

Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Thallium(I)-Zinn(II)-ortho-Thiophosphates $TlSnPS_4$

Robert Becker und Wolfgang Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal *

Brigitte Eisenmann

Abteilung II für Anorganische Chemie

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt **

Z. Naturforsch. **42a**, 1309–1312 (1987) received September 15, 1987

Crystal Structure and Vibrational Spectrum of $TlSnPS_4$

$TlSnPS_4$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$ with the lattice constants $a = 1175.8$ (5) pm, $b = 890.1$ (4) pm, $c = 663.3$ (4) pm. In the structure are slightly distorted discrete PS_4^{3-} anions.

The far infrared, infrared and Raman spectrum is assigned on the basis of PS_4^{3-} units with C_{3v} symmetry. According to the DTA data the melting point for $TlSnPS_4$ is $575 \pm 5^\circ\text{C}$. The title compound is not moisture sensitive and semi-conducting.

Key words: ortho-Thiophosphate, $TlSnPS_4$, Crystal Structure, Vibration Spectrum.

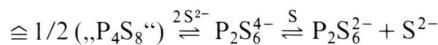
Einleitung

Hochtemperaturreaktionen von Metall-Phosphor-Schwefel-Systemen oder von Metallsulfiden mit Phosphorsulfiden (P_4S_7 , P_4S_{10}) führen in Abhängigkeit von Stöchiometrie, Reaktionsbedingungen und bevorzugter Wertigkeit der Metallkationen zu den verschiedenen binären Thiophosphaten(V) und (IV):

ortho-Thiophosphate (PS_4^{3-}),
pyro-Thiophosphate ($P_2S_7^{4-}$),
meta-Thiophosphate ($P_2S_6^{2-}$) und/oder
Thiohypodiphosphate ($P_2S_6^{4-}$) [1–5].

Diese unterschiedlichen Thiophosphatanionen sind durch Lewis-Säure-Base- und Redox-Gleichgewichtsreaktionen synergetisch miteinander verbunden [6, 7]:

$1/4(P_4S_7 + P_4S_9)$

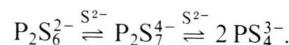


* Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

** Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt, FRG.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

und



Während Metall-Phosphor-Schwefel-Systeme mit einwertigen Kationen, im wesentlichen stöchiometriegesteuert, alle oben genannten Thiophosphatverbindungen bilden können, ergeben solche mit zwei- und vierwertigen Kationen fast ausschließlich Thiohypodiphosphate, und die mit dreiwertigen Kationen ortho-Thiophosphate. Aufschlußreich für das Verständnis der kationenwertigkeitsgesteuerten Thiophosphatspeciesbildung sind zum einen binäre Metall-Phosphor-Schwefel-Systeme, in denen das Metallkation in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auftreten kann (Bildung gemischt-valenter Verbindungen) und zum anderen ternäre Systeme, in denen unterschiedliche Kationen mit verschiedener Wertigkeit vorhanden sind. Im letzten Fall sind Entmischung bzw. eutektische Systeme, Mischkristallbildung und das Auftreten neuer Verbindungen möglich.

Für das $Tl-Sn-P-S$ -System gelang es, das kristalline ortho-Thiophosphat $TlSnPS_4$ zu erhalten, und damit den Thiophosphatspecies durch das Tl^+ und Sn^{2+} quasi ein dreiwertiges Metallkation anzubieten. Nach unserem derzeitigen Wissensstand verhalten sich Cs^+ , Rb^+ , K^+ und Ag^+ ähnlich wie Tl^+ , nicht jedoch Cu^+ , und Pb^{2+} und Eu^{2+} ähnlich wie

0932-0784 / 87 / 1100-1309 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Sn^{2+} , nicht jedoch die 3d-Übergangsmetallketionen.

Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung der Titelverbindung erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen käuflichen Elemente in evakuierten Quarzampullen durch langsames Aufheizen auf 800°C , Belassen des schmelzflüssigen Reaktionsgemisches bei dieser Temperatur (10 h) und anschließendes langsames Abkühlenlassen. Die Umsetzung ist praktisch vollständig. Das Reaktionsprodukt ist homogen, grobkristallin und extrem brüchig (lässt sich durch Schütteln der Ampulle pulverisieren). Beim Gasphasentransport des TiSnPS_4 ($\text{Fp}: 575 \pm 5^\circ\text{C}$) im Temperaturgefälle von $550 \rightarrow 350^\circ\text{C}$ bildeten sich orangefarbene prismatische Kristalle, deren Raman-Spektrum identisch mit dem des Reaktionsproduktes ist. Die Titelverbindung ist hydrolyseunemp-

findlich und kann an Luft gehandhabt werden (kein H_2S -Geruch).

