Rb₆In₂S₆ und Rb₄In₂S₅,

zwei neue Thioindate mit isolierten und verknüpften [In₂S₆]⁶⁻ Anionen

Rb₆In₂S₆ and Rb₄In₂S₅,

Two NEW Thioindates with Isolated and Connected [In₂S₆]⁶⁻ Anions Respectively

Hans-Jörg Deiseroth*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **35b**, 953–958 (1980); eingegangen am 18. März 1980

Crystal Structures, Indium Compounds, Rubidium Compounds, Ternary Sulfides, Thioindates

The hitherto unknown title compounds were prepared by a disproportionation reaction starting from elementary rubidium and indium monosulfide. Rb₄In₂S₅ crystallizes in the triclinic system (*P* $\bar{1}$) with the lattice constants $a = 931.7(2)$; $b = 1097.6(3)$; $c = 761.2(2)$ pm; $\alpha = 111.32^\circ(2)$; $\beta = 94.70^\circ(2)$; $\gamma = 103.70^\circ(2)$ ($Z = 2$) and Rb₆In₂S₆ in the monoclinic system (*C*2/m) with the lattice constants $a = 895.3(2)$; $b = 1356.9(2)$; $c = 791.8(2)$ pm; $\beta = 101.53^\circ(2)$ ($Z = 2$). The quasi molecular [In₂S₆]⁶⁻ group which is isoelectronic with the gas phase molecule In₂Cl₆ consists of two edge sharing InS₄ tetrahedra and is the basic unit of Rb₄In₂S₅ as well as of Rb₆In₂S₆. The formation process, structural relationships between the two compounds and their possible role in the phase diagram of the components Rb₂S and In₂S₃ are discussed.

1. Einleitung

Die bisher bekannten Thioindate der Alkalimetalle besitzen durchweg die Formel MInS₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) und sind sowohl im Rahmen von struktursystematischen Untersuchungen [1, 2] als auch im Zusammenhang mit Hochdruckumwandlungen [3] mehrfach untersucht worden.

Obwohl entsprechende Thioindate mit anderer denkbarer Zusammensetzung bisher nicht beschrieben wurden, erhielten wir bei Versuchen zur Darstellung reduzierter Indiumverbindungen unerwartet zwei neue Thioindate des Rubidiums: Rb₄In₂S₅ und Rb₆In₂S₆.

Ausgangspunkt für die Darstellung der genannten Rb-Thioindate waren Versuche, die Verbindung In₂S₂ durch Reaktion mit Rb zu reduzieren (Probe 1). Dabei sollten entweder bisher noch unbekannte Thioindate des einwertigen Indiums (z. B. RbInS) entstehen, oder aber das kovalent gebundene In-Paar (formal In₂⁴⁺) im In₂S₂ weiter reduziert werden, z. B. unter Bildung eines In₃⁵⁺-Clusters, wie er in den Verbindungen In₄Se₃ [4] und In₄Te₃ [5] beobachtet wird.

In einem weiteren Ansatz sollte anhand der Reaktion von Rb₂S mit In₂S₂ geklärt werden, inwieweit reduzierte ternäre Verbindungen dieser beiden Komponenten (z. B. Rb₂InS₂) mit kovalent gebundenen In-Paaren existieren (Probe 2).

Die erwarteten Reaktionen finden jedoch unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht statt, sondern es bilden sich durch Disproportionierung neben metallischem Indium in beiden Fällen die bisher unbekannten Thioindate Rb₆In₂S₆ und Rb₄In₂S₅ mit dreiwertigem Indium.

Über Reaktionsverlauf, Darstellung, Kristallstruktur sowie orientierende Versuche zur Stellung dieser Verbindungen im Phasendiagramm der Komponenten Rb₂S und In₂S₃ soll im folgenden berichtet werden.

