

Die Struktur von $K_2Pd_3S_4$ und $Rb_2Pd_3S_4$

J. HUSTER UND W. BRONGER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, 51 Aachen, Templergraben 55 (B.R.D.)

Received December 18, 1973

The structure of $K_2Pd_3S_4$ is a stacking variation of the layer structure detected in monoclinic $Cs_2Pd_3S_4$, and orthorhombic $Cs_2Pt_3S_4$. The unit cell is orthorhombic: $a = 10,65_2 \text{ \AA}$, $b = 25,61_4 \text{ \AA}$, $c = 6,09_5 \text{ \AA}$; $z = 8$; space group $Fddd$ (No. 70).

$Rb_2Pd_3S_4$ exists in two modifications. One structure type is isotypic with the orthorhombic $K_2Pd_3S_4$ and has the unit cell parameters: $a = 10,71_5 \text{ \AA}$, $b = 26,62_3 \text{ \AA}$, $c = 6,11_4 \text{ \AA}$. The other is isotypic with the monoclinic $Cs_2Pd_3S_4$ and has the unit cell parameters: $a = 6,22_4 \text{ \AA}$, $b = 13,32_0 \text{ \AA}$, $c = 6,11_7 \text{ \AA}$, $\beta = 120,58^\circ$; $z = 2$; space group $C2/m$ (No. 12).

The series of the alkalthiopalladates is compared with the -platinate series.

Einleitung

Die Synthese der Alkalthioplinate(II) und -thiopalladate(II) der Zusammensetzungen $A_2Pt_3S_4$ ($A \cong Cs$ oder Rb) (1) und $A_2Pd_3S_4$ ($A \cong Cs$, Rb oder K) (2) gelingt durch Umsetzungen der Alkalicarbonate oder -sulfide, mit pulverförmigem Übergangsmetall und Schwefel bei $750-900^\circ C$ in einer trockenen, sauerstoff freien Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Wie wir inzwischen zeigen konnten, ist die Synthese der genannten Thiopalladate auch in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei $750-850^\circ C$ möglich, wenn ein Überschuß von Alkalicarbonat mit Palladiumpulver eingesetzt wird.

Über die Struktur der Alkalthioplinate $Cs_2Pt_3S_4$ und $Rb_2Pt_3S_4$ (1) sowie des Alkalthiopalladats $Cs_2Pd_3S_4$ (3) haben wir schon berichtet. Ihr sehr verwandter Aufbau läßt sich als Schichtenstruktur beschreiben, in der Schwefelübergangsmetall - Schwefel - Schichtpakete durch Alkalimetalldoppelschichten voneinander getrennt sind. Die Übergangsmetallatome besitzen planare Schwefelumgebungen, die über Seiten zweidimensional verknüpft sind.

Verwandte Strukturen sind auch für $K_2Pd_3S_4$ und $Rb_2Pd_3S_4$ zu erwarten, doch

zeigten die Pulverdiagramme, daß hier ein komplizierterer Aufbau vorliegt. Einkristalle konnten wir erst jetzt erhalten.

Experimentelles

Alle Pulveraufnahmen wurden mit der Guiniermethode nach Simon (4) ($CuK\alpha_1$ -Strahlung) erstellt. Als Eichsubstanz diente α -Quarz. Die Einkristalluntersuchungen wurden mit Weissenberg- und Buergerdiagrammen ($MoK\alpha$ -Strahlung) durchgeführt. Die untersuchten Einkristalle wurden unter Schutzgas in Markröhrchen eingeschmolzen. Zur Bestimmung der Atomanordnung und der Parameterwerte wurden die Intensitäten integrierter Filmaufnahmen photometrisch bestimmt.

