

# IR- und Ramanspektren der Rheniumclusterverbindungen $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ und $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$

H. D. Lutz und B. Müller

Universität Gesamthochschule Siegen, Anorganische Chemie I, Adolf-Reichwein-Straße 9, 5900 Siegen (Deutschland)

W. Bronger und M. Loevenich

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, 5100 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen am 1. Juli 1992)

## Abstract

IR and Raman spectra of  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13} \triangleq \text{Rb}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{4/2}$  and  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5} \triangleq \text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}(\text{S}_3)_{1/2}$  are presented and discussed with respect to the  $\text{S}_2$  and  $\text{S}_3$  bridging units and the  $([\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_6)$  clusters. The S–S stretching modes observed ( $425\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ ), which correlate fairly well with the respective S–S bond lengths, reveal mainly covalent nature of the disulfide groups present. The  $\text{S}_3$  group could be identified by the spectra of  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$ . The bands of the rhenium sulfide units are significantly shifted to higher wavenumbers compared to those of  $([\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6)^{2-}$  and  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$  units (Chevrel compounds) despite the larger mass of rhenium. This indicates strong Re–Re and Re–S bonding.

## Zusammenfassung

Die IR- und Raman-Spektren von  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13} \triangleq \text{Rb}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{4/2}$  und  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5} \triangleq \text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}(\text{S}_3)_{1/2}$  werden mitgeteilt und im Hinblick auf die  $\text{S}_2$ - und  $\text{S}_3$ -Brücken sowie die  $([\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_6)$ -Baugruppen diskutiert. Die beobachteten S–S-Streckschwingungen ( $425\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ ) korrelieren mit den zugehörigen S–S-Bindungsabständen und weisen auf weitgehend kovalente Disulfid-Brücken hin. Die Trisulfid-Brücken konnten in den Spektren des  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$  nachgewiesen werden. Die Schwingungsbanden der Rhenium-Schwefel-Baueinheiten sind im Vergleich zu denen der  $([\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6)^{2-}$ - und  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Einheiten (Chevrel-Phasen) trotz der größeren Masse des Rheniums deutlich zu größeren Wellenzahlen verschoben. Dies läßt auf sehr starke Re–Re- und Re–S-Bindungen schließen.

## 1. Einleitung

Die Kristallstrukturen der bisher bekannten Alkalimetallrheniumsulfide enthalten  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Baueinheiten, die über weitere Schwefelatome in drei Raumrichtungen zu Gerüststrukturen verknüpft sind (vergleiche Abb. 1). Die Alkalimetallatome werden in die Lücken dieser Gerüste eingebaut. Dabei zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Größe der Alkalimetallionen und der Zahl der jeweils in die verknüpfenden Brücken eingebauten Schwefelatome: So existieren im  $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11} \triangleq \text{Li}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{6/2}$  ausschließlich  $\text{S}^{2-}$ -Brücken [1], im  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13} \triangleq \text{Rb}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{4/2}$  sind dagegen zwei Drittel der  $\text{S}^{2-}$ -Brücken durch  $\text{S}_2^{2-}$ -Brücken ersetzt [2]. Im System Cs/Re/S, in dem zum ersten Mal eine Verbindung mit  $[\text{Re}_6\text{X}_8]$ -Baueinheiten gefunden wurde [3], gingen wir nach den Ergebnissen unserer Kristallstrukturuntersuchungen zunächst von der Zusammensetzung  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$  aus mit  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Baueinhei-

ten, die nach dem Schema  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}\text{S}$  verknüpft sind. Gegenüber dem oben erwähnten Strukturtyp des  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$  mit derselben Zusammensetzung bestand der Unterschied nur darin, daß eine Disulfidbrücke geöffnet erschien, ein Sachverhalt, der im Hinblick auf die Größe der Cäsiumionen plausibel ist. Da dieses Ergebnis aber nicht mit dem magnetischen Verhalten im Einklang war, wurde eine erneute Strukturanalyse mit einem größeren Datensatz durchgeführt. Das überraschende Ergebnis: die "geöffnete Brücke" schloß sich über eine  $\text{S}_3^{2-}$ -Verknüpfung entsprechend dem Schema  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}(\text{S}_3)_{1/2} \triangleq \text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$ , wobei das mittlere Schwefelatom der  $\text{S}_3^{2-}$ -Gruppierung in der Raumgruppe  $P2_1/n$  die allgemeine vierzählige Lage mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 belegt [4]. Für eine geordnete Verteilung in einer niedersymmetrischeren Raumgruppe ergaben sich keine Anhaltspunkte. Ergänzende schwingungsspektroskopische Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird,

