)	3.436(7) (2×)	S(3)–S(4)	3.445(7) (2×)
<i>S-S-Abstand in den verknüpfenden S_2-Hanteln</i>			
S(5)–S(5)	2.13(1)		
<i>Rb-Rb-Abstände</i>			
Rb(1)–Rb(2)	3.954(5)	Rb(2)–Rb(3)	3.752(2)
Rb(1)–Rb(3)	3.598(3)	Rb(3)–Rb(3)	4.673(3)
<i>Rb-S-Abstände (< 4 Å)</i>			
Rb(1)–S(6)	3.244(6) (2×)	Rb(3)–S(6)	3.222(6)
Rb(1)–S(3)	3.247(5) (2×)	Rb(3)–S(2)	3.236(5)
Rb(1)–S(4)	3.519(5) (2×)	Rb(3)–S(3)	3.284(5)
Rb(2)–S(1)	3.183(5) (2×)	Rb(3)–S(5)	3.316(6) (2×)
Rb(2)–S(5)	3.288(6) (2×)	Rb(3)–S(4)	3.609(5)
Rb(2)–S(6)	3.301(6) (2×)	Rb(3)–S(4)	3.740(5)
Rb(2)–S(4)	3.504(5) (2×)	Rb(3)–S(1)	3.983(6)
Rb(3)–S(2)	3.168(5)		
<i>Winkel im Re_6-Oktaeder</i>			
Die Abweichungen der Re–Re–Re-Winkel vom 60°-Winkel betragen maximal $\pm 0.4^\circ$			
<i>Winkel im S_8-Kubus</i>			
Die Abweichungen der S–S–S-Winkel vom 90°-Winkel betragen maximal $\pm 2^\circ$			
<i>Winkel der Verknüpfung zwischen den Re_6-Oktaedern</i>			
Re(1)–S(5)–S(5)	113.2(3)	Re(2)–S(6)–Re(3)	125.2(2)

umverbindungen ist größer als man für ein zusätzliches Schwefelatom pro Formeleinheit erwarten sollte (vergleiche Tabelle 6). Dieser Effekt, der im übrigen auch in entsprechender Weise beim Vergleich der beiden Cäsiumverbindungen $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ und $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13.5}$ beobachtet wird, kommt dem Volumenbedarf der Rubidiumionen offensichtlich zugute. Betrachtet man in diesem Zusammenhang einander entsprechende Abstände in $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ und $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ so erkennt man, daß sich die Rb–S-Abstände kaum unterscheiden, daß aber die Abstände der Rubidiumionen untereinander in der schwefelreicheren Verbindung deutlich größer sind.

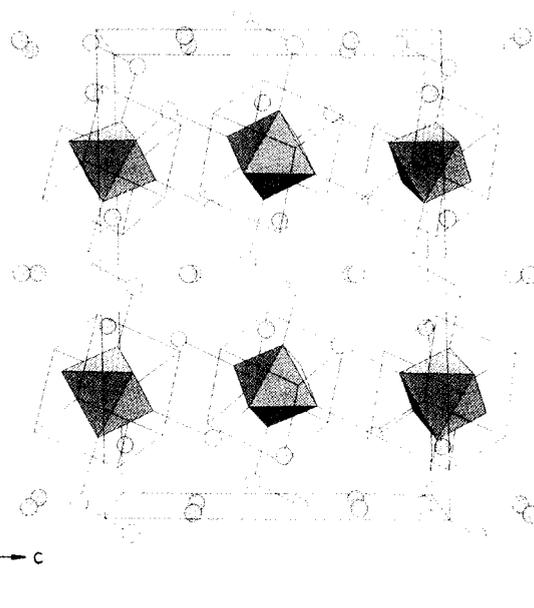


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$.

Tabelle 5

Winkel (°) der Verknüpfung zwischen den Re_6 -Oktaedern

Winkel	$\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$	$\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$	$\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$
Re(1)–S(5)–S(5)	103.4(6)	109.3(6)	113.2(3)
Re(2)–S(6)–Re(3)	117.5(2)	122.3(4)	125.2(2)

Tabelle 6

Volumina der Elementarzellen V_E , $Z=4$; Molvolumina bezogen auf eine Formeleinheit V_F sowie beobachtete und nach Biltz [6] berechnete Volumendifferenzen V_o und V_c

Verbindung	V_E (Å ³)	V_F (cm ³)	V_o (cm ³)	V_c (cm ³)
$\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$	1739	262		
$\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$	1886	284	22	38
$\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$	1984	299	15	16
$\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$	2214	333	34	12 ^a
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$	2327	350	17	24
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13.5}$	2408	363	13	5 ^b

^aDer angegebene Wert entspricht der Differenz der Molvolumina von K_2S_2 ($V_F=73$ cm³) [7] und K_2S ($V_F=61$ cm³) [8].

^bDer angegebene Wert entspricht der halben Differenz der Molvolumina von K_2S_3 ($V_F=82$ cm³) [9] und K_2S_2 ($V_F=73$ cm³) [7].

Dank

Bei Herrn Dr. D. Schmitz möchten wir uns für Hilfen bei der Strukturaufklärung bedanken. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] W. Bronger, H.-J. Mießen, P. Müller und R. Neugröschel, *J. Less-Common Met.*, 105 (1985) 303.
- [2] W. Bronger und M. Spangenberg, *J. Less-Common Met.*, 76 (1980) 73.
- [3] W. Bronger, H.-J. Mießen, R. Neugröschel, D. Schmitz und M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 525 (1985) 41.
- [4] W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz and T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 91.
- [5] G. Huan, M. Greaney und M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 905.
- [6] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- [7] H. Föpl, E. Busmann und F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 12.
- [8] E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem.*, 40 (1934) 588.
- [9] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 167.