Ergebnisse

$K_2Pd_3S_4$ kristallisiert in zwei Modifikationen. Eine hexagonal indizierbare Modifikation mit $a = 6,11_7 \text{ \AA}$ und $c = 25,57_5 \text{ \AA}$ (Tabelle I) erhält man, wenn die Probe bei $850^\circ C$ hergestellt wird. Ein Vergleich des Volumens der Elementarzelle mit dem Biltzschens (5) Molvolumen von $K_2Pd_3S_4$ zeigt, daß die Elementarzelle 4 Formeleinheiten enthält. Damit ergibt sich die röntgeno-

TABELLE I
BEOBACHTETE UND BERECHNETE $\sin^2\theta$ -
 θ -WERTE VON $K_2Pd_3S_4$ (HEXAGONAL)

| $10^3 \cdot \sin^2 \theta_0$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$ |
|------------------------------|---------|------------------------------|
| 14,43 | 0 0 4 | 14,51 |
| 22,08 | 0 1 1 | 22,05 |
| 57,91 | 0 0 8 | 58,05 |
| 84,41 | 2 0 0 | 84,55 |
| 98,96 | 2 0 4 | 99,07 |
| 130,30 | 0 0 12 | 130,61 |
| 142,34 | 2 0 8 | 142,60 |
| 214,93 | 2 0 12 | 215,17 |
| 231,87 | 0 0 16 | 232,20 |
| 253,33 | 2 2 0 | 253,66 |
| 267,89 | 2 2 4 | 268,17 |
| 316,75 | 0 2 16 | 316,75 |
| 338,29 | 0 4 0 | 338,21 |
| 348,73 | 0 1 19 | 348,58 |
| 363,02 | 0 0 20 | 362,81 |
| 384,64 | 2 2 12 | 384,27 |
| | 1 3 11 | 384,55 |
| 396,64 | 0 4 8 | 396,26 |
| 447,39 | 0 2 20 | 447,37 |
| | 1 4 2 | 447,54 |
| 468,78 | 0 4 12 | 468,82 |
| 485,78 | 2 2 16 | 485,86 |

graphische Dichte zu $4,21_2 \text{ g cm}^{-3}$. Einkristalle konnten aus diesen Präparaten nicht isoliert werden, so daß offen bleiben muß, ob die Symmetrie der Kristalle wirklich hexagonal ist.

Werden die Präparate dagegen bei 800°C hergestellt und mehrere Tage bei 730°C getempert, so entsteht eine rhombisch indizierbare Modifikation mit $a = 10,65_2 \text{ \AA}$, $b = 25,61_4 \text{ \AA}$, $c = 6,09_5 \text{ \AA}$ (Tabelle II). Die röntgenographische Dichte beträgt $\rho = 4,19_9 \text{ g cm}^{-3}$, wenn die Elementarzelle 8 Formeleinheiten enthält.

Eine Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander gelang nicht.

Von der rhombischen Modifikation konnten Einkristalle isoliert werden. Weissenbergaufnahmen um [100] und Buergeraufnahmen entlang [010] und [001]—jeweils 0., 1. und 2. Schicht—ergaben die Auslöschungsgesetze, die zu der höchstsymmetrischen Raumgruppe $Fddd$ (No. 70) führten.

Die Stöchiometrie der Verbindung und die relative Verdopplung der b -Achse gegenüber der von $Cs_2Pd_3S_4$ legten es nahe, daß beim $K_2Pd_3S_4$ eine ähnlich aufgebaute Schicht-

TABELLE II
BEOBACHTETE UND BERECHNETE $\sin^2\theta$ -WERTE VON $K_2Pd_3S_4$ (RHOMBISCH)