2. Darstellung der Proben

Probe 1

Die Ausgangskomponenten Rb (Herstellung nach Hackspill [6] aus Rubidiumchlorid und Calcium) und InS (Herstellung direkt aus den Elementen in Quarzampullen bei 950 °C [7]) im Molverhältnis 1:1 werden zunächst getrennt in die beiden miteinander verbundenen Schenkel einer zuvor bei 1000 °C ausgeheizten H-förmigen Quarzampulle eingefüllt. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wird diese im Trockenschrank so lange auf 200 °C erhitzt (ca. 12 h), bis das Rb überdestilliert ist und vollständig mit dem InS reagiert hat. Diese schonende Reaktionsweise ist notwendig, da die direkte Reaktion durch Auftropfen des Rb auf InS unkontrolliert und sehr heftig verläuft. Aus dem roten In₂S₂ entsteht dabei ein feinteiliges, schwarzes, feuchtigkeitsempfindliches Primärprodukt, welches röntgenographisch neben dem Diagramm von unverändertem InS die Linien der Verbindung Rb₂S zeigt. Einige zusätzliche schwache Reflexe können nicht identifiziert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-J. Deiseroth.
0340-5087/80/0800-0953/\$ 01.00/0

Die thermische Analyse (DTA 500, Fa. Heraeus) eines kleinen Teils einer so vorbehandelten Probe zeigt einen deutlichen endothermen Effekt bei 156°C , der dem Schmelzen von In zugeordnet werden kann, welches offenbar bei der Reaktion von Rb mit InS in feinsten Verteilung entsteht und auf dem Röntgendiagramm nicht sichtbar ist.

Anschließendes Tempern der Probe bei 500°C führt zum Verschwinden der Rb_2S - und InS-Linien und liefert ein verwaschenes, sehr linienreiches Guinierdiagramm, welches sich durch keine der bisher bekannten in Frage kommenden Verbindungen indizieren läßt. Die Probe wird danach in einer evakuierten Quarzampulle bei 800°C aufgeschmolzen, mit einer Geschwindigkeit von $3^\circ/\text{h}$ auf 600°C abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Der erhaltene, größtenteils farblose Schmelzregulus sieht im Unterschied zu dem oben beschriebenen Primärprodukt heterogen aus und zeigt graue Einschlüsse, die röntgenographisch als In identifiziert werden können. Mikroskopisch lassen sich weiterhin kleine farblose Kristalle erkennen, welche unter trockenem Petroleum in Markröhrchen gefüllt werden. Wie die anschließend beschriebene Röntgenstrukturanalyse zeigt, handelt es sich dabei um Einkristalle der Verbindung $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$, deren berechnetes Guinierdiagramm auch mit den meisten Linien der bei 500°C getemperten Probe übereinstimmt.

Offenbar führt also die beschriebene Reaktion von Rb mit In_2S_2 nicht wie beabsichtigt zu einer reduzierten In-Verbindung, sondern es findet bereits während der Primärreaktion bei 200°C eine Spaltung der kovalenten In-In-Bindung in In_2S_2 statt. Dabei bildet sich neben elementarem Indium zunächst Rb_2S und danach bei Temperaturen von ca. 500°C durch Reaktion des Rb_2S mit dem überschüssigen InS unter erneuter Disproportionierung ein Thioindat des dreiwertigen Indiums.

Ein berechnetes Pulverdiagramm zeigt, daß nur ein Teil des Guinierdiagramms der langsam abgekühlten bzw. bei 500°C getemperten Probe 1 der Verbindung $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ zugeordnet werden kann. Daneben liegt, in geringerer Menge, noch eine weitere Verbindung vor. Diese wurde jedoch nur aus Proben mit anderer Zusammensetzung in einkristalliner Form erhalten. Sie hat, wie die nachstehend beschriebene Untersuchung zeigt, die Zusammensetzung $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$.

Probe 2

Dazu wird In_2S_2 mit Rb_2S (hergestellt in Analogie zum Cs_2S nach Sommer und Hoppe [8] im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Die DTA-Analysen dieses im Vergleich zu Probe 1 rubidium- und schwefelreicheren Ansatzes zeigen bis zum Beginn des Schmelzens bei etwa 600°C keine thermischen Effekte, die auf Verbindungsbildung hindeuten. Auf Röntgenaufnahmen solcher Proben, die für 24 h bei 500°C getempert werden, erkennt man jedoch, daß auch unter diesen Bedingungen bereits eine merkliche Umsetzung der Reaktionspartner Rb_2S

