

Kalium-Thio/Oxo-Vanadate(V) $K_3[VS_xO_{4-x}]$ ($x = 1 - 4$) und $Na_3[VSO_3]$: Synthese, Strukturchemie, Eigenschaften

Potassium Thio/oxo-vanadates(V) $K_3[VS_xO_{4-x}]$ ($x = 1 - 4$) and $Na_3[VSO_3]$: Synthesis, Structural Chemistry, Properties

Simone Schnabel und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2008**, 63b, 819 – 833; received March 27, 2008

The mixed potassium thio/oxo-orthovanadates(V) of the series $K_3[VS_xO_{4-x}]$ ($x = 1, 2, 2.6, 3.4 - 4$) and the sodium compound $Na_3[VSO_3]$ have been prepared in evacuated silica ampoules at reaction temperatures of 450 to 600 °C starting from stoichiometric amounts of an alkali oxovanadate, the alkali sulfide and (where necessary) elemental vanadium and sulfur. The crystal structures (determined on the basis of X-ray single-crystal data) of the yellow compounds $Na_3[VSO_3]$ (space group $R\bar{3}c$, $a = 863.3(3)$, $c = 1234.7(3)$ pm, $Z = 6$, $R1 = 0.0170$) and $K_3[VSO_3]$ (space group $P\bar{2}_1/m$, $a = 659.0(3)$, $b = 589.5(3)$, $c = 879.3(3)$ pm, $\beta = 102.12(3)$ °, $Z = 2$, $R1 = 0.0907$) both contain isolated monothio-vanadate ions $[VSO_3]^{3-}$. The orange crystals of $K_3[VS_2O_2]$ (space group $P\bar{2}_1/m$, $a = 1056(2)$, $b = 732.2(10)$, $c = 1167(2)$ pm, $\beta = 121.86(11)$ °, $Z = 4$, $R1 = 0.0977$) as well as the red phase $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ (space group $P\bar{2}_1/c$, $a = 1009.1(6)$, $b = 681.2(4)$, $c = 1190.1(8)$ pm, $\beta = 93.55(1)$ °, $Z = 4$, $R1 = 0.0929$) also crystallize with new, singular, monoclinic structure types, which are nevertheless structurally related, as indicated by the similar lattice parameters. Starting from $K_3[VS_4]$, a phase width up to the composition $K_3[VS_{3.4}O_{0.6}]$ (space group $Pnma$, $a = 909.5(3)$, $b = 1035.6(5)$, $c = 895.6(6)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0948$) is observed in addition. Structure and bonding in this new series of potassium compounds are discussed and compared with those in the respective sodium phases, including aspects like anion geometry and dynamics (as observed by Raman spectroscopy), packing in the crystals, UV/Vis spectroscopy and FP-LAPW band structure calculations.

Key words: Thioxovanadates, Crystal Structure, Raman Spectroscopy, Band Structure Calculation

Einleitung

Obwohl die Synthese der gemischten Thioxovanadat(V)-Ionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ in Lösung aus über 110 Jahre zurückliegenden Arbeiten von Krüss, Ohnmais [1, 2] und Locke [3] bekannt war, und deren intensive Farben in den 1970er Jahren Anlass zu umfangreichen UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen gaben [4], konnten erst kürzlich die ersten kristallinen Salze dieser gemischten Anionen charakterisiert werden. Die über Schmelzreaktionen kristallin zugänglichen Natriumsalze wurden – mit der Ausnahme von $Na_3[VSO_3]$ – strukturell, schwingungsspektroskopisch und bezüglich ihrer Farbigkeiten und elektronischen Strukturen untersucht [5]. Während Versuche zur Darstellung entsprechender Lithium-Salze auf verschiedenen synthetischen Wegen lediglich zu einer Reihe neuer Lithiumoxovanadat-Hydrate

führten [6], konnten nunmehr auch die in der Reihe der Natrium-Verbindungen bislang fehlende Monothioverbindung sowie die gesamte Reihe der Kalium-Thioxovanadate ebenfalls über Schmelzreaktionen dargestellt und, trotz z. T. problematischer Kristallqualität, vollständig strukturell und Raman- sowie UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert werden [7]. Wie schon im Fall der Na-Salze kristallisieren auch die K-Verbindungen unterschiedlicher x in $K_3[VS_xO_{4-x}]$ in einem jeweils eigenen, neuen Strukturtyp. Zusätzlich werden bei hohen Schwefelgehalten Phasenbreiten durch Mischkristallbildung zwischen unterschiedlich substituierten Vanadaten beobachtet. Mit diesen Ergebnissen sind nun der vollständige Vergleich und die Diskussion der Strukturchemie, der Anionen-Geometrien und -Dynamik (auf Basis der Einkristallstrukturanalysen und Raman-Spektren), sowie der Farbigkeit (auf Basis der UV/Vis-Spektren und theoretischer FP-LAPW-

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $A_3[VS_xO_{4-x}]$ ($A = Na, K$).

Verbindung	x	$Na_3[VS_3O_6]$	$K_3[VS_3O_6]$	$K_3[VS_2O_2]$	$K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$	$K_3[VS_{3.4}O_{0.6}]$
Kristallsystem		hexagonal	1	2	2.65(2)	3.35(2)
Raumgruppe		$R\bar{3}c$	$P\bar{2}_1/m$		$P\bar{2}_1/c$	orthorhombisch
Gitterkonstanten	a	863.3(3)	659.0(3)	1056(2)	1009.1(6)	909.5(3)
[pm, °]	b	a	589.5(3)	732.2(10)	681.2(4)	1035.6(5)
	c	1234.7(4)	879.3(3)	1167(2)	1190.1(8)	895.9(6)
	β	—	102.12(3)	121.86(11)	93.56(1)	—
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		796.8(4)	334.0(3)	766(2)	816.5(7)	843.8(7)
Z		6	2	4	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]		2.50	2.47	2.29	2.25	2.26
Diffraktometer		Bruker CCD	Stoe IPDS-II	Bruker CCD	Stoe IPDS-II	
			Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeff. $\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]		2.39	3.58	3.38	3.37	3.40
θ -Bereich [°]		4.3–28.5	2.4–27.0	2.3–20.0	2.0–29.0	3.0–22.5
Zahl der gemessenen Reflexe		1956	4387	2426	5544	5631
Zahl der unabhängigen Reflexe		432	811	714	1948	590
R_{int}		0.020	0.107	0.241	0.034	0.276
Korrekturen			Lorentz, Polarisation, Absorption [25]			
Strukturbestimmung			SHELXS-97 [9]			
Strukturverfeinerung			SHELXL-97 [11]			
Zahl freier Parameter/Restraints		26/0	38/0	63/0	67/2	42/2
Goodness-of-fit an F^2		1.015	1.125	0.797	1.481	1.117
Flack- x -Parameter		0.00(9)	—	—	—	—
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	$R1$	0.017	0.091	0.098	0.115	0.095
	$wR2$	0.037	0.220	0.114	0.093	0.166
R -Werte (alle Daten)	$R1$	0.020	0.120	0.315	0.285	0.156
	$wR2$	0.037	0.235	0.184	0.295	0.189
Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		0.2/–0.3	3.2/–1.2	0.6/–0.6	1.8/–2.2	0.7/–0.6

Bandstrukturrechnungen) für alle gemischten Na- und K-Thiooxovanadate möglich.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Synthesen von $Na_3[VS_3O_6]$ und der gesamten Reihe der K-Vanadate $K_3[VS_xO_{4-x}]$ erfolgten in evakuierten graphitierten Quarzglasampullen über Hochtemperaturreaktionen aus den Edukten Na_2S (aus Na_2S -Hydrat, Stücke, 32–38 %, Fluka) und $Na_4V_2O_7$ (Pulver, 98 %, Aldrich) bzw. K_2S , KVO_3 (Pulver, 99.9 %, Alfa Aesar) und ggf. elementarem Vanadium (Pulver, 99.7 %, ABCR) und Schwefel (Pulver, sublimiert). K_2S wurde aus stöchiometrischen Teilen der Elemente hergestellt. Hierzu wurden z. B. 710 mg (18.2 mmol) Kalium (Merck, 98 %) und 290 mg (9.04 mmol) Schwefel in einer Quarzglasampulle von 2 mm Wandstärke mit 10 °C/h auf 50 °C, weiter mit 1 °C/h auf 80 °C und schließlich mit 100 °C/h auf 300 °C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 4 h wurde der Ofen abgeschaltet. Das mit geringen Mengen an Kalium und K-Polysulfiden verunreinigte Produktgemisch wurde als Edukt für die Kalium-Thiooxovanadat-Synthesen eingesetzt.

Zur Darstellung der in der Reihe der Na-Salze fehlenden Verbindung $Na_3[VS_3O_6]$ wurden $Na_4V_2O_7$ und Na_2S in molaren Verhältnissen zwischen 1:2 (z. B. 332.1 mg (1.08 mmol) $Na_4V_2O_7$ und 168.8 mg (2.16 mmol) Na_2S) und 1:1.5 (z. B. 362.2 mg (1.18 mmol) $Na_4V_2O_7$ und 138.9 mg (1.78 mmol) Na_2S) in evakuierten Ampullen mit $\dot{T}_\uparrow = 100$ °C/h auf $T_{max} = 450$ °C erhitzt. Nach einer Haltezeit t_{max} von 48 h wurde mit $\dot{T}_\downarrow = 15$ °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Pulverdiffraktogramme (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, mit Mo $K\alpha$ -Strahlung) der intensiv gelben Proben sind vollständig mit den kristallographischen Daten von $Na_3[VS_3O_6]$ aus den Tabellen 1 und 2 indizierbar. Bei einem molaren Edukt-Verhältnis von $Na_4V_2O_7 : Na_2S$ wie 1:1 entstehen $Na_3[VS_3O_6]$ und $Na_3[VS_2O_2]$ nebeneinander.