| $10^3 \cdot \sin^2 \theta_0$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$ | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_0$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$ |
|------------------------------|---------|------------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|
| 14,50 | 0 4 0 | 14,47 | 150,86 | 4 2 2 | 151,17 |
| 22,05 | 1 1 1 | 22,10 | 154,50 | 0 10 2 | 154,31 |
| 24,44 | 2 2 0 | 24,53 | | 5 3 1 | 154,84 |
| 29,26 | 1 3 1 | 29,34 | 156,77 | 1 3 3 | 157,10 |
| 43,87 | 1 5 1 | 43,81 | 169,28 | 5 5 1 | 169,31 |
| 53,31 | 2 6 0 | 53,47 | 171,64 | 1 5 3 | 171,57 |
| 57,91 | 0 8 0 | 57,88 | 180,01 | 4 6 2 | 180,10 |
| 63,84 | 3 1 1 | 63,94 | 214,57 | 2 12 2 | 215,02 |
| 83,54 | 4 0 0 | 83,67 | 220,84 | 6 6 0 | 220,80 |
| 84,56 | 2 0 2 | 84,80 | 231,72 | 0 16 0 | 231,50 |
| 85,48 | 3 5 1 | 85,64 | 235,19 | 3 7 3 | 235,11 |
| 96,52 | 0 6 2 | 96,44 | 252,42 | 6 0 2 | 252,13 |
| 97,97 | 4 4 0 | 98,14 | 255,77 | 0 0 4 | 255,53 |
| 99,06 | 2 4 2 | 99,27 | 267,04 | 6 4 2 | 266,60 |
| 107,18 | 3 7 1 | 107,34 | 269,90 | 0 4 4 | 270,00 |
| 130,24 | 0 12 0 | 130,22 | 280,50 | 2 2 4 | 280,06 |
| 136,29 | 3 9 1 | 136,28 | | 7 3 1 | 280,34 |
| 141,61 | 4 8 0 | 141,54 | 282,93 | 1 17 1 | 282,54 |
| 142,64 | 2 8 2 | 142,67 | | 5 3 3 | 282,60 |
| 149,55 | 1 1 3 | 139,87 | | | |

struktur vorliegt, in der vier Schichtpakete aufeinanderfolgen.

Mit Hilfe von Pattersonprojektionen wurde ein erstes Strukturmodell abgeleitet, für das in der Raumgruppe $Fddd$ die Aufstellung gewählt wurde, bei der sich eines der Symmetriezentren im Ursprung befindet. Nach Abschluß der Verfeinerung der Parameterwerte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differentialsynthesen ergaben sich für $K_2Pd_3S_4$ folgende Parameterwerte¹: Pd_I in $(8a)$, Pd_{II} in $(16f)$ mit $y = 0,375$; K in $(16f)$ mit $y = 0,702$; S in $(32h)$ mit $x = 0,291$; $y = 0,065$; $z = 0,125$.

Für die Zuverlässigkeitsfaktoren R ergaben sich folgende Werte: $hk0$: 0,04; $hk1$: 0,14; $hk2$: 0,07; $h0l$: 0,03; $h1l$: 0,11; $h2l$: 0,07; $0kl$: 0,06; $1kl$: 0,08; $2kl$: 0,06.

Es wurden keine Korrekturen zur Absorption und Extinktion angebracht. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß für die spezifischen isotropen Temperaturfaktoren $B[\text{Å}^2]$ bei einigen Schichten Werte um Null gefunden wurden.

Als Atomabstände ergaben sich [Å]:

Pd–Pd: 3,05(2*x*); 3,07(4*x*)
 Pd–K: 3,63(2*x*); 3,65(4*x*)
 K–S: 3,40(2*x*); 3,55(4*x*); 3,58(2*x*)
 S–S (senkrecht zur *b*-Achse): 3,53(4*x*); 3,54(2*x*)
 S–S (parallel zur *b*-Achse): 3,06
 Pd–S: 2,34; 2,34.

Die Struktur von $K_2Pd_3S_4$ (Abb. 1) ist eine Stapelvariante der schon bekannten Schichtenstrukturen von $Cs_2Pd_3S_4$ und $Cs_2Pt_3S_4$. Diese sind aus zwei Schichtpaketen aufgebaut, während beim $K_2Pd_3S_4$ vier Schichtpakete aufeinanderfolgen. Die Schichtpakete sind senkrecht zur jeweiligen *b*-Achse angeordnet.

Ein Schichtpaket besteht aus einer Palladiumschicht, über und unter der je eine Schwefelschicht so angeordnet ist, daß die Palladiumatome eine planare Schwefelkoordination

¹ A table of observed and calculated structure factors has been deposited with NAPS. This Document No. was not available at press time but may, however, be obtained by contacting the Editorial Office.