Strukturbestimmung

Oszillations- und Weißbergaufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) eines orangefarbenen, nadelförmigen Einkristalles zeigten orthorhombische Symmetrie. Mit den beobachteten Auslösungsbedingungen: Reflexe $0 k l$ nur vorhanden für $k+l=2n$ und Reflexe $h 0 l$ nur vorhanden für $h=2n$ waren die Raumgruppen $\text{Pna}2_1$ und Pnam ($=\text{Pnma}$) in Einklang. Die Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Zur Bestimmung der Atomanlagen wurden in einem Quadranten der Ewaldkugel im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\beta \leq 50^\circ$ die Intensitäten von 1165 Reflexen vermessen. Nach näherungsweiser Korrektur der Absorption nach der Kristallgestalt und den weiteren winkelabhängigen Korrekturen sowie Mittelung über symmetriäquivalente Reflexe verblieben 666 Meßwerte, von denen $650 F^2 \geq 2.5 \sigma(F^2)$ -Werte zu Verfeinerung herangezogen wurden. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit Hilfe direkter Phasenbestimmungsmethoden [8] und nachfolgender Fourier- und Differenzfouriersynthesen [9]. Die Parameter aller Atome einschließlich anisotrop aufgespaltener Temperaturfaktoren für die Ti - und Sn -Lagen wurden über Least-Squares-Zyklen verfeinert.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Wichtige Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 2.

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindung TiSnPS_4 (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm^2).

Kristallsystem, Raumgruppe:	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33)
Gitterkonstanten:	$a = 1175,8(5)$ pm
	$b = 890,1(4)$ pm
	$c = 663,3(4)$ pm
Volumen der EZ:	$V = 694,20 \times 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	$n = 4$
Absorptionskoeffizient ($\text{MoK}\alpha$) (cm^{-1}):	$\mu = 279,07$
Dichte röntgenogr. ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$):	$\varrho_x = 4,61$
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: International Tables	

Atomparameter (alle Atome besetzen die Punktlage 4a):

	x	y	z	U_{eq}^+ bzw. U_{iso}^+
$\text{Ti}(1)$	0,0999(2)	0,3667(3)	0,0	249 ⁺
$\text{Sn}(1)$	0,1331(3)	0,8888(4)	0,9693(7)	145 ⁺
$\text{P}(1)$	0,8400(9)	0,8753(12)	0,0198(24)	47
$\text{S}(1)$	0,4537(9)	0,8022(13)	0,0076(25)	103
$\text{S}(2)$	0,2610(16)	0,1308(18)	0,2662(26)	176
$\text{S}(3)$	0,9288(10)	0,0743(13)	0,043(21)	89
$\text{S}(4)$	0,2607(15)	0,1504(16)	0,7627(24)	124

R -Wert: 0,094

Zahl der als beobachtet eingestuften symmetrieeinabhängigen Reflexe mit $F^2 \geq 2,5(F^2)$: 650

Zahl der verfeinerten Parameter: 38

Zahl der gemessenen Reflexe $5^\circ \leq 2\beta \leq 50^\circ$: 1165

Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \beta / \lambda^2).$$

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \left(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j) \right).$$

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im TiSnPS_4 . Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände $\text{Ti}-\text{S}$ 1,8 pm, $\text{Sn}-\text{S}$ 1,7 pm, $\text{P}-\text{S}$ 1,6 pm und für die Winkelangaben 0,4 $^\circ$.

$\text{Ti} - \text{S}4$	312,4	$\text{Sn} - \text{S}1$	272,1
– S2	325,6	– S3	293,7
– S3	330,3	– S4	294,0
– S2	333,4	– S3	295,6
– S1	337,5	– S4	309,0
– S1	341,2	– S4	313,9
– S1	347,4	– S2	328,3
– S4	347,9		
$\text{P}1 - \text{S}4$	201,2	$\text{S}4 - \text{P} - \text{S}2$	108,2
– S2	206,0	$\text{S}4 - \text{P} - \text{S}3$	109,6
– S3	206,2	$\text{S}4 - \text{P} - \text{S}1$	108,9
– S1	207,1	$\text{S}2 - \text{P} - \text{S}3$	112,1
		$\text{S}2 - \text{P} - \text{S}1$	108,7
		$\text{S}3 - \text{P} - \text{S}1$	109,3

