

RbSb₃S₅ · H₂O, ein neuer Formel- und Strukturtyp bei Thioantimoniten

RbSb₃S₅ · H₂O – a New Formula and Structure Type in the Group of Thioantimonites

Klaus Volk und Herbert Schäfer

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule in Darmstadt

Z. Naturforsch. **34b**, 172–175 (1979); eingegangen am 2. Oktober 1978

Thioantimonite, Crystal Structure

RbSb₃S₅ · H₂O has been prepared and its structure determined. The compound crystallizes triclinic, $P\bar{1}$ with $a = 1053.6(5)$ pm, $b = 893.8(5)$ pm, $c = 599.0(5)$ pm, $\alpha = 87.09(5)^\circ$, $\beta = 100.33(5)^\circ$ and $\gamma = 102.39(5)^\circ$. SbS₄- ψ -trigonal bipyramids and SbS₃- ψ -tetrahedra are connected together to sheets separated by Rb-ions and water molecules.

Sb₂S₃ löst sich, wie seit langem bekannt, in wässrigen Alkalisulfid/Hydrogensulfidlösungen auf. Als Bodenkörper solcher Lösungen wurden bisher Verbindungen der Stöchiometrie ASbS₂ (A = Na, NH₄, K) und A₂Sb₄S₇ (A = K, Rb, NH₄, Cs) erhalten und strukturell charakterisiert [1–6]. Unter milden hydrothermalen Bedingungen gelang uns nun die Darstellung des RbSb₃S₅ · H₂O, womit die Verbindungsklasse der Thioantimonite durch einen neuen Formel- und Strukturtyp erweitert wird.

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung wurden 3 g graues Sb₂S₃ mit 5 ml Rb₂S/RbOH-Lösung versetzt und in einer Glasampulle unter Wasserstrahlvakuum eingeschmolzen. Die Sulfidlösung war durch 12-stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung in eine Lösung von 5 g Rubidiumhydroxid in 10 ml Wasser dargestellt worden. Die Ampulle wurde auf 120 °C erhitzt. In der Suspension bildeten sich zunächst hellrote nadelförmige Kristalle noch unbekannter Stöchiometrie. Nach 2 Tagen entstanden daneben schwarze, in dünner Schicht rot durchscheinende, plättchenförmige Kristalle, die gut unter der Stereolupe ausgelesen werden konnten. Die Analyse ergab folgende Werte: Rb (atomabsorptionsspektrometrisch): 13,95 (ber. 13,59)%; Sb (atomabsorptionsspektrometrisch): 57,95 (58,06)%; S (gravimetrisch als BaSO₄): 24,3 (25,49)%. Außerdem enthält die Verbindung noch 1 mol Kristallwasser. Die Dichte wurde pyknometrisch mit Wasser als Sperrflüssigkeit zu 3,79 g/cm³ bestimmt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

0340–5087/79/0200–0172/\$ 01.00/0

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein plättchenförmiger Kristall in einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Stoe Stadi IV, MoK α , Graphitmonochromator, 2982 Reflexe mit $\vartheta \leq 30^\circ$) vermessen. Die Verbindung erwies sich als triklin mit den Gitterkonstanten der Tab. I. Die Absorption wurde gemäß der Kristallgestalt berücksichtigt. Nach den üblichen Korrekturen und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 1823 unabhängige Reflexe [7]. Die Herleitung der Parameter der Rubidium- und Antimonatome gelang mit Hilfe direkter Phasenbestimmungsmethoden [7]. Die Parameter der Schwefel- und Sauerstoffatome konnten aus mit diesen Phasen berechneten Fourier- und Differenzfouriersynthesen entnommen werden. Auf eine Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Bei der abschließenden Least-Squares-Verfeinerung wurden die Temperaturfaktoren für die Rubidium-, Antimon- und Schwefelatome anisotrop aufgespalten, während der des Sauerstoffs isotrop belassen wurde (Tab. I). Als bester *R*-Wert ergab sich dabei 0,046.

Strukturbeschreibung

In Tab. II sind die Atomabstände und Bindungswinkel zusammengefaßt, eine Projektion der Struktur senkrecht auf die *x,y*-Ebene ist in Abb. 1 dargestellt. Danach sind die Antimonatome der Lagen 1 und 3 von 4 Schwefelatomen in der Weise umgeben, daß ψ -trigonale Bipyramiden resultieren. Dabei sind die äquatorialen Sb–S-Bindungen kürzer als die axialen (Tab. II). Die Antimonatome der Lage 2 hingegen bilden mit jeweils 3 Schwefelatomen verzerrte, trigonale SbS₃-Pyramiden aus, die mit dem freien Elektronenpaar am Element(V)atom als ver-

Tab. I. Kristallographische Daten der Phase $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der isotrope Temperaturfaktor ist als: $\exp. [(-8\pi^2 U \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) \cdot 10^4]$, der anisotrope Temperaturfaktor als: $\exp. [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 h k a^* b^* U_{12} + 2 h l a^* c^* U_{13} + 2 k l b^* c^* U_{23}) \cdot 10^4]$ definiert.