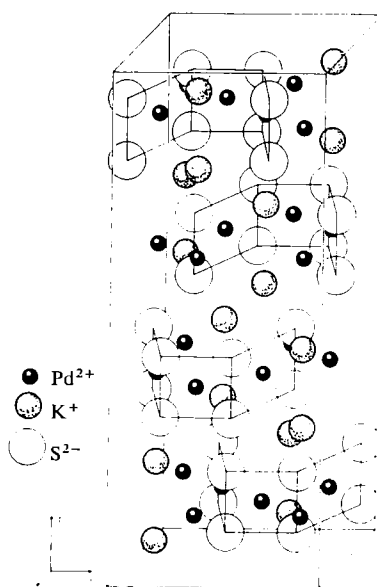


ABB. 1. Elementarzelle von $K_2Pd_3S_4$.

erhalten. In den Palladium- und den Schwefelschichten entstehen dadurch sechseckige Aussparungen, die den Raum für die Alkalimetalle ergeben, die wieder in Schichten angeordnet sind. Faßt man die in Richtung der *b*-Achse eng benachbarten Schwefel- und Alkalimetallschichten als in einer Ebene liegend auf, so entsteht eine dichtest gepackte Ebene, in der die Schwefelsechsecke durch die Alkalimetallionen zentriert werden. Zwei dieser dichtest gepackten Ebenen liegen—durch eine Palladiumschicht getrennt—direkt übereinander und bilden so eine Doppelschicht AA.

Da die Struktur von $Cs_2Pd_3S_4$ bzw. $Cs_2Pt_3S_4$ aus zwei Schichtpaketen aufgebaut wird, gilt die Stapelfolge AABB. Beim $K_2Pd_3S_4$ dagegen findet man die Abfolge AABBCDD.

Abbildungen 2a und 2b zeigen die Übereinanderlagerung der Stapelabfolge AABB und CCDD. Sie zeigen beide das Stapelprinzip, das bei den Strukturen von $Cs_2Pd_3S_4$ bzw. $Cs_2Pt_3S_4$ gefunden wurde. Eine Doppelschicht ist in diesen Abbildungen als eine Schicht eingezeichnet. Zur Vereinfachung wurden die Schwefelsechsecke als regelmäßig angenommen und die Pd- bzw. Pt-Atome nicht eingezeichnet. Die mit vollem Strich gezeichneten Ebenen befinden sich jeweils unter den gestrichelt gezeichneten. Abb. 2c zeigt die Über-

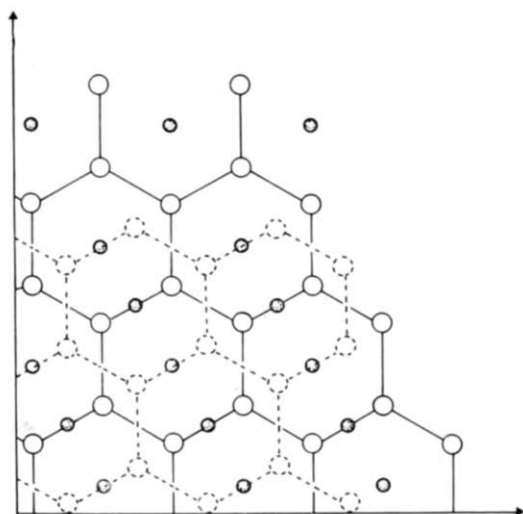


ABB. 2a. Stapelabfolge AAB.

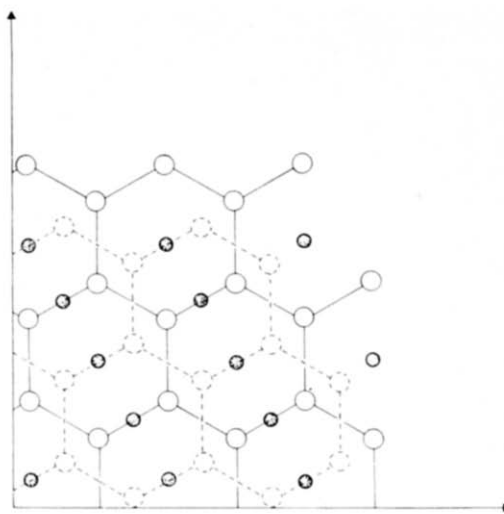


ABB. 2b. Stapelabfolge CCDD.