Das entsprechende Kalium-Monothiovanadat $K_3[VS_3O_6]$ ist ebenfalls aus stöchiometrischen Proben phasenrein zugänglich. Hierzu wurden KVO_3 und K_2S im Verhältnis 1:1 eingesetzt (z. B. 142 mg (1.03 mmol) KVO_3 und 114 mg (1.03 mmol) K_2S), nach dem Aufheizen für 24 h bei 600 °C belassen und mit 100 °C/h wieder abgekühlt. Die Pulverdiagramme dieser ebenfalls intensiv gelben Proben lassen sich

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
Na(1)	18b	0.02866(10)	0.35929(9)	0.06576(8)	244(2)
V(1)	6a	0	0	0.18218(3)	138(1)
S(1)	6a	0	0	-0.00006(7)	193(2)
O(1)	18b	0.18893(18)	0.00273(17)	0.22493(13)	207(3)

K(1)	2e	0.2153(5)	1/4	0.7216(4)	249(7)
K(2)	2e	0.6895(5)	1/4	0.5314(4)	275(8)
K(3)	2e	0.7476(5)	1/4	0.0064(4)	333(9)
V(1)	2e	0.3076(3)	1/4	0.2087(3)	176(6)
S(1)	2e	0.0590(5)	1/4	0.3481(4)	260(9)
O(1)	2e	0.1972(16)	1/4	0.0157(12)	326(24)
O(2)	4f	0.4549(11)	0.0171(13)	0.2562(9)	316(17)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
K(1)	0.0590(11)	0.2603(17)	0.1171(10)	505(37)
K(2)	0.7702(10)	0.2717(16)	0.2086(12)	489(36)
K(3)	0.5197(11)	0.3656(16)	0.3405(12)	602(42)
V(1)	0.3092(8)	0.1967(11)	0.4723(8)	388(25)
S(1)	0.2506(12)	0.5341(19)	0.0558(13)	573(44)
S(2)	0.1411(11)	0.4197(18)	0.4108(12)	546(45)
O(1)	0.309(2)	0.129(4)	0.340(2)	353(74)
O(2)	0.474(2)	0.276(4)	0.579(2)	445(79)
K(1)	0.7199(5)	0.1336(4)	0.0230(2)	771(12)
K(2)	0.3931(2)	0.0557(4)	0.3014(2)	450(7)
K(3)	0.0112(2)	0.2073(4)	0.3623(2)	530(8)
V(1)	0.26084(15)	0.3751(2)	0.08177(12)	294(5)
S(1)	0.1052(3)	0.1647(4)	0.1169(2)	447(7)
S(2)	0.2893(3)	0.5917(5)	0.2156(2)	462(7)
S(3) ^a	0.4343(5)	0.2381(7)	0.0517(5)	385(16)
O(3) ^b	0.418(2)	0.226(4)	0.084(3)	385(16)
O(4)	0.2147(7)	0.0090(11)	0.4638(6)	423(16)

vollständig mit den Daten von $K_3[VSO_3]$ (Tab. 1 und 2) indizieren. Bei der Anwendung geringerer Reaktionstemperaturen (z. B. $T_{\text{max}} = 400$ °C) oder kürzerer Temperzeiten (z. B. $t_{\text{max}} = 4$ h) bleibt die Umsetzung unvollständig, und die Pulverdiffraktogramme zeigen dann zusätzlich zu den Reflexen von $K_3[VSO_3]$ das Beugungsmuster des Edukts KVO_3 .

Auch die Dithioverbindung $K_3[V_2O_2]$ kann aus annähernd stöchiometrischen Proben phasenrein synthetisiert werden, wenn der Schwefel-Anteil durch den Einsatz elementaren Schwefels erhöht wird. Proben der Bruttozusammensetzung $K_3VS_{1.5}O_{2.5}$ (z. B. aus 118 mg (1.07 mmol) K_2S , 112 mg (0.811 mmol) KVO_3 , 13 mg (0.405 mmol) S und 8 mg (0.16 mmol) V; $t_{\text{max}} = 4$ h; $T_{\text{max}} = 600$ °C; $\dot{T} = 15$ °C/h) waren röntgenographisch phasenrein und enthielten für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle der orange-roten Phase $K_3[VS_2O_2]$.

Aus Proben der Zusammensetzung K_3VS_3O (z. B. aus 165.4 mg (1.198 mmol) KVO_3 , 526.2 mg (4.772 mmol) K_2S , 121.1 mg (2.377 mmol) V und 190.4 mg (5.938 mmol) S), die bei 500 °C für 48 h gehalten und mit 10 °C/h abgekühlt wurden, konnten rote Kristalle von $K_3[V_{2.6}O_{1.4}]$ erhalten werden. Die Pulverdiffraktogramme lassen sich bis auf wenige Fremdreflexe bislang unbekannter Phasen vollständig mit den kristallographischen Daten dieser Verbindung (Tab. 1 und 3) indizieren.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $Na_3[VSO_3]$ (oben) und $K_3[VSO_3]$ (unten).

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $K_3[VS_2O_2]$ (oben) und $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ (unten); alle Atome auf der Wyckoff-Lage 4e; ^a Besetzungsfaktor 65(3) %, ^b Besetzungsfaktor 35(3) %.

Ausgehend von der reinen Thioverbindung $K_3[VS_4]$, die aus stöchiometrischen Anteilen der Elemente (z. B. 595 mg (15.22 mmol) K, 252 mg (4.947 mmol) V und 632 mg (19.71 mmol) S; $T_{\text{max}} = 550$ °C; $t_{\text{max}} = 72$ h; $\dot{T} = 15$ °C/h) erhalten werden kann, lässt sich das Tetrathiovanadat-Ion bis zu einem Anteil von ca. 60 % durch Trithioanionen substituieren. Die Pulverdiffraktogramme der tiefvioletten, metallisch glänzenden Kristalle aus Proben der Bruttozusammensetzung $K_3VS_{3.4}O_{0.6}$ zeigten zwar das für $K_3[VS_4]$ charakteristische Reflexmuster, die erhebliche Verschiebung der Reflexe macht jedoch die durch die partielle Substitution von $[VS_4]^{3-}$ durch $[VS_3O]^{3-}$ bedingte Verkleinerung der Elementarzelle deutlich.

Kristallstrukturbestimmungen

Die intensiv farbigen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle der gemischten Thiooxovanadate wurden zur Strukturbestimmung unter getrocknetem Paraffinöl in Glaskapillaren mit einem Durchmesser ≤ 0.1 mm eingeschlossen und auf Diffraktometer mit Image-Plate- bzw. CCD-Detektor vermessen. Während die Strukturanalyse von $Na_3[VSO_3]$ (wie auch bereits die der übrigen gemischten Na-Oxothiovanadate [5]) problemlos möglich war, zeigten die Kristalle aller Kalium-Verbindungen sehr schwache Beugung. Die Integration zuverlässiger Intensitätsdaten

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{quiv}
K(1)	4c	0.3607(7)	1/4	0.5706(9)	774(22)
K(2)	8d	0.0467(5)	0.0469(4)	0.2921(4)	602(12)
V(1)	4c	0.2890(5)	1/4	0.0234(5)	461(12)
S(1)	4c	0.0060(7)	1/4	0.5769(7)	517(18)
S(2)	8d	0.3248(5)	0.5771(4)	0.4576(6)	621(15)
S(3) ^a	4c	0.301(2)	1/4	0.2635(7)	421(38)
O(3) ^b	4c	0.307(3)	1/4	0.2079(8)	421(38)

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $K_3[VS_{3.4}O_{0.6}]$; ^a Besetzungsfaktor 35(2) %, ^b Besetzungsfaktor 65(2) %.

war daher nicht bis zu wünschenswerten Beugungswinkel möglich. Aufgrund dessen sind die Reflex : Parameter-Verhältnisse nicht ideal, und die O-Atompositionen konnten teilweise nicht anisotrop verfeinert werden. Beim Vorliegen von O/S-Statistik war zusätzlich die Fixierung des V-S- und V-O-Abstands (auf die in den jeweiligen Na-Salzen beobachteten Werte) erforderlich. Die $R1$ -Werte der abschließenden Strukturverfeinerungen von jeweils *ca.* 10 % sind unter diesen Umständen als durchaus zufriedenstellend anzusehen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tabelle 1, die verfeinerten Atomparameter in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt (s. a. [8]).

Die Beugungsbilder der gelben Kristalle von $Na_3[VS_3O]$ zeigten rhomboedrische Symmetrie hoher Laue-Klasse. Die Auslösungsbedingungen (Reflexe hhl nur vorhanden für $l = 2n$) schränkten die möglichen Raumgruppen auf die zentrosymmetrische Gruppe $R\bar{3}c$ und die azentrische Gruppe $R3c$ ein. Die Strukturlösung gelang in der azentrischen Raumgruppe mittels Direkter Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXL-97 [9]). Sie lieferte die Positionen aller Atome, die nach der Standardisierung (Programm STRUCTURE TIDY [10]) per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [11]) anisotrop in wenigen Zyklen auf einen $R1$ -Wert von 0.0170 verfeinert werden konnten. Im Unterschied zur Na-Verbindung zeigten die ebenfalls intensiv gelben Kristalle von $K_3[VS_3O]$ ein monoklines Beugungsmuster mit schwachen Reflexintensitäten. Die beobachtete systematische Auslösung (Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$) ist Hinweis auf das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1/m$ oder $P2_1$. Die Struktur konnte wie oben beschrieben in der zentrosymmetrischen Raumgruppe gelöst werden, die Sauerstoff-Atompositionen wurden anschließend aus den Maxima von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Das Daten : Parameter-Verhältnis ließ hier eine anisotrope Verfeinerung aller Atomlagen zu.