Kristallsystem	triklin								
Raumgruppe	$P\bar{1}$								
Gitterkonstanten	$a = 1053,6(5) \text{ pm}$			$\alpha = 87,09(5)^\circ$					
	$b = 893,8(5) \text{ pm}$			$\beta = 100,33(5)^\circ$					
	$c = 599,0(5) \text{ pm}$			$\gamma = 102,39(5)^\circ$					
Zahl der Formeleinheiten	2								
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	$542,02 \cdot 10^6$								
Dichte exp. [g/cm ³]	3,79								
Dichte röntg. [g/cm ³]	3,85								
Atomparameter									
	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	0,43898(7)	0,65454(7)	0,2845(1)	0,0214(4)	0,0190(3)	0,0158(4)	−0,0020(3)	0,0025(3)	0,0024(3)
Sb(2)	0,14138(7)	0,54102(7)	0,7215(1)	0,0253(4)	0,0203(4)	0,0195(5)	0,000(2)	0,000(4)	0,000(2)
Sb(3)	0,38741(6)	0,92910(7)	0,7393(1)	0,0198(4)	0,0169(3)	0,0137(4)	−0,0005(3)	0,0022(3)	0,0048(3)
Rb	0,1846(1)	0,1814(1)	0,1639(2)	0,0454(8)	0,0432(7)	0,0287(8)	0,011(6)	0,0037(6)	0,0234(6)
S(1)	0,3509(2)	0,9010(3)	0,3285(5)	0,019(1)	0,020(1)	0,014(2)	0,000(1)	0,001(1)	0,008(1)
S(2)	0,1089(3)	0,5126(3)	0,3101(5)	0,025(1)	0,028(1)	0,023(2)	−0,006(1)	0,009(1)	0,000(1)
S(3)	0,4386(3)	0,6036(3)	0,6841(5)	0,037(2)	0,019(1)	0,018(2)	0,001(2)	0,001(9)	0,00(1)
S(4)	0,1458(2)	0,8127(3)	0,7514(5)	0,020(1)	0,022(1)	0,027(2)	−0,004(1)	0,007(1)	0,002(1)
S(5)	0,0864(2)	0,1895(3)	0,7112(5)	0,021(1)	0,018(1)	0,026(2)	−0,002(1)	0,005(1)	0,007(1)
0	0,0173(8)	0,8624(9)	0,218(2)	$U = 0,046(2)$					

$R = 0,046$ (1823 symmetrieeunabhängige Reflexe).

Tab. II. Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] im $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($' \triangleq \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$).

Atomabstände [pm]							
Sb(1) – S(3)	241,4(3)	Sb(2) – S(4)	243,4(3)	Sb(3) – S(1)	243,9(3)	Rb – O'	281,1(8)
S(5)'	248,1(3)	S(2)	244,5(3)	S(5)	249,4(3)	O	304,9(8)
S(1)	261,0(3)	S(2)'	255,1(3)	S(4)	254,7(3)	S(1)	336,7(2)
S(3)'	285,8(3)			S(1)'	293,5(3)	S(5)	337,0(3)
						S(5)	337,4(3)
						S(2)	342,0(3)
						S(4)'	361,8(3)
						S(3)'	398,6(3)
Bindungswinkel [$^\circ$]							
S(3) – Sb(1) – S(5)'	101,6(1)	S(1) – Sb(3) – S(5)	93,2(1)	Sb(1) – S(1) – Sb(3)'	85,9(1)		
S(3) – Sb(1) – S(1)	88,1(1)	S(1) – Sb(3) – S(4)	91,4(1)	Sb(3) – S(1) – Sb(1)	102,6(1)		
S(3) – Sb(1) – S(3)'	83,5(1)	S(1) – Sb(3) – S(1)'	83,3(1)	Sb(3) – S(1) – Sb(3)'	96,7(1)		
S(5)' – Sb(1) – S(1)	90,5(1)	S(5) – Sb(3) – S(4)	89,5(1)	Sb(2) – S(2) – Sb(2)'	91,8(1)		
S(5)' – Sb(1) – S(3)'	85,4(1)	S(5) – Sb(3) – S(1)'	83,1(1)	Sb(1) – S(3) – Sb(1)'	96,5(1)		
S(1) – Sb(1) – S(3)'	169,8(1)	S(4) – Sb(3) – S(1)'	170,6(1)	Sb(2) – S(4) – Sb(3)	101,3(1)		
				Sb(3) – S(5) – Sb(1)'	99,1(1)		
S(4) – Sb(2) – S(2)	101,3(1)						
S(4) – Sb(2) – S(2)'	88,9(1)						
S(2) – Sb(2) – S(2)'	88,2(1)						