und InS unter Bildung von Indium und des bereits genannten $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ stattfindet. Nach Aufschmelzen der Probe bei 800°C und Abkühlen auf Raumtemperatur läßt sich das gebildete Indium auch thermanalytisch einwandfrei nachweisen. Kühlt man eine bei 800°C geschmolzene Probe mit einer Geschwindigkeit von $3^\circ/\text{h}$ auf 600°C ab, so erhält man einen grauen Schmelzregulus, der, wie erwartet, neben $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ das Röntgendiagramm von Indium zeigt. Im kalten Ende der Ampulle finden sich jedoch überraschend nadelförmige, an der Luft zerfließende Kristalle eines weiteren rubidium- und schwefelreicheren Thioindats, welches durch Röntgenstrukturanalyse als $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ identifiziert wird und dessen Bildung offenbar durch den höheren Rb- und S-Gehalt in Probe 2 begünstigt wird. Die Kristalle sehen unter dem Mikroskop farblos aus und tragen meist auf ihrer Spitze eine kleine Kugel von metallischem Indium. Letztere Beobachtung läßt Rückschlüsse zu auf die Bildungsweise der $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ -Kristalle, die über die Gasphase verlaufen muß. Denn das bei der beschriebenen Disproportionierung gebildete In, dessen Dampfdruck bei den angewandten Temperaturen verschwindend klein ist ($p < 0,001$ Torr), muß aus der Reaktionsmischung in das kältere Ampullenende transportiert worden sein. Als Transportmittel kommt nur das gasförmige Sulfid In_2S des einwertigen Indiums in Frage, welches nach massenspektrometrischen Untersuchungen bis zu einer Temperatur von 900°C die Hauptkomponente in der Gasphase über InS darstellt. Kondensation des gasförmigen In_2S führt aber unter den Versuchsbedingungen, wie eigene Untersuchungen zeigen, stets zu einer Disproportionierung unter Bildung von metallischem In und InS. Das so gebildete In wirkt dann als Lösungsmittel für das bei der Disproportionierung gebildete InS und reagiert mit dem in der Gasphase vorhandenen Rubidium unter erneuter Disproportionierung und Ausscheidung von $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ nach dem „VLS-Growth-Mechanismus“ (Vapor-Liquid-Solid Growth) [9]. Die Röntgenstrukturanalyse eines unter Schutzgas in ein Markröhrchen gefüllten Kristalls führt zu der bereits erwähnten Formel $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$. Ein Vergleich mit dem berechneten Guinierdiagramm zeigt eindeutig, daß die nadelförmigen Kristalle ausschließlich aus $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ bestehen.

Obwohl also einwertiges Indium mit großer Wahrscheinlichkeit an der beschriebenen Reaktion in der Gasphase beteiligt ist, gelingt es nicht, dieses unter den angewandten Bedingungen als ternäre oder binäre Feststoffverbindung zu stabilisieren. Ebenso gelingt es nicht, ternäre Verbindungen des gewünschten Typs darzustellen, sondern es findet stets eine Disproportionierung des kovalent gebundenen In-Paares im InS unter Bildung von metallischem Indium und In^{3+} statt. Untersuchungen zum Ablauf dieser „unerwünschten“ Disproportionierung, die in analoger Weise auch bei Transportreaktionen unter Beteiligung von gasförmigem Al_2O stattfindet [11], sind zur Zeit im Gange.

3. Strukturuntersuchung und Diskussion

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Einkristalle von Rb₄In₂S₅ und Rb₆In₂S₆ werden unter den in Tab. I zusammengefaßten Bedingungen röntgenographisch vermessen und ihre Gitterkonstanten aus den entsprechenden Pulverpräparaten mit Hilfe der modifizierten Guinier-Technik [10] durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen können mit

Tab. I. Daten der Röntgenuntersuchungen von Rb₄In₂S₅ und Rb₆In₂S₆ (Syntex Diffraktometer, Typ P21, MoK α , Raumtemperatur, ω -scan, $t(\text{Untergrund})/t(\text{Reflex}) = 0,5$, ω -scan-Geschwindigkeit variabel zwischen 1° und 29,3°/min, keine Absorptionskorrektur, Gitterkonstantenbestimmung mit Hilfe der modifizierten Guinier-Technik [10] durch Ausgleichsrechnung, Eichstandard Si.