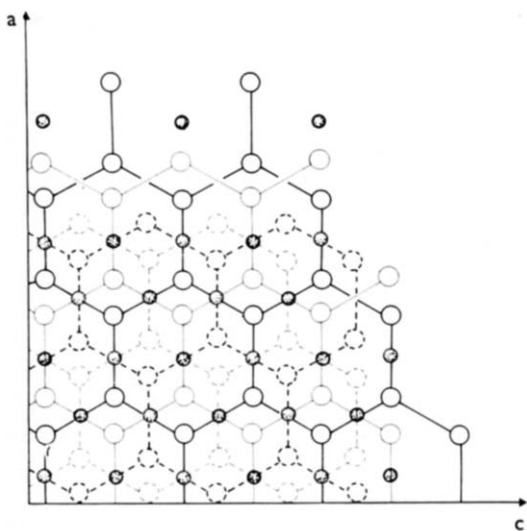


ABB. 2c. Stapelabfolge AABCCDD (siehe Text).

lagerung der Abb. 2a und 2b und damit die Stapelabfolge AABCCDD, wie sie beim $K_2Pd_3S_4$ gefunden wurde. Diese Stapelfolge läßt sich wie folgt beschreiben: Auf die unterste Doppelschicht AA wird die nächste so gepackt, daß zwei Zentren ihrer Sechsecke also die Alkalimetallionen—auf zwei gegenüberliegende Seitenmitten des darunterliegenden

Schwefelsechsecks zu liegen kommen. Die Packung der beiden folgenden Schichten erfolgt so, daß die beiden verbleibenden äquivalenten Lagepositionen im Sinne einer "Rechtsschraube" eingenommen werden.

Nach Bestimmung der Strukturen von $Cs_2Pd_3S_4$ und $K_2Pd_3S_4$ konnte das Guinierdiagramm von $Rb_2Pd_3S_4$ indiziert werden. Danach tritt $Rb_2Pd_3S_4$ in zwei Modifikationen auf, von denen die eine im $Cs_2Pd_3S_4$ -Typ, die andere im $K_2Pd_3S_4$ -Typ kristallisiert. Die Guinierfilme mehrerer Reaktionsprodukte zeigten stets die Reflexe beider Modifikationen, die in wechselnden Mengenverhältnissen anfielen. Es gelang nicht, eine der beiden Modifikationen rein darzustellen.

Mit den Mittelwerten der $\sin^2\theta$ -Werte von vier Guinierfilmen wurden über Ausgleichsrechnungen die Gitterkonstanten für beide Modifikationen bestimmt (Tabelle III und IV).

$Rb_2Pd_3S_4$ (monoklin) $a = 6,22_4 \text{ \AA}$, $b = 13,32_0 \text{ \AA}$, $c = 6,11_7 \text{ \AA}$, $\beta = 120,58^\circ$.

$Rb_2Pd_3S_4$ (rhombisch) $a = 10,71_5 \text{ \AA}$, $b = 26,62_3 \text{ \AA}$, $c = 6,11_4 \text{ \AA}$.

Einkristalle konnten bisher von keiner der beiden Modifikationen erhalten werden. Doch gelang es, einen Kristall der monoklinen Modifikation zu isolieren, der die schon vom

TABELLE III

BEOBACHTETE UND BERECHNETE $\sin^2\theta$ -WERTE VON $\text{Rb}_2\text{Pd}_3\text{S}_4$ (MONOKLIN)