Die orangefarbene Verbindung $K_3[VS_2O_2]$ und die tiefrote Phase $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ kristallisieren ebenfalls monoklin, sind jedoch nicht isotyp. In beiden Fällen zeigen die wiederum sehr intensitätsschwachen Daten systematische Auslösungen der Reflexgruppen $h0l$ (nur vorhanden für $l = 2n$) und $0k0$ (nur vorhanden für $k = 2n$), aus denen die Raumgruppe $P2_1/c$ eindeutig folgt. Die Struktur des Dithiodioxo-Vanadats ließ sich wie oben für $K_3[VS_3O]$ beschrieben lösen, vervollständigen und verfeinern. Allerdings wurden aufgrund der schwachen Intensitäten die Daten nur bis

zu einem Beugungswinkel von $\theta = 20^\circ$ berücksichtigt und die O-Atomlagen lediglich isotrop behandelt. Die Trithio-Verbindung zeigte für die S-Lage S(3) einen sehr großen Auslenkungsparameter. Zusätzlich wies ein weiteres, diesem S(3) benachbartes Maximum in der Differenzelektronendichte auf eine statistische Fehlordnung von Schwefel und Sauerstoff hin. In den abschließenden Verfeinerungen mit statistischer, zur Verfeinerung freigegebener Lagebesetzung S(3)/O(3) wurden für die V-O- und V-S-Abstände die Werte der analogen Na-Verbindung $Na_3[VS_3O]$ als Least-Squares-Restraints eingeführt. Die feste Lösung besteht danach aus $K_3[VS_3O]$ und $K_3[VS_2O_2]$ im Verhältnis von *ca.* 1 : 2.

Die schwarzvioletten Kristalle von $K_3[V_xO_{4-x}]$ ($x = 3.4 - 4$) sind isotyp zur reinen Thioverbindung $K_3[VS_4]$ (orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$ [12, 13]). Ausgehend von den kristallographischen Daten von $K_3[VS_4]$ wurde exemplarisch die Struktur der Randphase $K_3[VS_{3.4}O_{0.6}]$ auf der Basis von Einkristalldaten verfeinert. Wieder liegt eine statistische Besetzung einer Ligand-Position vor (S(3)/O(3)). Die Differenzelektronendichten der Fourier-Karten, die ohne die Position S(3) mit dem Programm JANA [14] berechnet wurden, zeigten hier sehr deutlich sichtbar zwei Maxima im Abstand von *ca.* 170 und 220 pm zum Vanadium. Die entsprechenden Chalkogen-Atome wurden wieder mit gemeinsamem isotropen Auslenkungsparameter statistisch gegeneinander verfeinert, die V-O- bzw. V-S-Bindungslängen mussten wie oben beschrieben fixiert werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Vermessung der FT-Raman-Spektren erfolgte an Einkristallen mit Hilfe eines Raman-Mikroskops und des FT-Raman-Moduls FRA106 der Fa. Bruker mit der 1064 nm-Linie eines Nd-YAG-Lasers (Fa. Adlas) als Primärlichtquelle bei einer Leistung von 300 mW. In Abb. 7 sind die Raman-Spektren der Na- und der K-Verbindungen für die beiden Verbindungsreihen $A_3^I[VS_xO_{4-x}]$ ($A^I = \text{Na, K}$) einander gegenübergestellt. Die Zuordnung der Raman-Banden erfolgte in Anlehnung an die detailliert analysierten und unter Verwendung eines MVFF-Kraftfelds (Modified Valency Force Field [15]) angepassten Werte der Natrium-Verbindungen [5].

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Zur quantitativen Erfassung der Farbigkeit der Lösungen sowie der Kristalle der Na- und K-Salze wurden die UV/Vis-

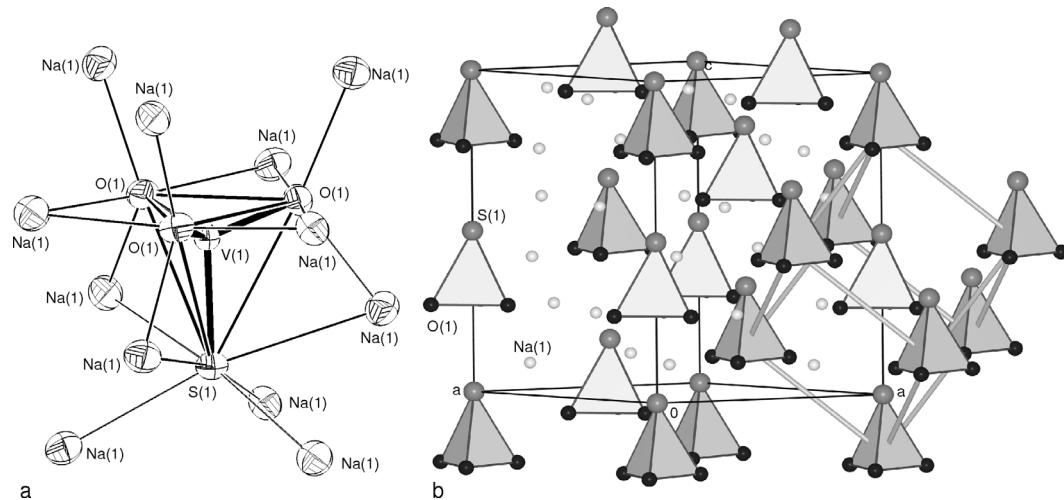


Abb. 1. Kristallstruktur von $Na_3[VSO_3]$: a: ORTEP-Darstellung des Anions mit Na-Koordination der O/S-Liganden; b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle (kleine graue Kugeln: Na; kleine schwarze Kugeln: O; große graue Kugeln: S; Polyeder: $[VSO_3]$ -Tetraeder; [24]).

Spektren sowohl der stark alkalischen Lösungen als auch der Feststoffe aufgenommen. Für die Lösungsspektren wurden ca. 0.5 mg Probensubstanz in 5 mL 10 molarer NaOH-Lösung im Fall der Na-Vanadate bzw. 10 molarer KOH-Lösung (jeweils p. A.) im Fall der K-Vanadate gelöst und ggf. im Verhältnis von ca. 1:4 mit 10 molarer NaOH-Lösung so verdünnt, dass der Messbereich des Spektrometers optimal ausgenutzt war. Die UV/Vis-Spektren wurden in wässrigen Lösungen in einer Quarzküvette des Innenmaßes 1 cm und der Wanddicke 1 mm aufgenommen (Referenz: 10 molare NaOH- bzw. KOH-Lsg.). Für die Festkörperspektren wurden ca. 2 bis 5 mg der Probensubstanz mit 300 mg KBr verrieben und unter Argonschutzgas in ein Presswerkzeug mit Gummidichtung gefüllt. Unter Vakuum wurden sie zu ca. 0.5 mm dicken Presslingen vom Durchmesser 13 mm verarbeitet. Als Messgerät diente jeweils ein 2-Strahlspetrometer Jasco V-570. Im Messbereich 1380 nm bis 200 nm diente als Strahlungsquelle eine Deuteriumlampe L2D2 der Firma Hamamatsu. Die gemessenen Spektren der Na-Salze und die Lösungsspektren sind in Abb. 8 zusammengestellt.

Bandstrukturrechnungen

Für $Na_3[VSO_3]$ und die Kalium-Salze $K_3[VO_4]$, $K_3[VSO_3]$, $K_3[VS_2O_2]$, $K_3[VS_3O]$ (idealisierte Zusammensetzung) und $K_3[VS_4]$ wurden Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) unter Verwendung der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Engel und Vosko [16] mit dem Programm WIEN2K [17] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für die Na-, K-, V- und S-Atome 1.6 au (84.6 pm),

für die O-Atome 1.5 au (79.4 pm) gewählt. Als Konvergenzkriterium für die Selbstkonsistenz diente ein 'Charge Distance' von 0.00001; weitere Parameter wie Abschneide-Energien $r_{MT}k_{max}$ und die Zahl der verwendeten k -Punkte sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen und partiellen Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode. Weitere Details der Rechnungen und wichtige Ergebnisse sind in Tab. 9 enthalten, die totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) V-, S- und O-Zustandsdichten zeigt Abb. 9.

Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung der Kristallstrukturen

Wie die Natrium- kristallisieren auch die Kalium-Salze mit gemischten Thio/Oxo-Vanadat(V)-Ionen abhängig vom S : O-Verhältnis in jeweils anderen eigenen neuen Strukturtypen. Lediglich bei der S-reichsten K-Phase besteht ausgehend von $K_3[VS_4]$ eine geringe Phasenbreite durch Mischkristallbildung zwischen Tetra- und Trithio-Vanadat. $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ stellt einen entsprechenden Mischkristall mit Di- und Trithio-Anionen dar.

Die Monothioverbindungen $N_3[VSO_3]$ und $K_3[VSO_3]$ enthalten die verzerrt tetraedrischen Anionen $[VSO_3]^{3-}$, die in den Abb. 1 bzw. 2a in ORTEP-Darstellung wiedergegeben sind. Die V-O-Abstände (Tab. 5) liegen mit 170.3 pm ($A = Na$) bzw. 168.3 bis 170.1 pm ($A = K$) erwartungsgemäß zwischen denen in $Na_3[VO_4]$ (171.6 pm [18]) und

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen von $Na_3[VS_3O_3]$ (oben) und $K_3[VS_3O_3]$ (unten).