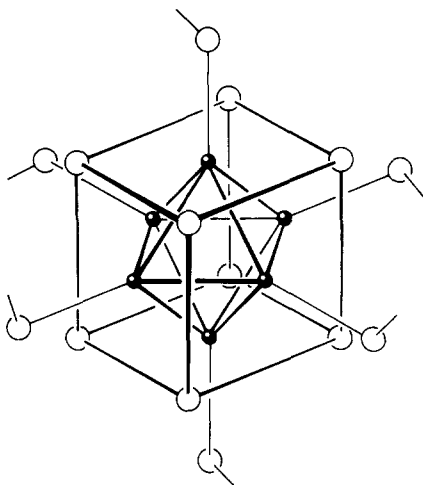


Abb. 1.  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Baueinheit und ihre Verknüpfung in den Gerüststrukturen der Alkalimetallrheniumsulfide.

sollten die Existenz der  $\text{S}_3^{2-}$ -Brücken bestätigen. Untersucht wurden die beiden oben beschriebenen, strukturell eng verwandten Sulfide  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$  und  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ . Da unseres Wissens bisher keine schwingungsspektroskopischen Untersuchungen über Rhenium-Cluster vorliegen, schien es darüberhinaus interessant, die Spektren im Hinblick auf die hier vorliegenden Re-Re-Bindungen zu analysieren. Entsprechende Untersuchungen an Verbindungen mit analogen  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Baueinheiten sind bisher kaum veröffentlicht worden [5–10], obwohl, insbesondere mit Hilfe von Ramanmessungen, Aussagen über die Stärke der Metall-Metall-Bindungen zu erhalten sein müßten. Dies zeigen auch kürzlich durchgeführte Kraftkonstantenrechnungen, die sich auf Anionen des Typs  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{X}_6^{2-}$  ( $\text{X} \triangleq \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{I}$ ) beziehen. Danach werden die  $\text{Mo}_6$ -Cluster nicht wie vielfach diskutiert, durch die  $\text{Cl}_8$ -Klammer stabilisiert, sondern durch starke Metall-Metall-Bindungen (Kraftkonstante: 1,2–1,3 N  $\text{cm}^{-1}$ ) [9, 10].

## 2. Durchführung der Untersuchungen

Die Darstellung von  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$  und  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$  gelang durch Umsetzung von Gemengen aus Rubidium beziehungsweise Cäsiumcarbonat und elementarem Rhenium bei 800 °C im Schwefelwasserstoffstrom. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 12 und 24 h [2, 4]. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mehrmals mit viel Wasser, anschließend mit Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter reinem Argon aufbewahrt. Beide Sulfide fallen als schwarz glänzende Kristalle an, die im Durchlicht rot erscheinen.

Die Ramanspektren wurden in "back scattering"-Technik (180°-Anordnung) mit dem Vielkanaldetektor

Ramanspektrographen Dilor Omars 89 aufgenommen (Kryptonionenlaser 647,1 nm, Auflösung besser als 3  $\text{cm}^{-1}$ ). Als Proben dienten natürliche Flächen kleiner Kristalle (vergleiche dazu [11]). Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte in CsI-Preßlingen beziehungsweise Nujol-Verreibungen mit dem Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 580 oder mit dem Fourier-Transform-Interferometer Bruker IFS 114 (Auflösung besser als 2  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 3. Ergebnisse

Raman- und Infrarotspektren der hier untersuchten Verbindungen zeigen die Abb. 2 und 3. Die relative Intensität der Ramanstreumaxima entspricht aufgrund der gewählten Aufnahmetechnik nicht der von pulverförmigen Präparaten, von denen wegen ihrer intensiven Farbe keine Spektren erhalten werden konnten.