| $10^3 \cdot \sin^2\theta_o$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_c$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_o$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_c$ |
|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
| 13,53 | 0 2 0 | 13,38 | 205,78 | 0 2 3 | 205,94 |
| 24,04 | 1 1 0 | 24,01 | | 0 6 2 | 205,96 |
| | 1 1 -1 | 24,01 | 214,32 | 0 8 0 | 214,01 |
| 34,76 | 0 2 1 | 34,77 | 216,06 | 3 3 0 | 216,07 |
| 50,72 | 1 3 0 | 50,76 | | 3 3 -3 | 216,08 |
| | 1 3 -1 | 50,76 | 235,16 | 0 8 1 | 235,40 |
| 53,49 | 0 4 0 | 53,50 | 245,33 | 4 0 -2 | 245,05 |
| 61,28 | 2 0 -1 | 61,26 | 254,04 | 2 0 2 | 253,81 |
| 66,75 | 1 1 1 | 66,80 | | 2 0 -4 | 253,83 |
| | 1 1 -2 | 66,80 | 258,48 | 4 2 -2 | 258,42 |
| 74,71 | 2 2 -1 | 74,64 | 267,30 | 2 2 2 | 267,19 |
| | 0 4 1 | 74,90 | | 2 2 -4 | 267,21 |
| 82,60 | 2 0 0 | 82,65 | 270,29 | 3 5 0 | 269,57 |
| | 2 0 -2 | 82,66 | | 3 5 -3 | 269,58 |
| 85,48 | 0 0 2 | 85,58 | 291,60 | 1 9 0 | 291,52 |
| 93,51 | 1 3 1 | 93,55 | | 1 9 -1 | 291,52 |
| | 1 3 -2 | 93,55 | 296,83 | 2 8 0 | 296,66 |
| 95,94 | 2 2 0 | 96,03 | | 2 8 -2 | 296,67 |
| | 2 2 -2 | 96,04 | 298,79 | 0 8 2 | 299,59 |
| 98,95 | 0 2 2 | 98,96 | 300,63 | 3 3 1 | 301,64 |
| 114,64 | 2 4 -1 | 114,76 | | 3 3 -4 | 301,67 |
| 120,46 | 0 6 0 | 120,38 | 307,69 | 1 3 3 | 307,50 |
| 136,16 | 2 4 0 | 136,16 | | 1 3 -4 | 307,51 |
| | 2 4 -2 | 136,16 | 330,80 | 4 0 0 | 330,62 |
| 139,05 | 0 4 2 | 139,08 | | 4 0 -4 | 330,64 |
| 142,15 | 0 6 1 | 141,77 | 334,79 | 1 9 1 | 334,31 |
| 147,10 | 1 5 1 | 147,05 | | 1 9 -2 | 334,31 |
| | 1 5 -2 | 147,05 | | 0 10 0 | 334,39 |
| 160,28 | 2 2 1 | 160,21 | 344,58 | 4 2 0 | 343,99 |
| | 2 2 -3 | 160,23 | | 4 2 -4 | 344,02 |
| 173,34 | 3 3 -1 | 173,28 | 356,20 | 0 2 4 | 355,70 |
| | 3 3 -2 | 173,29 | | 0 10 1 | 355,78 |
| 179,14 | 1 3 2 | 179,13 | 374,62 | 2 6 2 | 374,19 |
| | 1 3 -3 | 179,14 | | 2 6 -4 | 374,21 |
| 203,15 | 2 6 0 | 203,03 | | | |
| | 2 6 -2 | 203,04 | | | |

$\text{Cs}_2\text{Pd}_3\text{S}_4$ her bekannte Verzwillingung nach (100) zeigte. Zusätzlich war an die monokline Zwillingsenebene noch ein rhombischer Kristall vom $\text{K}_2\text{Pd}_3\text{S}_4$ -Typ mit seiner bc -Ebene aufgewachsen. Von der Metrik der beiden Modifikationen her, scheint dies möglich. Beide Nebenkristalle konnten nur auf stark überbelichteten Aufnahmen wahrgenommen werden. Daher konnten die Intensitäten des

Hauptkristalls trotz der Störung benutzt werden. Differentialsynthesen, denen der $\text{Cs}_2\text{-Pd}_3\text{S}_4$ -Strukturtyp ($C2/m$; $z = 2$) als Modell zugrunde lag, konvergierten sofort.²

² A table of observed and calculated structure factors has been deposited with NAPS. This Document No. was not available at press time but may, however, be obtained by contacting the Editorial Office.