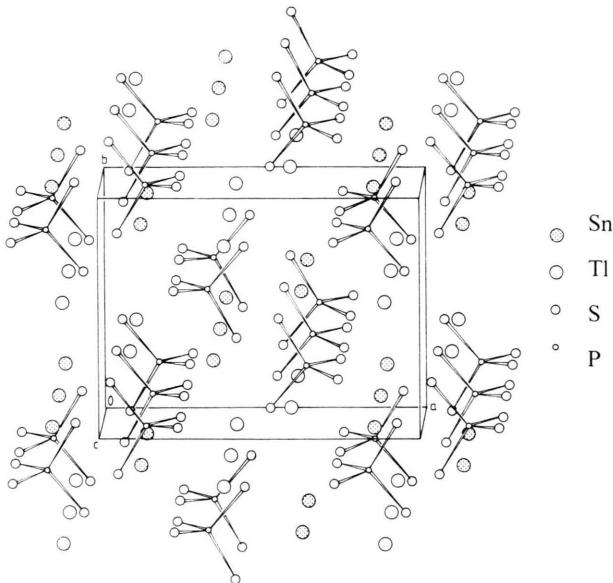


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der TlSnPS_4 -Elementarzelle.

Strukturbeschreibung

In der Struktur der Titelverbindung liegen isolierte, verzerrt-tetraedrische PS_4^{3-} -Anionen vor (Abbildung 1). Die Bindungswinkel schwanken mit 108 bis 112° um den Tetraederwinkel, die P–S-Abstände betragen 201,2 bis 207,1 pm. Der Mittelwert von 205,1 pm ist damit gegenüber der Summe der Ein-fachbindungsradien nach Pauling [10] von 214 pm selbst bei Korrektur bezüglich der Elektronegativitätsdifferenz ($\cong 211,6$ pm) verkürzt. Er entspricht jedoch den mittleren Bindungsabständen von 205,5 pm bzw. 204,2 pm, die z.B. in den PS_4^{3-} -Anionen des K_3PS_4 [11] bzw. $\text{K}_3\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12] gefunden wurden. Die Verkürzung deutet auf einen Doppelbindungsanteil, der sich nach der von [10] gegebenen Gleichung im Falle des TlSnPS_4 zu 1,25 errechnet.

Die Tl^+ -Ionen sind von 8 Schwefelnachbarn in Abständen von 312,4 bis 347,9 pm umgeben, die ein verzerrtes, quadratisches Antiprisma aufspannen. Sechs Schwefelatome in Abständen von 272,1 bis 313,9 pm koordinieren die Sn^{2+} -Teilchen in Form eines verzerrten Oktaeders, ein weiterer S-Nachbar sitzt im Abstand von 328,3 pm über einer der Dreiecksflächen. Im Vergleich dazu betragen die Summen der Ionenradien nach Shannon und Prewitt [13] für $\text{Tl}^+ - \text{S}^{2-}$: 214 pm und für $\text{Sn}^{2+} - \text{S}^{2-}$: 275 pm.

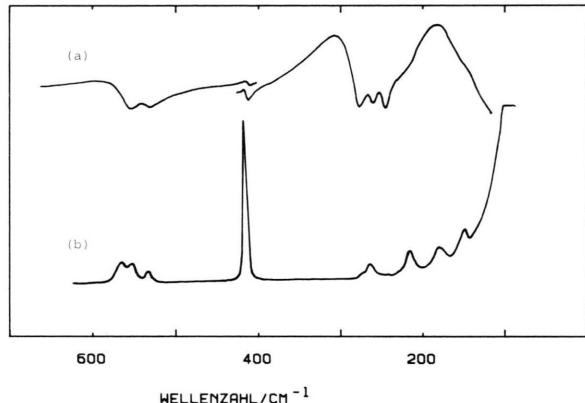


Abb. 2. FIR/IR-Raumtemperaturspektrum (a) und Tieftemperatur-Raman-Aufnahme (b) des TlSnPS_4 .

Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen TlSnPS_4 mit Intensitätsangaben und Zuordnung.

PS_4^{3-} [17]	Zuordnung T_d	Zuordnung C_{3v}	TlSnPS_4 Raman (-196 °C)	FIR/IR (20 °C)
215	$\nu_2(\text{E})$	— Gitterschwg. E_g	154 w 185 w	
270	$\nu_4(\text{F}_2)$	A_1 Komb.? E	220 m $\{ 269 \text{ w}$ 279 vw, sh $276 \text{ s} \}$	218 w, sh 246 s
416	$\nu_1(\text{A}_1)$	— A_1	419 vs	416 w
548	$\nu_3(\text{F}_2)$	A_1 E	536 w $\{ 556 \text{ m}$ $567 \text{ m} \}$	534 w 557 w

(s=strong, m=medium, w=weak, v=very, sh=shoulder).