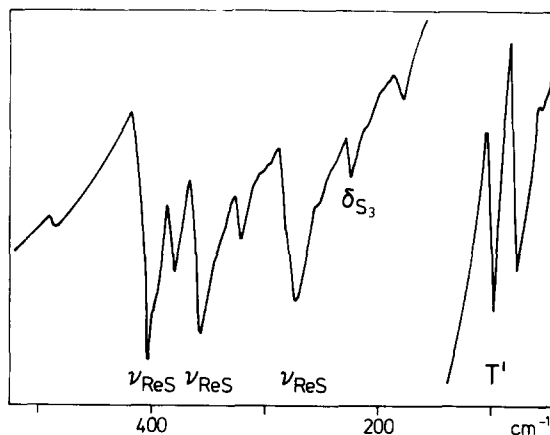


Abb. 2. FIR-Spektrum von  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$  (Nujol, Bruker IFS 114;  $\nu_{\text{ReS}}$ : Schwingungen der  $([\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_6)$ -Gruppierungen,  $\delta_{\text{S}_3}$ : Angenommene Deformationsschwingung der  $\text{S}_3$ -Gruppen,  $\text{T}'$ : Gitterschwingungen).

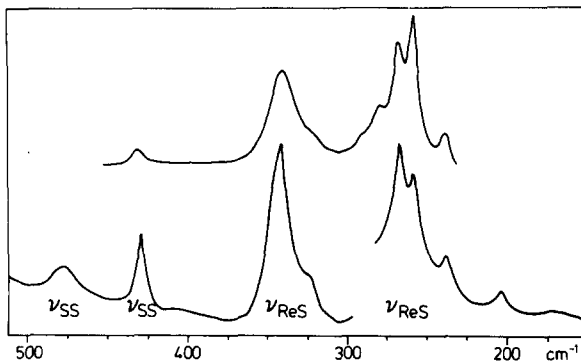


Abb. 3. Ramanspektrum von  $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$  (verschiedene Kristallflächen, ohne Polarisationsfilter, Dilor Omars 89;  $\nu_{\text{SS}}$ : Streckschwingungen der  $\text{S}_2$ -Gruppen,  $\nu_{\text{ReS}}$ : Schwingungen der  $([\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_6)$ -Gruppierungen).

TABELLE 1. IR- und Ramanbanden ( $cm^{-1}$ ) von  $Rb_4Re_6S_{13}$  und  $Cs_4Re_6S_{13,5}$  (weitere Erklärungen siehe Abb. 2 und 3)

$Rb_4Re_6S_{13}$	$Cs_4Re_6S_{13,5}$		$Rb_4Re_6S_{13}^*$	$Cs_4Re_6S_{13,5}$	
Raman			IR		
477	465	$\nu_{SS}$	467(?)	480(?)	$\nu_{ReS}$
427	429		400	402	
	415		393	395	
	214	$\delta_{S_3}$	361	379	
			320	354	
339	333	$\nu_{ReS}$	306	318	
322	267		280	270	
290	259			249	
280	242				
268	207			222	$\delta_{S_3}$
260					
241				83	T'
206				64	
177				45	
				36	

\*FIR-Spektrum unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  nicht registriert.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### 4. Diskussion

Bei den registrierten Schwingungen kann man zwischen inneren Schwingungen der  $S_x$ -Brücken und  $[Re_6S_8]$ -Baueinheiten, die im folgenden näher diskutiert werden, sowie Gitterschwingungen unterhalb  $150\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden.

Bei den letzteren, zum Beispiel den scharfen IR-Banden von  $Cs_4Re_6S_{13,5}$  bei 83, 64, 45 und  $36\text{ cm}^{-1}$ , handelt es sich um Translationsschwingungen der Alkalimetallionen (Abb. 2).