TABELLE IV

 BEOBACHTETE UND BERECHNETE $\sin^2\theta$ -WERTE VON $Rb_2Pd_3S_4$ (RHOMBISCH)

| $10^3 \cdot \sin^2\theta_0$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_c$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_0$ | $h k l$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_c$ |
|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
| 13,53 | 0 4 0 | 13,39 | 210,15 | 3 5 3 | 210,29 |
| 24,04 | 2 2 0 | 24,02 | 213,64 | 5 9 1 | 212,86 |
| 28,63 | 1 3 1 | 28,57 | 214,32 | 0 16 0 | 214,29 |
| 41,98 | 1 5 1 | 41,97 | 216,06 | 6 6 0 | 216,17 |
| 50,72 | 2 6 0 | 50,80 | 230,54 | 3 7 3 | 230,38 |
| 53,49 | 0 8 0 | 53,57 | 249,41 | 6 0 2 | 249,52 |
| 63,06 | 3 1 1 | 63,22 | 254,04 | 0 0 4 | 253,97 |
| 66,75 | 0 2 2 | 66,84 | 263,03 | 6 4 2 | 262,92 |
| 82,60 | 4 0 0 | 82,68 | | 1 17 1 | 262,95 |
| 84,08 | 2 0 2 | 84,16 | 267,30 | 0 4 4 | 267,36 |
| 89,36 | 1 9 1 | 88,84 | 270,29 | 6 10 0 | 269,74 |
| 93,51 | 0 6 2 | 93,63 | 291,60 | 2 18 0 | 291,88 |
| 95,94 | 4 4 0 | 96,07 | 296,83 | 4 16 0 | 296,97 |
| 97,45 | 2 4 2 | 97,56 | 298,79 | 2 16 2 | 298,45 |
| 103,25 | 3 7 1 | 103,40 | 304,72 | 2 6 4 | 304,77 |
| 120,46 | 0 12 0 | 120,54 | 323,18 | 1 19 1 | 323,22 |
| 136,16 | 4 8 0 | 136,25 | 330,80 | 8 0 0 | 330,72 |
| 137,70 | 2 8 2 | 137,73 | 334,79 | 0 18 2 | 334,70 |
| 147,10 | 0 10 2 | 147,20 | | 0 20 0 | 334,82 |
| 165,76 | 5 5 1 | 165,99 | 344,58 | 8 4 0 | 344,12 |
| 176,05 | 4 6 2 | 176,31 | 349,73 | 4 4 4 | 350,04 |
| 203,15 | 4 12 0 | 203,22 | 369,91 | 6 12 2 | 370,06 |
| 204,72 | 2 12 2 | 204,70 | 374,62 | 0 12 4 | 374,51 |

Für $Rb_2Pd_3S_4$ ergaben sich folgende Parameterwerte: Pd_I in (2*b*), Pd_{II} in (2*c*), Pd_{III} in (2*d*); Rb in (4*g*) mit $y = 0,159$; S in (8*j*) mit $x = 0,166$; $y = 0,384$; $z = 0,336$.

Für die Zuverlässigkeitsfaktoren R ergaben sich folgende Werte: $hk0$: 0,08; $h0l$: 0,08; $0kl$: 0,07. Es wurden keine Korrekturen zur Absorption und Extinktion angebracht.

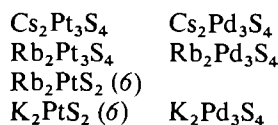
Als Atomabstände ergaben sich [Å]:

Pd–Pd: 3,06(2*x*); 3,06(2*x*); 3,11(2*x*)
 Pd–Rb: 3,76(2*x*); 3,72(2*x*); 3,72(2*x*)
 Rb–S: 3,48(2*x*); 3,54(2*x*); 3,62(2*x*); 3,64(2*x*)
 S–S (senkrecht zur *b*-Achse): 3,54(2*x*); 3,54(2*x*); 3,58(2*x*)
 S–S (parallel zur *b*-Achse): 3,09
 Rb–Rb: 3,95; 4,24.

Diskussion

Betrachtet man die bisher bekannten Verbindungen der Alkalihioplatinate und -palladate, so fällt die Stöchiometrieänderung

der Platinat bei der Rubidiumverbindung auf:



Es stellt sich die Frage nach den möglichen Gründen für die Stöchiometrieänderung bei den Platinaten.