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Na(1)	- O(1)	240.1(2)		V(1)	- O(1)	170.3(2)	3×	O(1)	- V(1)	170.3(2)	
	- O(1)	249.4(2)			- S(1)	225.0(1)	4		- Na(1)	238.1(2)	
	- O(1)	274.3(2)			- V(1)	225.0(1)			- Na(1)	240.1(2)	
	- S(1)	292.1(1)			- Na(1)	292.1(1)	3×		- Na(1)	249.4(2)	
	- S(1)	309.4(1)	5		- Na(1)	309.4(1)	3×		- Na(1)	274.3(2)	1 + 4
K(1)	- O(1)	261.4(11)		K(2)	- O(2)	276.0(8)	2×	K(3)	- O(2)	288.0(8)	2×
	- O(2)	265.8(8)	2×		- O(2)	292.6(8)	2×		- O(1)	294.7(11)	
	- S(1)	322.9(5)			- S(1)	319.0(5)	5		- O(1)	298.1(2)	2×
	- S(1)	344.5(3)	2×		- S(1)	319.0(5)			- S(1)	326.4(5)	6
V(1)	- O(2)	168.3(8)	2×	O(1)	- V(1)	170.1(11)		O(2)	- V(1)	168.3(8)	
	- O(1)	170.1(11)			- K(1)	261.4(11)			- K(1)	265.8(8)	
	- S(1)	224.2(4)	4		- K(3)	294.7(11)			- K(2)	276.0(8)	
S(1)	- V(1)	168.3(8)			- K(3)	298.1(2)	2×		- K(3)	288.0(8)	
	- K(2)	319.0(5)			- K(3)	298.1(2)	1 + 4		- K(2)	292.6(8)	
	- K(1)	322.9(5)			- K(2)	298.1(2)			- K(2)	292.6(8)	
	- K(3)	326.4(5)			- K(1)	343.8(3)	2×		- K(1)	344.5(3)	1 + 7
	- K(2)	343.8(3)	2×		- K(1)	344.5(3)	2×		- K(1)	344.5(3)	

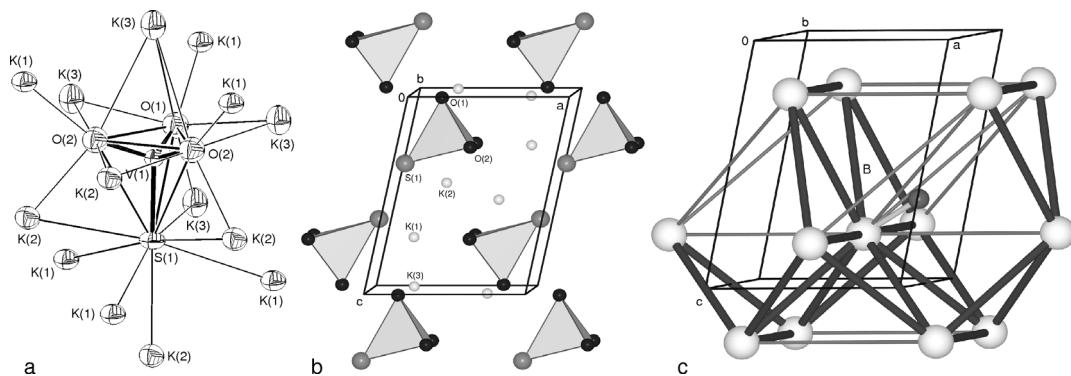


Abb. 2. Kristallstruktur von $K_3[VS_3O_3]$: a: ORTEP-Darstellung des Anions mit K-Koordination der O/S-Liganden; b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle (kleine graue Kugeln: K; kleine schwarze Kugeln: O; große graue Kugeln: S; Polyeder: $[VS_3O_3]$ -Tetraeder); c: Packung der V-Tetraederzentren (große helle Kugeln: V; Stäbe: V-V-Kontakte A (schwarz), B (dunkelgrau) und C (hellgrau); [24]).

$Na_3[VS_2O_2]$ (168.0 pm [5]). Auch die V-S-Bindungslängen folgen den Tendenzen in der Reihe der Thioxoo-Anionen: mit steigendem Schwefelgehalt verkürzen sich die Abstände von 225.0/224.2 pm in den S-armen Verbindungen $(Na/K)_3[VS_3O_3]$ über 221.5 pm in $K_3[VS_2O_2]$ und 215.8 pm in $K_3[VS_3O]$ bis auf 215.0 pm im reinen Thiovianadat $K_3[VS_4]$. Die O-Liganden des Anions sind außer von V von vier Alkalimetall-Kationen ($d_{O-Na/K} = 238.1-274.3/261.4-289.1$ pm), die S-Liganden von V und sechs Na- bzw. sieben K-Kationen ($d_{S-Na/K} = 292.1-309.4/319.0-344.5$ pm) koordiniert (Tab. 5). Die genannten Abstände sind jeweils gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien nach Shannon [19]

von 242 bzw. 278 pm für die Na^+ - bzw. K^+ -O²⁻- und 286 bzw. 322 pm für die Na^+ - bzw. K^+ -S²⁻-Abstände. Die Koordination der Alkalimetall-Kationen ist mit 3 + 2 (für O + S) für Na^+ erwartungsgemäß geringer als für K^+ ($K(1)$: 3 + 3; $K(2)$: 4 + 1 und $K(3)$: 5 + 1, Tab. 5).

In der rhomboedrischen Struktur der Natrium-Verbindung zeigen die Anionen die Punktsymmetrie 3, und die V- und S-Atome liegen auf dreizähligen Achsen (Abb. 1b). Die Anionen sind entsprechend der Rhomboedersymmetrie in der $a-b$ -Ebene hexagonal dicht angeordnet und in c -Richtung gemäß $|\text{ABCA}'\text{B}'\text{C}'|$ gestapelt. Diese Stapelung ist mit einem $(c/2)/a$ -Verhältnis von 0.72 so stark ge-

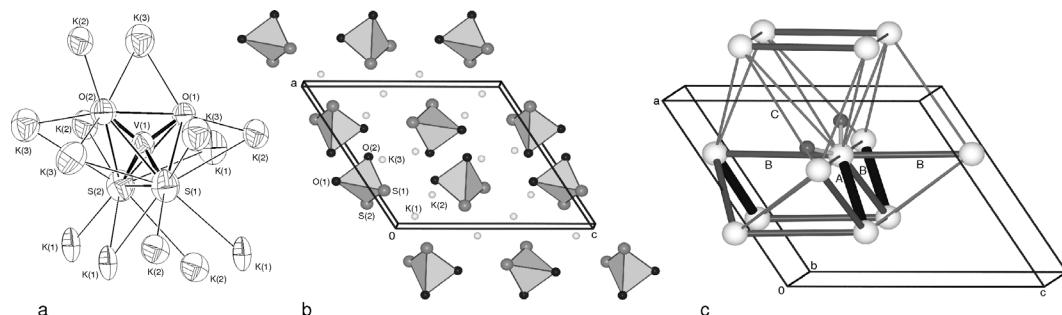


Abb. 3. Kristallstruktur von $K_3[VS_2O_2]$: a: ORTEP-Darstellung des Anions mit K-Koordination der O/S-Liganden; b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle; c: Packung der V-Tetraederzentren (s. Legende Abb. 2).

staucht, dass die Anordnung der Anionen in einfacher Näherung als kubisch innenzentrierte Packung (mit $CN_V = 8 + 6$) beschrieben werden kann (s. grau eingezeichnete Rhomboederzelle in Abb. 1b). Die Abstände der Vanadat-Tetraeder untereinander betragen 539 (6×), 617 (2×) und 646 pm (6×) pm.

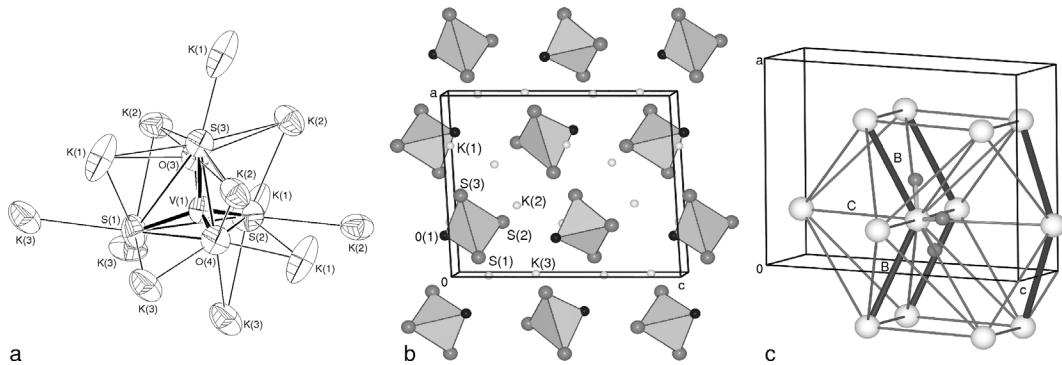
In der monoklinen K-Verbindung liegen V, O(1) und S(1) auf Spiegelebenen (Anionensymmetrie $m = C_s$). Im Unterschied zur Struktur von $Na_3[VSO_3]$, in der die polaren Anionen in eine Richtung ausgerichtet sind, weisen die Tetraeder hier mit den S-Liganden paarweise aufeinander zu (Abb. 2b). Ebenso sind die O_3 -Dreiecksflächen der $[VSO_3]^{3-}$ -Tetraeder einander zugewandt. Die Bevorzugung 'gleichartiger' Ligandatom-Kontakte wird auch aus den Interanionen-Abständen deutlich: Die S-S-Kontakte liegen mit 416 pm nur 13 %, die O-O-Kontakte mit 315 pm ebenfalls nur 12.3 % oberhalb der Summe der Ionenradien, während die kürzesten S-O-Kontakte (413 pm) 27 % größer sind als die Summe der Ionenradien. Die Packung der Vanadat-Tetraeder in $K_3[VS_3O]$ ist in Abb. 2c dargestellt, wobei hier und in den weiteren K-Salzen zur Kennzeichnung der V-V-Abstände Bereiche A (sehr kurze Kontakte von 460 bis 500 pm, schwarze dicke Stäbe), B (mittlere Kontakte zwischen 500 und 600 pm, graue mittlere Stäbe) und C (lange V-V-Kontakte zwischen 600 und 820 pm, helle dünne Stäbe) gewählt wurden (s. a. Abb. 6 unten). Die V-S-Bindungen sind zusätzlich eingezeichnet. Aus Abb. 2c wird damit deutlich, dass in $K_3[VSO_3]$ acht V-V-Abstände im mittleren Bereich B (560–600 pm) liegen, die – in Übereinstimmung mit dem Platzbedarf der S-Liganden – in Gegenrichtung zur V-S-Bindung orientiert sind. Vier weitere V-V-Kontakte liegen im Bereich C (660 bzw. 775 pm), so dass sich insgesamt ein verzerrtes Kuboktaeder aus 12 V-Tetra-

edern als Koordinationspolyeder der Vanadat-Ionen ergibt.