##### 4.1. Innere Schwingungen der $S_2$ - und $S_3$ -Brücken

Die Ramanbanden bei  $425\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  können als charakteristische Schwingungen der Di- und Trisulfidbrücken betrachtet werden (Abb. 3). Die Schwingungsfrequenzen und Bindungsabstände der  $S_2$ -Gruppen (Tabelle 2) entsprechen weitgehend denen kovalenter S-S-Einfachbindungen. Eine Bindungsschwächung durch Wechselwirkung mit den Re-S-Bindungen, wie bei Pyrittyp-Verbindungen von  $4d$ - und  $5d$ -Übergangselementen beobachtet [12], findet nicht statt.

Den Ersatz einer  $S_2$ -Brücke durch eine  $S_3$ -Brücke im  $Cs_4Re_6S_{13,5}$  kann man am Auftreten der  $S_3$ -Deformationsschwingung bei 222 (IR) sowie  $214\text{ cm}^{-1}$  (Raman) erkennen. Die im Vergleich zu anderen Trisulfiden ( $\delta_{S_3}$ :  $230\text{--}280\text{ cm}^{-1}$  [13]) langwellige Verschiebung

TABELLE 2. Schwingungsfrequenzen und Bindungsabstände von  $S_2$ -Gruppen

	$\nu_{SS}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$d_{SS}\text{ (pm)}$
$Rb_4Re_6S_{13}$ [2]	477	200,1
$Cs_4Re_6S_{13,5}$ [4]	465	209,7
$BaS_2$ [13, 14]	474*	212
$RuS_2$ [12, 15]	428*	217,1
$\alpha\text{-}S_8$ [16, 17]	473*	204,6

\*Mittelwerte der jeweiligen Faktorgruppenmoden.

dieser Schwingung ist wahrscheinlich eine Folge des stark aufgeweiteten S-S-S-Winkels ( $124,5^\circ$  [4]).

##### 4.2. Schwingungen und Gitterdynamik der $([Re_6S_8]S_6)$ -Baueinheiten

Die Schwingungsbanden der  $([Re_6S_8]S_6)$ -Gruppierungen sind im Vergleich zu denen der analogen  $([M_6Cl_8]Cl_6)$ -Einheiten ( $M \triangleq Mo, W$ ) [5, 6, 9, 10] sowie denen von Chevrelphasen mit  $[Mo_6S_8]$ -Gruppen [7, 8] entgegen der Abfolge der molaren Massen der M-Atome, insbesondere in den IR-Spektren, um  $20\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben (siehe Tabelle 3). Dies läßt auf eine deutliche Zunahme der Bindungsstärke in den Rhenium-Schwefel-Baueinheiten schließen.

Die gruppentheoretische Schwingungsabzählung oktaedrischer  $([M_6X_8]X_6)$ -Baueinheiten (Punktgruppe  $O_h$ ) ergibt [6, 9, 10]:

$$\Gamma = 3A_{1g}(Ra) + 3E_g(Ra) + 2F_{1g} + 4F_{2g}(Ra) \\ + A_{2u} + E_u + 5F_{1u}(IR) + 3F_{2u}.$$

Von den insgesamt 10 erlaubten Raman-Schwingungen werden in den Spektren bis zu neun Banden beobachtet ( $Rb_4Re_6S_{13}$ ) (siehe Abb. 3 und Tabelle 1). Davon sollten die drei Schwingungen mit der größten Intensität der Rasse  $A_{1g}$  (Schwingungsformen siehe [9, 10]) zugehören (Tabelle 3). Die Verzerrung der  $([Re_6S_8]S_6)$ -Gruppierungen in den Strukturen der untersuchten Verbindungen ist in Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten so gering, daß die Spektren auf der Basis einer  $O_h$ -Symmetrie diskutiert werden können.