	Rb ₄ In ₂ S ₅	Rb ₆ In ₂ S ₆
Zahl der vermessenen Reflexe	3362	663
2 θ max	55	35°
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2341	590
ω -scan-Breite	1,3°	2,5°
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,082	0,082
(nur $I > 2\sigma(I)$)		
$R' = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,138	0,087
(alle Reflexe)		
ρ_{ro} [gcm ⁻³]	3,50	3,27
z	2	2
a	931,7(2) pm	895,3(2) pm
b	1097,6(3) pm	1356,9(2) pm
c	761,2(2) pm	791,8(2) pm
α	111,32(2)	
β	94,70(2)	101,53(2)
γ	103,70(2)	

Hilfe des Programmsystems XTL (Fa. Syntex) auf der Basis direkter Methoden bestimmt werden. Gütefaktoren bzw. Atomparameter finden sich in Tab. I bzw. Tab. II. Tab. III zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände F_o/F_c -Tabellen können vom Verfasser angefordert werden.

Wie Abb. 1b zeigt, ist die monokline Struktur der Verbindung Rb₆In₂S₆ durch das Vorliegen isolierter [In₂S₆]⁶⁻-Gruppen aus jeweils zwei kantenverknüpften InS₄-Tetraedern gekennzeichnet. Dieses Strukturelement findet sich auch im triklinen Rb₄In₂S₅ (Abb. 1a), jedoch sind hier die [In₂S₆]⁶⁻-Gruppen über je zwei inversionssymmetrisch lie-

Abb. 1a. Projektion der Atomanordnung in Rb₄In₂S₅ auf die bc -Ebene.

Tab. II. Lageparameter und Temperaturfaktoren für Rb₄In₂S₅ (2a) und Rb₆In₂S₆ (2b); B_{ij} [Å²] definiert für $\exp [-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; Rb₄In₂S₅: Raumgruppe P1, Rb₆In₂S₆: Raumgruppe C2/m; Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der letzten Stelle an; Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergibt für alle Atome im Rahmen der Standardabweichung den Wert 1.

Tab. IIa

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In 1	0,0000(2)	0,3404(2)	0,3722(2)	1,89(7)	0,96(7)	1,87(8)	0,73(5)	-0,19(6)	0,22(5)
In 2	0,5914(2)	0,1698(2)	0,0466(3)	1,72(7)	0,97(7)	2,23(8)	0,69(5)	-0,15(6)	0,45(6)
Rb 1	0,2126(3)	0,9153(3)	0,4183(3)	2,8(1)	2,6(1)	2,3(1)	1,22(9)	-0,10(9)	0,91(9)
Rb 2	0,8138(3)	0,5457(2)	0,0845(4)	3,0(1)	1,8(1)	3,2(1)	0,90(9)	0,06(9)	0,81(9)
Rb 3	0,8213(3)	0,9094(3)	0,0270(5)	2,5(1)	1,8(1)	5,5(2)	0,86(9)	0,6(1)	0,9(1)
Rb 4	0,5300(3)	0,6603(3)	0,4328(5)	2,8(1)	3,2(1)	6,2(2)	0,7(1)	0,5(1)	-1,1(1)
S 1	0,1597(7)	0,5655(6)	0,3986(9)	2,3(3)	1,2(2)	3,0(3)	0,5(2)	0,8(2)	0,3(2)
S 2	0,8656(6)	0,2305(6)	0,0346(9)	1,7(3)	1,4(2)	2,0(3)	0,5(2)	-0,4(2)	0,1(2)
S 3	0,5207(7)	0,0423(6)	0,2540(9)	2,7(3)	1,4(3)	1,7(3)	0,5(2)	-0,3(2)	0,5(2)
S 4	0,4768(7)	0,3461(6)	0,0710(9)	2,2(3)	0,9(3)	4,8(4)	1,1(2)	-0,1(3)	1,0(3)
S 5	0,1067(7)	0,1833(6)	0,4457(9)	1,9(3)	1,2(3)	3,3(4)	1,2(2)	-0,0(2)	1,2(2)