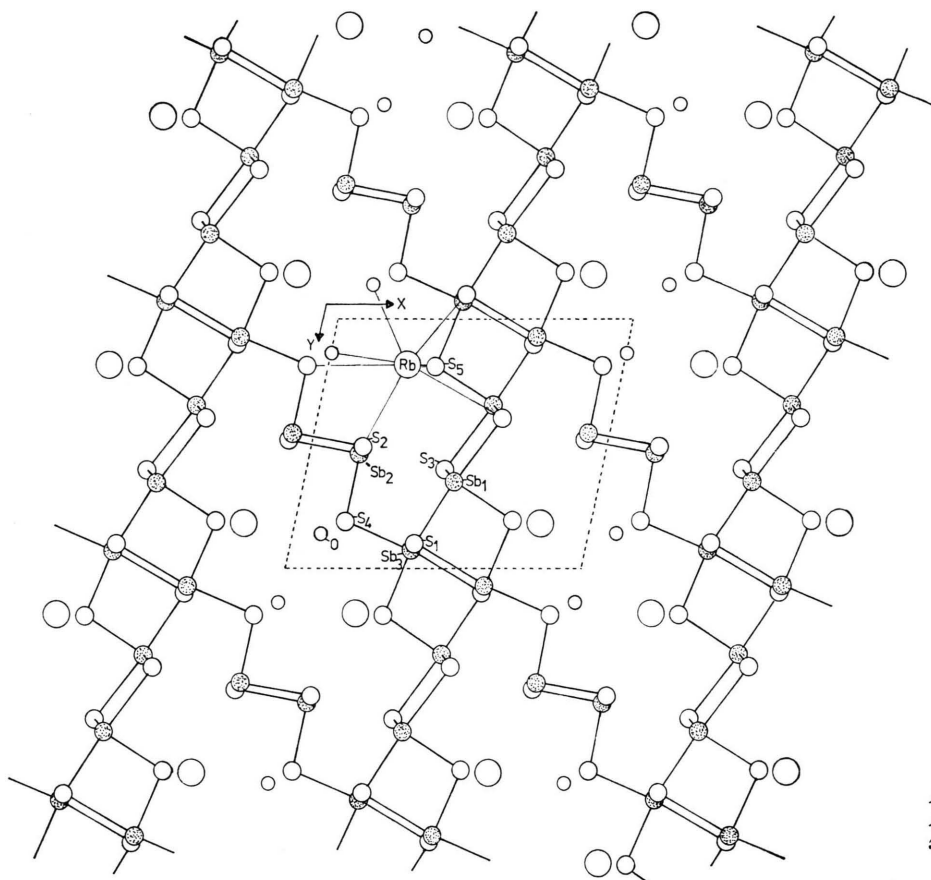


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung auf die x,y -Ebene.

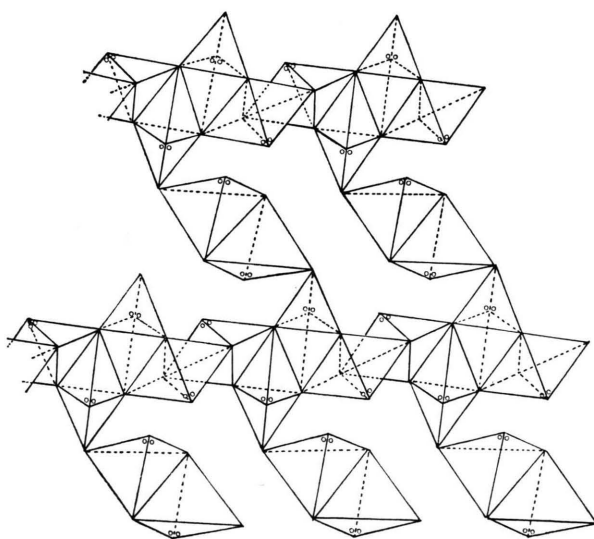


Abb. 2. Vernetzungsprinzip der Sb-S-Polyeder zu Schichten. (Die freien Elektronenpaare sind durch kleine Kreise markiert.)

zerzte ψ -Tetraeder beschrieben werden können. Die Bipyramiden sind in der in Abb. 2 gezeigten Weise über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft. Die Ketten ihrerseits sind untereinander durch jeweils zwei über gemeinsame Kanten verbundene ψ -Tetraeder vernetzt, so daß Sb–S-Schichtverbände resultieren, zwischen denen die Wassermoleküle und Rubidiumionen eingelagert sind. Berücksichtigt man die Abstände unter 400 pm, so ergibt sich für die Rubidiumionen die Koordinationszahl 8 (Tab. II). Die kürzesten S–S-Abstände errechnen sich zu

347,7 pm. Ein strukturehemischer Vergleich mit den anderen bekannten Thioantimoniten ist für eine spätere zusammenfassende Arbeit vorgesehen.

Herrn Dr. Paulus von der Abteilung für Strukturforschung der THD danken wir für die Vermessung des Einkristalls, Frau H. Sommerkorn für die sorgfältige Präparation und Analyse der Verbindung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

-
- [1] H. A. Graf u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 211 (1975).
[2] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **33b**, 827 (1978).
[3] H. A. Graf u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **27b**, 735 (1972).
[4] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 183 (1977).

- [5] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **441**, 93 (1978).
[6] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **441**, 98 (1978).
[7] G. Sheldrick, SHEL-X-Programmsystem, Cambridge 1976, unveröffentlicht.