Die Schwingungen von  $([M_6X_8]X_6)$ -Einheiten sind, wie gitterdynamische Rechnungen gezeigt haben [9, 10], sehr stark gekoppelt, insbesondere wenn die Massen der beteiligten Atome ähnlich sind. Bei den hier untersuchten Rhenium-Verbindungen sollte jedoch die Schwingungskopplung weniger stark ausgeprägt sein. Bezüglich der Ramanbanden bei  $339\text{ cm}^{-1}$  könnte es sich daher, wenigstens näherungsweise, um charakteristische Schwingungen des  $Re_6$ -

TABELLE 3. Ausgewählte Schwingungsfrequenzen von  $([M_6X_8]X_6)$ -Einheiten ( $cm^{-1}$ )

	Raman ( $A_g$ )*			IR			
$Rb_4Re_6S_{13}$	339	268	260	467	400	361	280
$Cs_4Re_6S_{13,5}$	333	267	259	480	402	354	270
$[Mo_6Cl_8]^{2-}$ [9, 10]	321	252	240	360	332	248	220
$[W_6Cl_8]Cl_4$ [6]		–		343	325,310	239,234	210
$Cu_{1,8}[Mo_6S_8]$ [7]	321		242			–	
$Cr_2[Mo_6S_8]$ [8]	306		242			–	

\*Ramanbanden der Rassen  $E_g$  und  $F_{2g}$  siehe Tabelle 1.

Gerüsten handeln. Dies würde ausgehend von einer Mo–Mo–Valenzkraftkonstanten von  $1,3 \text{ N cm}^{-1}$  im  $([Mo_6Cl_8]Cl_6)^{2-}$  [9, 10] eine Re–Re–Kraftkonstante von grösser als 3 beziehungsweise bei Zuordnung der Bande bei 260 beziehungsweise  $259 \text{ cm}^{-1}$  als  $Re_6$ -Gerüstschwingung von grösser als  $2 \text{ N cm}^{-1}$  bedeuten.

Analog ergibt sich durch Vergleich der IR-Banden (Tabelle 3) eine Re–S–Valenzkraftkonstante von grösser als  $3,5 \text{ N cm}^{-1}$ . Schon diese sehr groben Abschätzungen lassen auf interessante Bindungsverhältnisse in den Rhenium–Schwefel-Baueinheiten schließen. Die Bindungen in den Chevrel-Phasen entsprechen dagegen, soweit das aus den in [7, 8] veröffentlichten Ramandaten geschlossen werden kann, eher denen in den Molybdän–Halogen-Einheiten als den in den hier untersuchten Rheniumverbindungen. Eine detaillierte Kraftkonstanten- und Normalkoordinatenrechnung, analog den Berechnungen für die Molybdän–Halogen-Einheiten [9, 10], jedoch auf der Basis von Ramaneinkristallmessungen wäre wünschenswert.

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die 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, H.-J. Miessen, R. Neugröschel, D. Schmitz und M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **525** (1985) 41.
- 3 M. Spangenberg und W. Bronger, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 382.
- 4 W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz und T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **587** (1990) 91.
- 5 D. Hartley und M. J. Ware, *Chem. Commun.*, (1967) 912.
- 6 R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **357** (1968) 30.
- 7 D. J. Holmgren, R. T. Demers, M. V. Klein und D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 1952.
- 8 M. Ishii, K. Shibata und W. Wada, *Phys. Status Solidi B*, **152** (1989) K63.
- 9 G. Kliche, *Habilitationsschrift*, Max-Planck-Institut, Stuttgart 1991.
- 10 W. Preetz, K. Harder, H. G. v. Schnering, G. Kliche und K. Peters, *J. Less-Common Met.*, **183** (1992) 413.
- 11 H. D. Lutz, W. Becker, B. Müller und M. Jung, *J. Raman Spectrosc.*, **20** (1989) 99.
- 12 B. Müller und H. D. Lutz, *Phys. Chem. Miner.*, **17** (1991) 716.
- 13 H. D. Lutz, B. Oft und K. Wussow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527** (1985) 118.
- 14 H. G. v. Schnering und N.-K. Goh, *Naturwissenschaften*, **61** (1974) 272.
- 15 N.-K. Goh, *Dissertation*, Univ. Münster, 1974.
- 16 H. D. Lutz, B. Müller, Th. Schmidt und Th. Stingl, *Acta Crystallogr.*, **C46** (1990) 2003.
- 17 D. W. Scott und J. P. McCullough, *J. Mol. Spectrosc.*, **6** (1961) 372.
- 18 S. J. Rettig und J. Trotta, *Acta Crystallogr.*, **C43** (1987) 2260.