Tabelle V zeigt die röntgenographisch gefundenen Molvolumina und die aus den binären Komponenten—entsprechend der Stöchiometrie—berechneten Werte. Die Kontraktionen bzw. Dilatationen sind in Prozent angegeben.

Den berechneten Werten liegen folgende Molvolumina [cm³] zugrunde: PtS: 22,12; PdS: 20,56; K₂S: 60,80; Rb₂S: 67,42; Cs₂S: 79 (geschätzter Wert).

Die Werte der Tabelle V zeigen, daß bei den Platinaten beim Cs₂Pt₃S₄ noch eine Kontrak-

TABELLE V
VERGLEICH DER MOLVOLUMINA CM³.

| | Röntg. Wert | Berechnet aus den binären Komponenten | % |
|---|----------------|---|--------|
| Cs ₂ Pt ₃ S ₄ | 142,11 | 145,36 | -2,29 |
| Rb ₂ Pt ₃ S ₄ | 138,72 | 133,78 | +3,56 |
| Rb ₂ PtS ₂ | 79,31 | 89,54 | -12,90 |
| K ₂ PtS ₂ | 71,72 | 82,92 | -15,62 |
| Cs ₂ Pd ₃ S ₄ | 140,64 | 140,68 | -0,03 |
| Rb ₂ Pd ₃ S ₄ (mon.) | 131,47 | 129,10 | +1,80 |
| Rb ₂ Pd ₃ S ₄ (rhomb.) | 131,20 | 129,10 | +1,68 |
| K ₂ Pd ₃ S ₄ | 125,20 | 122,48 | +2,17 |

tion, beim Rb₂Pt₃S₄ aber schon eine relativ große Dilatation zu beobachten ist. Die Dilatation ist besonders groß, wenn man die Konkurrenzphase Rb₂PtS₂ in die Betrachtung mit einbezieht. Bei den Palladaten dagegen beobachtet man—abgesehen vom Cs₂Pd₃S₄—nur relativ geringe Dilatationen, die darüber hinaus noch unter dem Wert bleiben, der für Rb₂Pt₃S₄ beobachtet wird. Diese Beobachtungen scheinen einen Hinweis für das Auftreten der Phasen Rb₂PtS₂ und K₂PtS₂ zu geben, die bei den Palladaten nicht beobachtet wurden.

Eine Abstandsbetrachtung führt zu dem gleichen Ergebnis. Die Übergangsmetallabstände und die damit—durch die planare

Koordination—direkt verknüpften Schwefel-Schwefel-Abstände in den Schwefelschichten sind bei den Platinaten Cs₂Pt₃S₄ und Rb₂Pt₃S₄ größer als bei den entsprechenden Palladaten. Darüberhinaus ändern sich diese Abstände beim Übergang von der Cäsium- zur Rubidiumverbindung nahezu nicht. In der Reihe der Palladate beobachtet man dagegen von der Cäsium- zur Kaliumverbindung eine Abnahme dieser Abstände. Diese Abstandsverkürzung verläuft gleichsinnig mit der Abnahme der Ionenradien der Alkalimetalle vom Cäsium zum Kalium. Diese Beobachtung könnte daher ein Grund für den Erhalt der Stöchiometrie A₂Pd₃S₄ bis zur Kaliumverbindung sein.

Keine dieser Überlegungen gibt allerdings einen Hinweis darauf, warum bei den Alkalimetallothiopalladaten Stapelvarianten der Schichtenstrukturen beobachtet werden, deren Existenz von der Art des Alkalimetalls bestimmt zu sein scheint.

Literatur

1. O. GÜNTHER UND W. BRONGER, *J. Less-Common Metals* **31**, 255 (1973).
2. W. BRONGER, J. EYCK, W. RÜDORFF, UND A. STÖSSEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 1 (1970).
3. W. BRONGER UND J. HUSTER, *J. Less-Common Metals* **23**, 67 (1971).
4. A. SIMON, *J. Appl. Cryst.* **3**, 11 (1970).
5. W. BILTZ, "Raumchemie der festen Stoffe," Verlag Leopold Voss, Leipzig (1934).
6. W. BRONGER UND O. GÜNTHER, *J. Less-Common Metals* **27**, 73 (1972).