Tab. IIb

	Punktlage	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In	4(i)	0,3252(3)	0	0,8519(4)	0,3(1)	3,1(2)	2,9(2)	0	—0,8(1)	0
Rb1	4(h)	0	0,6789(3)	0,5	1,6(2)	3,6(3)	3,3(3)	0	—0,6(2)	0
Rb2	4(i)	0,8874(5)	0	0,6465(6)	1,2(3)	6,8(4)	3,7(2)	0	0,0(2)	0
Rb3	4(g)	0	0,7482(3)	0	2,1(3)	4,4(3)	3,6(2)	0	—0,3(2)	0
S1	4(i)	0,601(1)	0	0,822(1)	0,8(6)	4,4(8)	1,8(5)	0	—0,2(4)	0
S2	8(j)	0,301(1)	0,353(1)	0,273(1)	1,2(4)	3,0(5)	3,7(5)	0,5(4)	—1,1(3)	—0,2(4)

Tab. III. Interatomare Abstände [pm] bis 400 pm für $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ (3a) und $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ (3b).

(3a)	In 1–In 1	333,7(2)		In 2–Rb 3	393,3(3)		Rb 3–S 2	343,3(7)
	In 2–In 2	349,3(2)		In 2–Rb 3	369,0(3)		Rb 3–S 2	360,0(7)
	In 1–In 2	398,7(2)					Rb 3–S 3	372,8(7)
				Rb 1–S 1	370,3(7)		Rb 3–S 3	394,6(7)
	In 1–S 1	249,4(7)		Rb 1–S 2	316,6(7)		Rb 3–S 4	325,9(8)
	In 1–S 1	248,7(7)		Rb 1–S 3	342,3(7)		Rb 3–S 5	376,5(8)
	In 1–S 2	247,8(6)		Rb 1–S 3	319,9(7)		Rb 3–S 5	353,6(8)
	In 1–S 5	239,1(7)		Rb 1–S 5	326,5(8)			
				Rb 1–S 5	330,4(7)		Rb 4–S 1	332,3(7)
	In 2–S 2	250,2(6)					Rb 4–S 3	344,2(7)
	In 2–S 3	249,6(7)		Rb 2–S 1	377,2(7)		Rb 4–S 4	343,8(9)
	In 2–S 3	252,1(7)		Rb 2–S 1	347,9(7)		Rb 4–S 4	380,6(9)
	In 2–S 4	238,5(8)		Rb 2–S 2	349,9(7)		Rb 4–S 4	381,0(9)
				Rb 2–S 2	379,2(7)		Rb 4–S 5	329,8(8)
	In 1–Rb 2	393,7(3)		Rb 2–S 4	335,0(8)			
	In 1–Rb 1	396,9(3)		Rb 2–S 4	349,3(8)			
				Rb 2–S 5	360,6(8)			
(3b)	In–In	351,5(4)		Rb 1–S 1	350,9(8)	(2×)	Rb 3–S 1	382,9(7) (2×)
				Rb 1–S 2	326,5(9)	(2×)	Rb 3–S 2	337,6(9) (2×)
	In–S 1	253,3(9)	(2×)	Rb 1–S 2	355,2(8)	(2×)	Rb 3–S 2	339,0(9) (2×)
	In–S 2	241,2(9)	(2×)					
				Rb 2–S 1	314,6(9)			
	In–Rb 2	393,2(5)		Rb 2–S 2	338,6(9)	(2×)		
	In–Rb 3	379,9(5)	(2×)	Rb 2–S 2	352,4(9)	(2×)

Abb. 1b. Projektion der Atomanordnung in $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ längs [001].

gende endständige S-Atome zu einer eindimensional unendlichen Kette $\frac{1}{2}[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$ verknüpft. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen Rb^+ -Ionen sind, strukturell deutlich separiert, außerhalb des kovalenten anionischen In/S-Gerüsts angeordnet.