Die ebenfalls monoklin in einem weiteren neuen Strukturtyp kristallisierende Dithioverbindung $K_3[V_2O_2]$ enthält das von der analogen Na-Verbindung bekannte, gemischte Thiooxo-Vanadat(V)-Ion $[VS_2O_2]^{3-}$. Es hat zwar keine kristallographische Eigensymmetrie, weist jedoch annähernd C_{2v} -Punktsymmetrie auf ($d_{V-S} = 220$ bzw. 223 pm; $d_{V-O} = 168$ pm; Abb. 3a). Die O-Liganden sind von V und drei [O(1)] bzw. vier [O(2)] K^+ , die beiden S-Atome von V und sechs K-Kationen umgeben. Die Gesamtkoordinationszahl der drei kristallographisch verschiedenen K-Lagen beträgt sechs (K1: 1 + 5, K2: 2 + 4 und K3: 4 + 2, jeweils für O- und S-Koordination). Diese Koordinationszahlen und die in Tab. 6 im Detail aufgeführten Abstände sind damit gut mit denen in $K_3[VSO_3]$ vergleichbar. Auffällig in der Packung der verzerrt-tetraedrischen Anionen ist – wie auch im entsprechenden Na-Vanadat – die Bildung von Paaren aus zwei Tetraedern um die Inversionszentren bei $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$. Der V-V-Abstand beträgt hier lediglich 471 pm (Bereich A, dicke schwarze Stäbe in Abb. 3c, s. a. Abb. 6 unten), und die beiden Tetraeder sind mit ihren O₂-Kanten einander zugewandt ($d_{O-O} = 356$ pm). Umgekehrt sind die weicheren S-Liganden in Schichten um die $b-c$ -Ebene konzentriert. Bei Berücksichtigung von V-V-Abständen bis 820 pm ergibt sich für jedes Vanadat-Tetraeder wie im Fall der Monothioverbindung eine 12-fache Koordination durch weitere Tetraeder-Anionen, die hier jedoch noch deutlich stärker verzerrt ist als in $K_3[VSO_3]$ (s. a. Abb. 6): Neben dem kurzen A-Kontakt treten drei mittlere Abstände im Bereich B auf (500 bis 550 pm, graue Stäbe in Abb. 3c). Die vier kleinsten V-V-Abstände A und B liegen wieder auf den V-S-Bindungen

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $K_3[VS_2O_2]$.

Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN
K(1)	- O(1)	272(2)	K(2)	- O(2)	268(2)	K(3)	- O(2)	278(3)
	- S(1)	317(2)		- O(1)	271(3)		- O(1)	282(3)
	- S(2)	317(2)		- S(2)	329(2)		- O(2)	302(3)
	- S(1)	319(2)		- S(1)	330(2)		- O(2)	313(3)
	- S(2)	324(2)		- S(1)	336(2)		- S(1)	318(2)
	- S(2)	328(2)		- S(2)	351(2)		- S(1)	327(2)
V(1)	- O(2)	168(2)	S(1)	- V(1)	220(2)	S(2)	- V(1)	223(2)
	- O(1)	168(3)		- K(1)	317(2)		- K(1)	317(2)
	- S(1)	219(2)		- K(1)	319(2)		- K(1)	324(2)
	- S(2)	222(2)		- K(3)	318(2)		- K(1)	328(2)
O(1)	- V(1)	168(3)	O(2)	- V(1)	168(2)	S(2)	- K(2)	329(2)
	- K(2)	271(3)		- K(2)	268(2)		- K(2)	351(2)
	- K(1)	272(2)		- K(3)	278(3)		- K(3)	357(2)
	- K(3)	282(3)		- K(3)	302(3)		- K(3)	313(3)
		1 + 3			1 + 6			1 + 6
					1 + 4			

Abb. 4. Kristallstruktur von $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$: a: ORTEP-Darstellung des Anions mit K-Koordination der O/S-Liganden; b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle; c: Packung der V-Tetraederzentren (s. Legende Abb. 2).

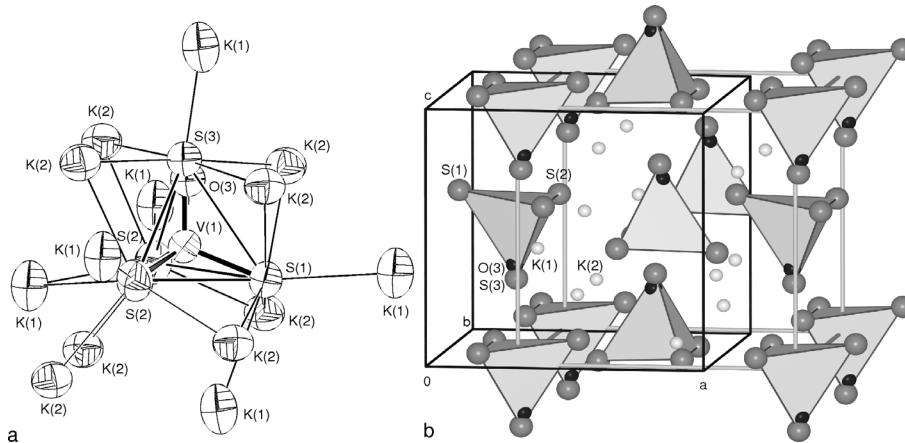
entgegengesetzten Seite des $[VS_2O_2]^{3-}$ -Anions. Bei Berücksichtigung der Distanzen bis 747 pm ergibt sich eine 11-fache, unter Einbezug des V-V-Abstands von 820 pm die gezeigte 12-fache Koordination.

$K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ enthält als gemischte Di/Trithio-Verbindung nebeneinander in statistischer Verteilung die Anionen $[VS_2O_2]^{3-}$ und $[VS_3O]^{3-}$. Eine signifikante Phasenbreite liegt nach experimentellen und röntgenographischen Untersuchungen nicht vor, auch eine reine Trithiophase konnte nicht erhalten werden. Die Abb. 4a zeigt die in der Struktur ‘überlagerten’ Anionen in ORTEP-Darstellung. Die Positionen S(1) und S(2) sowie O(4) sind vollständig von den jeweiligen Chalkogen-Atomen, die Lagen S(3)/O(3) dagegen statistisch besetzt. Aufgrund der statistischen O/S-Lagebesetzung wurden die entsprechenden V(1)-O(3) und V-S(3)-Abstände bei der Strukturverfeinerung fi-

xiert; die nicht von der Fehlordnung betroffenen V-S-Abstände betragen 218.6 bzw. 217.7 pm und liegen damit, wie auch der frei verfeinerte V(1)-O(4)-Abstand von 165.2 pm, im erwarteten Bereich. Die Koordinationszahl von K^+ beträgt einheitlich für alle K-Lagen fünf ($d_{K-O}^{\min} = 264.3$ pm und $d_{K-S}^{\min} = 300.9$ pm, Tab. 7). Die Packung der Anionen ist in Abb. 4b dargestellt. Bemerkenswert ist, dass sich Raumgruppe und Gitterparameter von $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ und $K_3[VS_2O_2]$ bis auf wenige Prozent gleichen, die monoklinen Winkel jedoch mit 121.9 und 93.6° so stark differieren, dass keine Isotypie vorliegt. Betrachtet man jedoch die Abbildungen 3 und 4b nebeneinander, so wird deutlich, dass die beiden Strukturen durch eine Scherung von Schichten in der $b-c$ -Ebene entlang der c -Richtung voneinander abgeleitet werden können. Die Koordinationszahl der Vanadat-Tetraeder untereinander (Abb. 4c) ist wie-

Tab. 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$.

Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN			
K(1)	- O(4) - S(3) - O(3) - S(3) - S(2) - S(1) - S(2)	264.3(19) 300.9(7) 305(2) 307.4(6) 313.2(4) 322.2(5) 339.7(5)	(6)	K(2)	- O(4) - O(3) - O(3) - S(3) - S(2) - S(3) - S(3)	274.1(8) 286(4) 320(2) 322.4(5) 323.3(4) 327.1(5) 329.7(7)	(5)	K(3)	- O(4) - S(1) - S(2) - S(1) - S(1)	268.2(8) 314.0(4) 321.4(4) 323.8(4) 334.5(4)	5
V(1)	- O(4) - O(3) - S(3) - S(2) - S(1)	165.2(8) 188(2) 203.5(5) 217.7(3) 218.6(3)	(4)	S(1)	- V(1) - K(3) - K(1) - K(3) - K(3) - K(2)	218.6(3) 314.0(4) 322.2(5) 323.8(4) 334.5(4) 360.9(4)	1 + 5	S(2)	- V(1) - K(1) - K(3) - K(2) - K(1)	217.7(3) 313.2(4) 321.4(4) 323.3(4) 339.7(4)	
S(3)	- O(3) - V(1) - K(1) - K(1) - K(2) - K(2) - K(2)	53(2) 203.5(5) 300.9(7) 307.4(6) 322.4(5) 327.1(7) 329.7(7)	1 + 5	O(3)	- S(3) - V(1) - K(2) - K(1) - K(1) - K(2)	53(2) 188(2) 286(4) 305(2) 324(3) 320(2)	1 + 4	O(4)	- V(1) - K(1) - K(3) - K(2) - K(3)	165.2(8) 264.3(8) 268.2(8) 274.1(8) 349.7(8)	1 + 4

Abb. 5. Kristallstruktur von $K_3[VS_xO_{4-x}]$ ($x = 3.4-4$): a: ORTEP-Darstellung des Anions mit K-Koordination der O/S-Liganden; b: perspektivische Ansicht der Elementarzelle (s. Legende Abb. 2).

der 12, wenn die V-V-Kontakte bis 760 pm einbezogen werden; ein weiteres Vanadat-Tetraeder befindet sich jedoch zusätzlich im Abstand von 785 pm (Abb. 6 unten). Die beiden im Bereich B ($d_{V-V} = 550-565$ pm) liegenden kurzen V-V-Kontakte sind wieder von den V-S-Bindungsrichtungen abgewandt.