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum (Abb. 2) wurde mit einem Coderg PH1-Raman-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, 647,1 nm) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden anderweitig beschrieben [14, 15]. Das FIR/IR-Spektrum von TlSnPS_4 -Polyethylen-(KBr)-Preßlingen (Abb. 2) wurde mit einem Bruker-Spektrographen (Typ IFS 113 FT) registriert. Die DTA-Messungen wurden mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit ± 5 °C bei 1000 °C) durchgeführt [16].

Tabelle 3 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des TiSnPS_4 mit ihren Intensitäten und der Zuordnung in Anlehnung an die Werte des „freien“ PS_4^{3-} -Ions [17]. Die DTA-Aufnahme ergibt nur einen Peak, der dem Schmelzpunkt der Titelverbindung bei $575 \pm 5^\circ\text{C}$ zugeschrieben wird.

Diskussion

Abweichend von den bislang untersuchten ortho-Thiophosphaten mit ein- und dreiwertigen Metallkationen zeigt TiSnPS_4 eine Verzerrung der schwingungsspektroskopisch relevanten PS_4^{3-} -Gruppierung dahingehend, daß eine P–S-Bindung mit 201,2 pm stark verkürzt ist. Die anderen P–S-Bindungen sind im Vergleich zu einer P–S-Einfachbindung [12] geringfügig verkürzt. Die Ursache der differierenden P–S-Abstände liegt offensichtlich in der unterschiedlichen Bindungsstärke der ladungsausgleichenden Gegenionen. Die S–P–S-Winkel weichen nur geringfügig von der idealen Tetraedersymmetrie ab, so daß für die Interpretation des Schwingungsspektrums des PS_4^{3-} -Anions der Titelverbindung eine angenäherte C_{3v} -Symmetrie herangezogen wird. Eine Schwingungsanalyse für eine solche PS_4^{3-} -Baueinheit ergibt [18, 19]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{3v}) = 3\text{A}_1 + 3\text{E},$$

wobei alle Species sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind. $2\text{A}_1 + 1\text{E}$ entstammen Valenz- und $1\text{A}_1 + 2\text{E}$ Deformationsschwingungen.

Die Zuordnung der TiSnPS_4 -Schwingungsfrequenzen (Tab. 3) läßt sich ausgehend von den Frequenzwerten des „freien“ PS_4^{3-} -Anions (wäbrige Lösung) [17] vornehmen. Die geringen Unterschiede der Bandenlagen zwischen Raman- und FIR/IR-Spektrum sind durch die unterschiedlichen Aufnahmetemperaturen bedingt. Neben der Symmetrierniedrigung des PS_4^{3-} von T_d nach angenähert C_{3v} im Kristall kommt es zusätzlich zu einer Aufhebung der Entartung der E-Moden, so daß eine niedrigere PS_4^{3-} -Symmetrie vorhanden ist, die jedoch vom Splittingmuster im einzelnen nicht festgelegt werden kann, d. h. mehrdeutig ist. Die Zuordnung der Frequenzwerte wurde deshalb nach C_{3v} vorgenommen, Einzelheiten sind Tab. 3 zu entnehmen.

Anmerkungen

Diese Arbeit wurde in Teilen von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Contract No. ST2J-00117-2D) unterstützt. Herrn D. Grünewald sei für die sorgfältige Registrierung des Raman-Spektrums, Frau V. Klink für ihre Mithilfe bei den kristallographischen Rechnungen und der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack, für die Spende von hochreinem roten Phosphor gedankt.

- [1] E. Glatzel, Z. anorg. Chem. 4, 186 (1893).
- [2] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, Intercalation Chemistry, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267 bis 283 und die hier zitierte Literatur.
- [3] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38b**, 1575 (1983).
- [4] R. Becker u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **39a**, 1120 (1984).
- [5] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **520**, 51 (1985).
- [6] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Parense, Z. Naturforsch. **40a**, 709 (1985).
- [7] W. Brockner u. R. Becker, Z. Naturforsch. **42a**, 511 (1987).
- [8] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declerq u. M. M. Woolfson, University of York, York, England, 1978.
Multan 78, a system of computer programs, in Kombination mit XMY 84; T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **A 39**, 193 (1983).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELLX-76. Programs for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976, unveröffentlicht.
- [10] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213.
- [11] H. Schäfer, G. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. **20b**, 811 (1965).
- [12] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **34b**, 1337 (1979).
- [13] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B 25**, 925 (1969); Acta Crystallogr. **B 26**, 1046 (1970).
- [14] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 31 (1972).
- [15] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28 A**, 1519 (1972).
- [16] R. Becker, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 1982.
- [17] A. Müller, N. Mohan, P. Cristophliemk, I. Tossidis u. M. Dräger, Spectrochim. Acta **29 A**, 1345 (1973).
- [18] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- [19] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York 1982.