In beiden Verbindungen erkennt man je zwei unterschiedliche Gruppen von Rb-Atomen, die sich auch in ihren thermischen Parametern unterscheiden. Beim $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ ist dies offenbar darauf zurückzuführen, daß die $\frac{1}{2}[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Ketten in Schichten angeordnet sind, deren Spuren parallel [011] verlaufen. Während nun Rb1 und Rb2 Positionen zwischen diesen Schichten besetzen, liegen Rb3 und Rb4 innerhalb der Schichtebenen. Im Falle des $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ liegen die In_2S_6 -Gruppen in Schichten, deren Spuren parallel [100] verlaufen. Die Atome des Typs Rb1 und Rb3 besetzen Lagen zwischen den Schichten, während Rb2 innerhalb der Schichten liegt.

Obwohl Bindungsabstände und -winkel (Tab. III und Abb. 2) der In_2S_6 -Baugruppen in beiden Verbindungen erwartungsgemäß in vergleichbaren Größenordnungen liegen, lassen sich im Detail Unterschiede erkennen, die mit den durch die

Stöchiometrie bedingten verschiedenen Verknüpfungsprinzipien der Atome zusammenhängen.

Während im $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ nur eine Sorte $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Gruppen vorliegt (Abb. 2b), findet man im $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ zwei kristallographisch nicht äquivalente In_2S_6 -

Abb. 2. Die Geometrie der $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Gruppen in $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ (2a) und $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ (2b).

Einheiten (Abb. 2a), die innerhalb der $\frac{1}{\infty}[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Kette alternierend angeordnet sind. Sie unterscheiden sich sowohl durch entsprechende Bindungswinkel als auch durch die verschiedenen In-In-Abstände (333 bzw. 349 pm) innerhalb der In_2S_6 -Gruppen. Der entsprechende In-In-Abstand im $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ beträgt dagegen 352 pm.

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß in allen In_2S_6 -Baugruppen der Tetraederwinkel am In zu den verbrückenden S-Atomen hin gegenüber dem idealen Tetraederwinkel ($109,17^\circ$) drastisch verkleinert ist ($92,09^\circ$ im $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$; $96,87^\circ$ bzw. $91,75^\circ$ im $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$). Gleichzeitig sind die entsprechenden Abstände zu den verbrückenden S-Atomen hin deutlich größer ($\bar{d} \approx 253$ pm im $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ bzw. $\bar{d} \approx 250$ pm im $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$) als die zu den endständigen S-Atomen hin.

Konsequenterweise treten im $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ auch zwei funktional unterschiedliche endständige S-Atome auf, nämlich solche mit und solche ohne eine verbrückende Funktion zur benachbarten In_2S_6 -Gruppe ($\bar{d}_{\text{In-S}} \approx 249$ pm bzw. $\bar{d} \approx 239$ pm). Nur letztere sind direkt vergleichbar mit den endständigen S-Atomen in den isolierten In_2S_6 -Gruppen im $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ ($\bar{d} \approx 241$ pm).

Generell entsprechen die In_2S_6 -Baugruppen in ihrer Geometrie den $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{6-}$, $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$, $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ und $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Gruppen in analogen Verbindungen [12, 13, 16]. Die dreidimensionale Verknüpfung dieser Einheiten mit den entsprechenden Kationen ist dagegen unterschiedlich. Das gleiche gilt für die

allerdings ungeladene isoelektronische Atomgruppierung In_2Cl_6 bzw. verwandte Molekülverbindungen [14]. Das In_2Cl_6 -Molekül ist jedoch nur in der Gasphase, nicht aber im festen Zustand stabil. Vielmehr liegen im festen InCl_3 verzerrte InCl_6 -Oktaeder vor. Warum sich geladene $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Gruppen dagegen auch im festen Zustand stabilisieren lassen, ist unbekannt. Ihr hoher Coulomb-Beitrag zur Gitterenergie kommt als mögliche Ursache in Frage.

Die zwischen dem aus In und S gebildeten Bindungsgerüst befindlichen Rb^+ -Ionen besitzen bezüglich der sie umgebenden S-Atome keine regulären Koordinationspolyeder. Berücksichtigt man Abstände bis max. 400 pm, so ergeben sich Koordinationszahlen von Rb bzgl. S zwischen 5 und 7. Die mittleren Abstände der einzelnen Koordinationspolyeder sind durchweg etwas größer als es dem für $\text{KZ} = 6$ zu erwartenden Abstand $d(\text{Rb}^+-\text{S}^{2-}) = 331$ pm entspricht.