Ausgehend von der Randphase $K_3[VS_4]$ [12, 13] sind bis zu 60 % der $[VS_4]^{3-}$ -Anionen statistisch ohne Strukturwechsel durch $[VS_3O]^{3-}$ -Baugruppen austauschbar. Dabei wird in der orthorhombischen Struktur (Abb. 5b) mit C_s -symmetrischen Orthoanionen ausschließlich die Position S(3) partiell durch Sauerstoff

substituiert. Wie im Fall von $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ mussten diese V-O- und V-S-Bindungslängen bei der Strukturverfeinerung fixiert werden. Die nicht von der Fehlordnung betroffenen V-S-Abstände betragen 215.1 bzw. 216.9 pm und sind damit in der Reihe der gemischten K-Thiooxovanadate die kürzesten (Tab. 8). Die Gesamtpackung der Anionen zeigt hier eine vergleichsweise regelmäßige kuboktaedrische Anordnung ($d_{V-V} = 610-740$ pm, Bereich C), die zugehörige verzerrt kubisch-flächenzentrierte Packung der Tetraeder ist in Abb. 5b durch die verschobene, grau eingekennete Zelle angedeutet.

Tab. 8. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $K_3[VS_{3.4}O_{6.6}]$.

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
K(1)	- S(3)	280.6(11)		K(2)	- O(3)	303(2)		V(1)	- O(3)	166.1(5)	
	- S(1)	322.6(10)			- S(3)	311(2)			- S(2)	215.1(5)	2×
	- O(3)	328.6(10)			- S(3)	313(2)			- S(3)	215.3(5)	
	- S(2)	338.4(8)	2×		- S(2)	320.1(6)			- S(1)	216.9(8)	(4)
	- S(1)	342.3(10)			- S(2)	323.1(7)					
	- S(2)	355.1(6)	2×	(7)	- O(3)	326(2)					
					- S(2)	327.5(6)					
					- S(1)	332.6(5)		(6)			
S(1)	- V(1)	216.9(8)		S(2)	- V(1)	215.1(5)					
	- K(1)	322.6(10)			- K(2)	320.1(6)					
	- K(2)	332.6(5)	2×		- K(2)	323.1(7)					
	- K(2)	332.8(7)			- K(2)	327.5(6)					
	- K(1)	342.3(10)		1 + 5	- K(1)	338.4(8)					
					- K(1)	355.1(6)					
S(3)	- O(3)	50.2(12)		O(3)	- S(3)	50.2(12)					
	- V(1)	216.9(8)			- V(1)	166.1(5)					
	- K(1)	280.6(11)			- K(2)	303(2)	2×				
	- K(2)	311(2)	2×		- K(2)	326(2)	2×				
	- K(2)	313(2)	2×	1 + 5	- K(1)	328.6(10)		1 + 5			

Vergleich der Kristallstrukturen

Strukturvergleiche über die Packungen der Chalkogen-Atome sind aufgrund der Unterschiede in den Ionenradien von O^{2-} und S^{2-} sowohl für die Na- als auch für die K-Thioxometallate nicht möglich. Bei der Betrachtung der Gesamtpackung der Ortho-Anionen dagegen zeigt die Serie der orthorhombischen Na-Verbindungen ein einheitliches Strukturprinzip: Es liegen unterschiedliche Stapelfolgen hexagonal dichter Tetraiderschichten vor, die auch über Kanten, wie im α -Uran-Typ, gestapelt sind [5]. Die Koordinationszahlen der Tetraeder untereinander (CN_V) betragen für $x = 2$ und 3 jeweils 8 + 6, so dass sich auch die neue Phase mit $x = 1$ mit der verzerrt kubisch innenzentrierten Packung in diese Reihe einfügen lässt (ebenfalls CN_V = 8 + 6). Die Kristallstruktur des Na-Tetraoxovanadats ist zwar nicht vollständig bekannt [18, 20, 21], die kubisch dichteste Kugelpackung der rotationsfehlgeordneten Vanadat-Anionen jedoch sicher (CN_V = 12 mit $d_{V-V} = 542$ pm). Das reine Na-Tetrathioxovanadat zeigt eine stark verzerrte (CN_V = 8 + 4 + 2 mit $d_{V-V} = 588 - 790$ pm) kubisch innenzentrierte Packung der Vanadat-Tetraeder. Auch in der Serie der gemischten K-Thioxovanadate zeigt sich ein systematischer Gang in den Gesamtpackungen der Vanadat-Anionen: Während das reine K-Oxovanadat eine kubisch innenzentrierte Packung der Anionen (CN_V = 8 + 6) aufweist [22], liegen ab $x = 1$ verzerrte kubisch dichteste Anionenpackungen vor. Bedingt durch die mit monoklinen Gittern we-

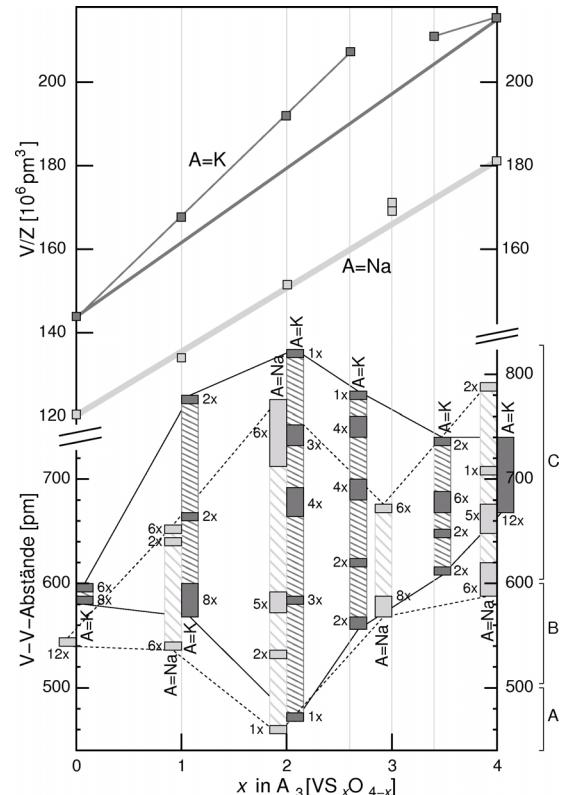


Abb. 6. Volumina/Formeleinheit [10^6 pm^3] (oben) und V-V-Abstände [pm] (unten) für die Reihen gemischter Thioxovanadate $A_3[VS_xO_{4-x}]$ ($A = Na, K$).

niger hochsymmetrischen Strukturen sind die Zusammenhänge jedoch nicht so einheitlich zu beschreiben

Tab. 9. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen und Bandbereiche (in [eV] relativ zu E_F , in Klammern Zahl der Bänder) von $K_3[VO_4]$, $Na_3[VSO_3]$, $K_3[VSO_3]$, $K_3[VS_2O_2]$, $K_3[VS_3O]$ (idealisiert) und $K_3[VS_4]$.

	$K_3[VO_4]$	$Na_3[VSO_3]$	$K_3[VSO_3]$	$K_3[VS_2O_2]$	$K_3[VS_3O]$	$K_3[VS_4]$
krist. Daten	[22]	Tab. 1 u. 2		Tab. 1 u. 3		[13]
r_{MT}		Na, K, V, S: 1.6 au (84.6 pm); O: 1.5 au (79.4 pm)				
$r_{MT} \cdot K_{\max}$			8.0			
k -Punkte/IBZ	158	84	120	60	75	64
k -Punkte/BZ	1000	343	432	210	270	448
Monkhorst-Pack-Grid	$10 \times 10 \times 10$	$7 \times 7 \times 7$	$8 \times 6 \times 9$	$6 \times 7 \times 5$	$6 \times 9 \times 5$	$8 \times 7 \times 8$
Bandlücke [eV]	3.55	3.10	3.15	2.55	2.10	1.80
Band- be- reiche [eV]	$-3.35 \dots -2.20(5)$ $-2.90 \dots -2.45(3)$	$-3.40 \dots -3.00(2)$ $-1.25 \dots -1.00(1)$	$-3.35 \dots -2.45(5)$ $-1.75 \dots -1.25(1)$	$-3.05 \dots -3.00(2)$ $-2.00 \dots -0.90(4)$	$-3.55 \dots -3.00(3)$ $-2.50 \dots -1.00(6)$	$-2.75 \dots -1.15(9)$
(Zahl der Bänder) $V(d)$	$-2.10 \dots -1.67(1)$ $-1.55 \dots -1.00(3)$ $-0.55 \dots 0(3)$	$-2.25 \dots -1.25(3)$ $-1.25 \dots -0.65(1)$	$-2.20 \dots -1.85(1)$ $-1.75 \dots -1.25(2)$	$-$ $-$	$-$ $-$	$-$ $-$
$V^*(d)$	$3.55 \dots 4.35(2)$ $4.55 \dots 5.30(3)$	$3.10 \dots 3.45(2)$ $4.00 \dots 4.30(1)$	$3.15 \dots 3.60(2)$ $3.95 \dots 4.25(1)$	$2.55 \dots 2.90(1)$ $2.90 \dots 3.25(1)$	$2.10 \dots 2.55(2)$ $3.05 \dots 3.50(2)$	$1.80 \dots 2.35(2)$ $2.55 \dots 3.30(3)$
Na/K	> 3.8	> 5.25	> 5.3	> 5.05	> 4.80	> 4.90

wie im Fall der sämtlich orthorhombisch kristallisierenden Na-Phasen [5].

In Abb. 6 unten sind die V-V-Abstände für die Na- (hellgrau) und die K-Salze (dunkelgrau) abhängig vom Schwefelgehalt x grafisch dargestellt. In den Na-Verbindungen sind die kürzesten V-V-Distanzen für alle x erwartungsgemäß geringer als in den analogen K-Phasen. Während auch die gemittelten V-V-Kontakte in beiden Verbindungsreihen mit x zunehmen, zeigt sich aus dem Verlauf der minimalen und maximalen V-V-Abstände (dünne gestrichelte ($A = Na$) bzw. durchgezogene ($A = K$) Linien in Abb. 6 unten), dass in beiden Serien einheitlich für die Dithiodioxo-Verbindung die größten Variationen in den V-V-Abständen auftreten. Die sehr kurzen V-V-Kontakte von 462 bzw. 471 pm liegen in beiden Strukturen zwischen zwei $[VS_2O_2]^{3-}$ -Tetraedern, die mit ihren O₂-Kanten aufeinander zuweisen. Die Umgebungen der Vanadat-Tetraeder sind dadurch so stark verzerrt, dass auch die längsten V-V-Kontakte der ersten Koordinationsphäre in den beiden Reihen die Maximalwerte darstellen. In den Mono- und den Trithio-Vanadaten sind die Umgebungen der $[VX_4]$ -Baugruppen deutlich weniger verzerrt, so dass sich deren Anionen-Packungen jeweils zwischen die der symmetrischen reinen Oxo- bzw. Thio- und die der sehr unregelmäßigen Dithio-Verbindungen einfügen lassen.

Ungeachtet der Strukturvielfalt und der unterschiedlichen Anionen-Packungen zeigen die Volumina der

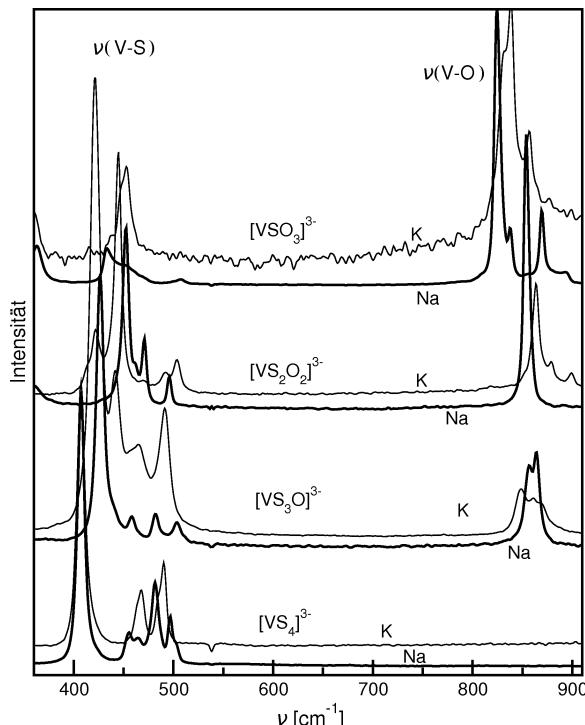
Formeleinheiten in den Reihen der gemischten Na- und K-Thiooxovanadate(V) ein einheitliches Bild (s. Abb. 6 oben). Während die Na-Verbindungen nahezu perfekt der Vegard'schen Regel folgen, und die Volumina/Formeleinheit mit dem S-Gehalt linear zunehmen, gilt dies für die K-Vanadate nicht exakt: Die Volumina/FE der drei neuen monoklinen Strukturen von $K_3[VSO_3]$, $K_3[VS_2O_2]$ und $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$ liegen deutlich oberhalb der Geraden $K_3[VO_4] - K_3[VS_4]$, was als Hinweis auf die in diesen Strukturen ungünstigere Packung der Anionen und damit auch als möglicher Grund für die schlechte Kristallqualität dieser gemischten K-Phasen angesehen werden kann.

Vergleich der Vanadat-Anionen (Struktur und Dynamik)

Für die einzelnen neuen K-Phasen sind die V-O- und V-S-Abstände oben im einzelnen diskutiert. In Tab. 10 sind die Mittelwerte denen der entsprechenden Na-Verbindungen gegenübergestellt. Die V-X-Abstände und X-V-X-Winkel in den Thiooxo-Vanadat(V)-Tetraedern sind danach vom Gegenion praktisch unabhängig. Ebenfalls unabhängig vom Gegenion nehmen die V-O-Abstände mit dem S-Gehalt x ab. Übereinstimmend damit verschieben sich die Banden der V-O-Valenzschwingungen mit steigendem S-Gehalt zu höheren Wellenzahlen (Abb. 7), die berechneten Kraftkonstanten (Details hierzu s. [5])

Tab. 10. Gemittelte Abstände $d_{V-S/V-O}$ [pm] und berechnete Kraftkonstanten f [mdyn/Å] in den Na- (links) bzw. K-Salzen (rechts) der Orthovanadate(V) $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$.

Anion:	$[VO_4]^{3-}$ [26]		$[VSO_3]^{3-}$		$[VS_2O_2]^{3-}$		$[VS_3O]^{3-}$		$[VS_4]^{3-}$	
A^+ :	Na	K	Na	K	Na	K	Na	K	Na	K
d_{V-O}	171.6	—	170.3	168.9	168.9	168	166.3	166	—	—
$f_d(VO)$	4.53	—	5.17	5.19	5.20	5.42	5.29	5.35	—	—
$f_{dd}(VO/VO)$	0.64	—	0.65	0.44	0.47	0.42	—	—	—	—
$f_\alpha(VO_2)$	0.36	—	0.40	0.39	0.47	0.42	—	—	—	—
d_{V-S}	—	—	225.0	224.2	220.0	221.5	217.3	215.8	215.3	215.0
$f_d(VS)$	—	—	1.66	1.94	2.07	2.17	2.20	2.31	2.41	2.40
$f_{dd}(VS/VS)$	—	—	—	—	0.61	0.38	0.47	0.33	0.29	0.37
$f_\alpha(VS_2)$	—	—	—	—	0.16	0.22	0.17	0.21	0.22	0.22
$f_{dd}(VO/VS)$	—	—	0.20	0.22	0.21	0.25	0.22	0.22	—	—
$f_\alpha(VOS)$	—	—	0.35	0.25	0.32	0.25	0.43	0.43	—	—

Abb. 7. Raman-Spektren der Reihen gemischter Thiooxovanadate $A_3[VS_xO_{4-x}]$ (dicke Linien: $A = Na$, dünne Linien: $A = K$).

und Bindungsstärken nehmen zu. Auch die V-S-Bindungslängen (s. u.) nehmen, wiederum unabhängig vom Alkalimetall-Gegenion, mit zunehmendem S-Gehalt x ab (s. Tab. 10 und Diskussion in [5]).

Chemische Bindung, Bandstrukturen und Farbigkeit

Diese Gänge in den Bindungslängen sowie die optischen Eigenschaften der Thiooxovanadate lassen sich – analog wie für die Na-Verbindungen

an anderer Stelle ausführlich beschrieben [5] – mit den Ergebnissen aus Bandstrukturrechnungen erklären. Hierzu wurden für alle Titelverbindungen ($(Na/K)_3[VS_3O_3]$, $K_3[VS_2O_2]$, $K_3[VS_3O]$ (als Modellsystem für $K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$) sowie $K_3[VO_4]$ und $K_3[VS_4]$) FP-LAPW-Bandstrukturrechnungen durchgeführt. In Abb. 9 sind die totalen (tDOS, oben) und die partiellen V-, O- und S-Zustandsdichten (pDOS, unten) zusammengestellt. Tab. 9 listet die energetischen Lagen der pDOS auf, wobei die Zahl der Bänder innerhalb einer Gruppe, jeweils normiert auf eine Formeleinheit, in Klammern mit angegeben ist.

Im Bereich von -3.5 eV bis zur Fermi-Kante (0 eV, E_F) liegen neben O(p)- und S(p)-Zuständen auch erhebliche V(d)-pDOS-Anteile, so dass die Bindung im Anion aus σ - und π -Wechselwirkungen dieser Orbitale resultiert (s. u.). Den Valenzbandbereich bilden in den S-haltigen Verbindungen S(p)-artige Bänder, zu denen (z. T. schon aus Symmetriegründen) Metall-Orbitale nicht beitragen. Die Leitungsbänder bestehen dagegen ausschließlich aus (der Lagesymmetrie entsprechend aufgespaltenen) V-Zuständen, so dass es sich bei den niedrigstliegenden optischen Übergängen ν_1 , die für den Farbeindruck der Ionen und ihrer Salze verantwortlich sind, um reine S(p)-V $^*(d)$ -Metall-Reduktionsbanden handelt. Bänder mit Na- bzw. K-Charakter folgen erst oberhalb von ca. 4 eV. Ein Vergleich der tDOS der unterschiedlich substituierten Vanadate zeigt, dass erwartungsgemäß die Band-Dispersionen mit dem S-Gehalt zunehmen, und die unbesetzten V $^*(d)$ -Zustände energetisch absinken. Die berechneten Bandlücken (ΔE , in Klammern die Werte für die Na-Salze) fallen von 3.55 eV in der Tetraoxo-, über 3.15 (3.05) eV in den Mono-thio-, 2.55 (2.50) eV in den Dithio- und 2.10 (1.93) eV in den Trithio- auf 1.80 (1.67) eV in den Tetrathio-

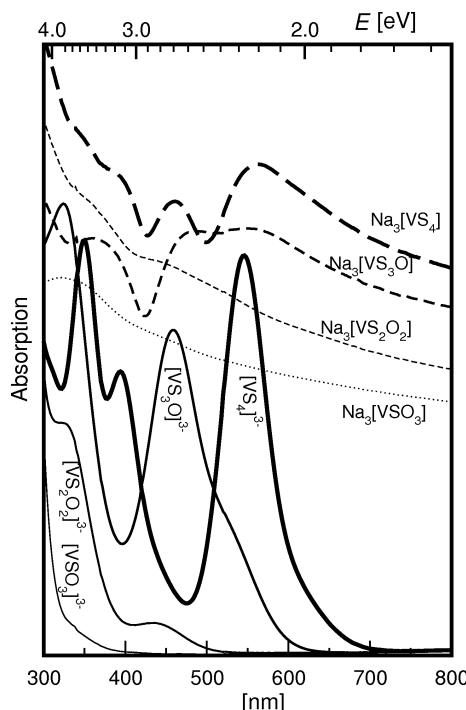


Abb. 8. UV/Vis-Spektren der Ionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ in alkalischer wässriger Lösung (durchgezogene Linien) und in den Natrium-Salzen (gestrichelte Linien).

Vanadaten $A_3[VS_4]$. In Übereinstimmung hiermit verringern sich die optischen Übergänge (ν_1) der Anionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ in Lösung und im Festkörper, und es kommt zu einer Farbvertiefung von farblos ($x = 0$) über gelb, orange und rot nach tiefviolet (x = 4). Die berechneten Bandlücken der K-Salze sind jeweils geringfügig größer als die der Na-Salze, da generell die Bandbreiten mit fallendem Abstand der Anionen zunehmen.