Im Unterschied zum $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ sind formelanaloge Verbindungen zum $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ bisher nicht bekannt, während die Struktur der für einen Vergleich sehr interessanten Normaldruckmodifikation von RbInS_2 noch nicht untersucht wurde [1]. Es dürfte sich jedoch dabei um eine Variante des KFeS_2 -Typs [15] mit eindimensional unendlich kantenverknüpften InS_4 -Tetraedern handeln.

Somit stellen also die drei Thioindate RbInS_2 , $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ und $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ in bezug auf das Anionengitter formal gesehen drei strukturelle Varianten

Abb. 3. Schematische Darstellung der Anordnung bzw. Verknüpfung der In_2S_6 -Gruppen in $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$, $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ und RbInS_2 .

der Verknüpfung von $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Gruppen dar: $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ besitzt isolierte $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten, im $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ sind diese eindimensional unendlich über gemeinsame Ecken verknüpft: $\frac{1}{2}[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$, und im RbInS_2 schließlich liegt wahrscheinlich eine eindimensional unendliche Verknüpfung über gemeinsame Kanten vor: $[\text{In}_2\text{S}_4]^{4-} \triangleq [\text{In}_2\text{S}_2]^{2-}$. Abb. 3 gibt diese Verhältnisse schematisch wieder.

4. Bemerkungen zur thermodynamischen Stabilität von $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ und $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$

Obwohl die hier untersuchten Verbindungen des dreiwertigen Indiums zunächst unerwartet aufgrund einer Disproportionierung aus In_2S_3 mit kovalent gebundenen In-In-Paaren erhalten wurden, kann aufgrund der Resultate der Röntgenstrukturanalysen und des Reaktionsverlaufes als sicher angenommen werden, daß beide ebenso wie RbInS_2 als thermodynamisch stabile Verbindungen im binären Phasendiagramm der Komponenten Rb_2S und In_2S_3 existieren. Nach orientierenden Versuchen mit entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen dieser beiden Verbindungen sind aber weder $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ noch $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$, die sich aus Rb_2S und In_2S_3 bereits im festen Zustand beim Tempern (500°C , 24 h) bilden, kongruent schmelzbar. Man beobachtet auf den sehr linienreichen Guinierdiagrammen langsam abgekühlter, zuvor geschmolzener Proben stets beide Verbindungen nebeneinander. Auch die vorläufigen DTA-Untersuchungen sprechen für das Vorliegen inkongruent im Temperaturbereich $700\text{--}800^\circ\text{C}$ schmelzender Stoffe.

Herrn F. Kögel danke ich für die Probenpräparation.

- [1] H. Schubert u. R. Hoppe, Z. Naturforsch. **25b**, 886 (1970).
- [2] R. Hoppe, W. Lidecke u. F. C. Frorath, Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 4 (1961).
- [3] K. J. Range u. G. Mahlberg, Z. Naturforsch. **30b**, 81 (1974).
- [4] J. C. Hogg, H. H. Sutherland u. D. J. Williams, Acta Crystallogr. **B 29**, 1590 (1973).
- [5] J. C. Hogg, H. H. Sutherland u. D. J. Williams, Chem. Commun. **1971**, 1568.
- [6] L. Hackspill, Helv. Chim. Acta **11**, 1008 (1928).
- [7] W. Klemm u. H. U. v. Vogel, Z. Anorg. Allg. Chem. **219**, 45 (1934).
- [8] H. Sommer u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 118 (1977).
- [9] R. S. Wagner u. W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- [10] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 18 (1970).
- [11] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, S. 79, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [12] H. Rieck u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 151 (1974).
- [13] P. Müller u. W. Bronger, Z. Naturforsch. **34b**, 1264 (1979).
- [14] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, S. 356, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [15] W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. **359**, 225 (1968).
- [16] B. Krebs, S. Pohl u. W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 241 (1972).