Ein Vergleich der in Lösung und im Festkörper gemessenen Banden ν_1 ist nur für die Tri- und Tetrathio-Vanadate möglich (Abb. 8). Die Differenzen entsprechen hier den Erwartungen. Beispielsweise liegt die Bande des Tetrathio-Anions in den festen Natrium- und Kalium-Verbindungen mit ca. 2.2 eV bei etwas geringeren Werten als in Lösung (2.3 eV). Bei den Trithio-Salzen sind die Differenzen noch ausgeprägter. Die Festkörperspektren der Sauerstoff-reicher Phasen sind wegen der starken Streueffekte jedoch nicht quantitativ auswertbar. In allen Fällen sind die berechneten Bandlücken ca. 25 % kleiner als die optischen, was unmittelbar auf die DFT-immanente Unterschätzung der Bandlücken zurückzuführen ist.

Wie bereits die Gänge in den Bindungslängen und Kraftkonstanten vermuten lassen, ändert sich auch die chemische Bindung innerhalb der Anionen mit der Chalkogen-Substitution: Die jeweils energetisch niedrigsten Bänder des Chalkogen-*p*-Bereichs (ca. -3.5 bis -2.2 eV) zeigen neben O(*p*)- auch erheblichen V(*d*)-Charakter. Ihre Zahl ist sowohl in den Abbildungen der Zustandsdichten (Abb. 9 links) als auch in Tab. 9 mit angegeben und gibt einen direkten Hinweis auf die Ordnung der V-O-Bindung. Die vereinfachten Valenzstrichformeln der verschiedenen Anionen, die sich aus diesen Bindungsordnungen ergeben, sind ebenfalls in die Abbildungen der Zustandsdichten (Abb. 9) mit aufgenommen. Daraus folgt für das reine Oxovanadat mit den längsten V-O-Bindungen eine mittlere Bindungsordnung von nur 5/4 (1.25). Sie steigt mit dem S-Gehalt x über 5/3 (1.67) in der Trioxo- und 5/2 (2.5) in der Dioxo-Verbindung auf 3/1 (3.0) in der Monooxo-Verbindung. Übereinstimmend hiermit verkürzen sich in dieser Reihe die V-O-Abstände, und die V-O-Valenzkraftkonstanten steigen. Im Bereich zwischen -2.75 bis -1.0 eV liegen analog die S(*p*)-Bänder mit V-Anteilen, aus deren Zahl die formalen Bindungsordnungen V-S folgen. Auch diese steigen mit dem S-Gehalt von 1/1 (1.0) für das Monothio-, 3/2 (1.5) bzw. 6/3 (2.0) für das Di- bzw. Trithio-, bis auf 9/4 (2.25) für das Tetrathio-Vanadat. In gleicher Reihenfolge fallen auch die V-S-Abstände und steigen die V-S-Valenzkraftkonstanten. Alle zu den insgesamt 12 Bändern unter E_F fehlenden O(*p*)- und S(*p*)-Zustände, die keinen erkennbaren V-Charakter haben, bilden die nichtbindenden freien Elektronenpaare an den jeweiligen Chalkogenatomen (vgl. vereinfachte Valenzstrichformeln der Abb. 9). Eine detailliertere Diskussion der Bindungssituation inkl. der Symmetrieanalysen auch der V(*d*)^{*}-Zustände des Leitungsbands findet sich für die Na-Vanadate in [5] und für weitere gemischte Chalkogenometallate wie z. B. $[WOTe_3]^{2-}$ in [23].

Die mit dieser Arbeit vervollständigte Reihe der Na- und K-Thio/Oxo-Vanadate(V) $A_3^I[VS_xO_{4-x}]$ zeigt insgesamt, dass in gezielten Synthesen durch chemische Variationen (Na/K- und O/S-Substitution) anorganische Festkörper erhalten werden können, die nicht nur eine extrem reiche Strukturchemie zeigen, sondern deren vollständige strukturelle, spektroskopische und bindungstheoretische Charakterisierung zum generellen Verständnis der Zusammenhänge

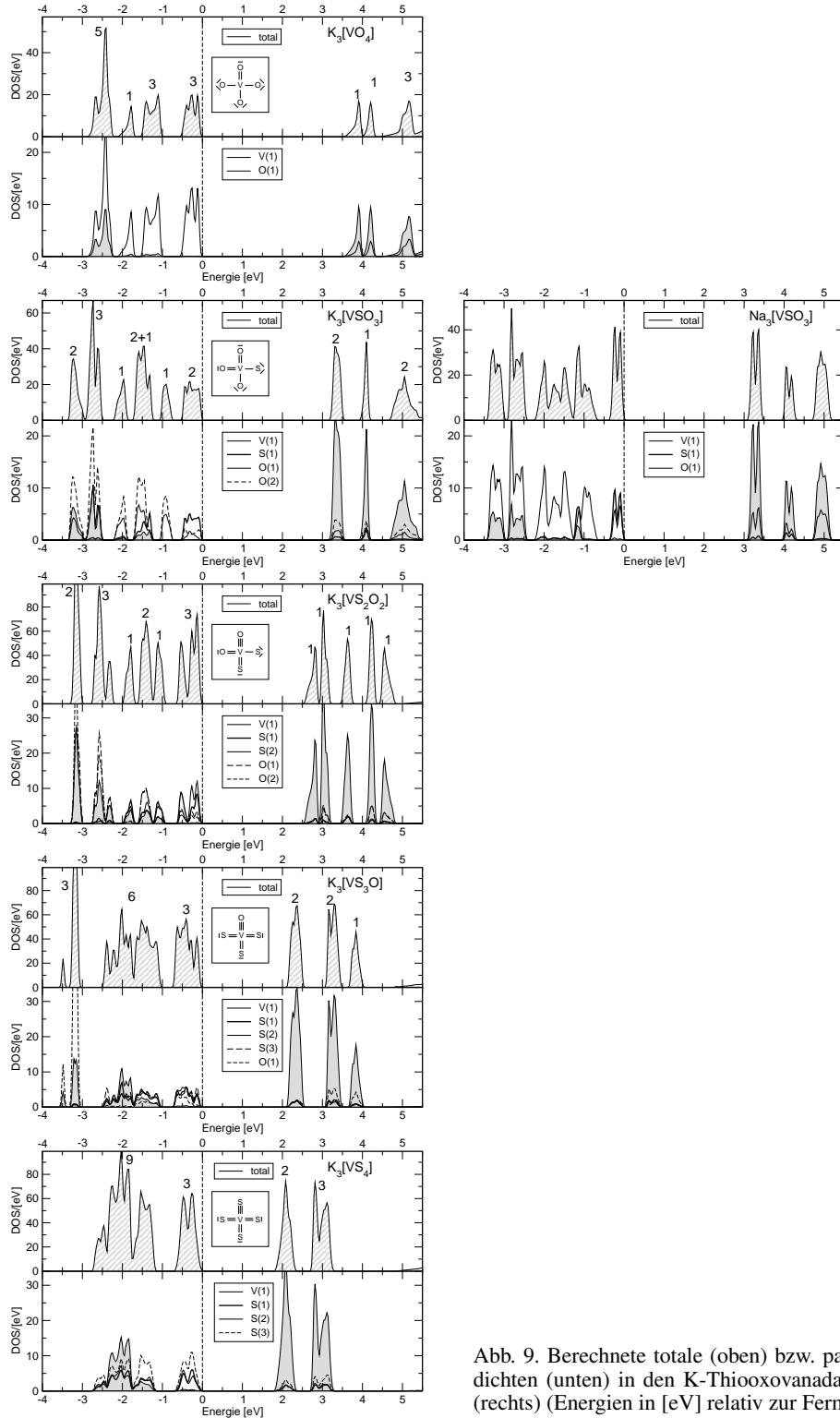


Abb. 9. Berechnete totale (oben) bzw. partielle V-, S- und O-Zustandsdichten (unten) in den K-Thiooxovanadaten (links) und in $Na_3[VSO_3]$ (rechts) (Energien in [eV] relativ zur Fermi-Energie E_F).

von Bindung, (Molekül)struktur und optischen Eigenschaften beizutragen vermag. Gerade für die Verbindungsklasse der Oxovanadate scheint dies vor dem Hintergrund ihrer technischen Anwendung als Pigmente auch von erheblicher praktischer Bedeutung.

Dank

Wir danken der Adolf-Messer-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. Bei Frau Anita Becherer (AK Prof. Dr. H. Hillebrecht) bedanken wir uns für die Aufnahme der Raman-Spektren.

-
- [1] G. Krüss, K. Ohnmais, *Lieb. Ann.* **1891**, 263, 39.
 - [2] G. Krüss, K. Ohnmais, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2547.
 - [3] J. Locke, *Am. Chem. J.* **1898**, 20, 373.
 - [4] A. Müller, E. Diemann, A. C. Ranade, *Chem. Phys. Letters* **1969**, 3, 467.
 - [5] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 479.
 - [6] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1235.
 - [7] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, 24, 119.
 - [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 419397 ($K_3[VS_{2.6}O_{1.4}]$), 419398 ($K_3[VS_2O_2]$), 419399 ($K_3[VS_{3.4}O_{0.6}]$), 419400 ($K_3[VSO_3]$) und 419401 ($Na_3[VSO_3]$) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
 - [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.
 - [10] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data. University Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
 - [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
 - [12] J. M. van den Berg, R. de Vries, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* **1964**, B67, 178.
 - [13] P. Dürichen, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 309.
 - [14] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, JANA2000. The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Praha (Czech Republic) **2000**.
 - [15] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, 14, 67.
 - [16] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 13164.
 - [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvassnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. TU Wien, Wien (Österreich) **2006** ISBN3-9501031-1-2.
 - [18] M. G. Barker, A. J. Hooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1513.
 - [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
 - [20] R. Olazcuaga, J.-P. Parant, J.-M. Réau, C. Fouassier, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1971**, 273, 1358.
 - [21] G. Meyer, R. Hoppe, *Rev. Chim. Mineral.* **1975**, 12, 454.
 - [22] R. Olazcuaga, J. M. Réau, G. LeFlem, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 412, 271.
 - [23] D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1859.
 - [24] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
 - [25] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **2005**.
 - [26] F. Gonzalez-Vilchez, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1416.