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 $\text{Pna}2_1$ (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 ($\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$),
meta-Thiophosphate ($\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$) und/oder
Thiohypodiphosphate ($\text{P}_2\text{S}_4^{2-}$) [1–5].

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

* 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

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

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 (Fp: $575 \pm 5^\circ\text{C}$) im Temperaturgefälle von $550 \rightarrow 350^\circ\text{C}$ bildeten sich orangerote 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 Weissenbergaufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) eines orangeroten, nadelförmigen Einkristalles zeigten orthorhombische Symmetrie. Mit den beobachteten Auslöschungsbedingungen: Reflexe $0k l$ nur vorhanden für $k + l = 2n$ und Reflexe $h0 l$ 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 $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ die Intensitäten von 1165 Reflexen vermessen. Nach näherungsweise Korrektur der Absorption nach der Kristallgestalt und den weiteren winkelabhängigen Korrekturen sowie Mittelung über symmetrieäquivalente 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 aufgespaltenen 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:	$a = 1175,8(5) \text{ pm}$ $b = 890,1(4) \text{ pm}$ $c = 663,3(4) \text{ pm}$
Volumen der EZ:	$V = 694,20 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	$n = 4$
Absorptionskoeffizient ($\text{MoK}\alpha$) (cm^{-1}):	$\mu = 279,07$
Dichte röntgenogr. ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$):	$\rho_x = 4,61$
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: International Tables	

Atomparameter (alle Atome besetzen die Punktlage 4a):

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

R-Wert: 0,094

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

Zahl der verfeinerten Parameter: 38

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

Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als

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

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 Ti-S 1,8 pm, Sn-S 1,7 pm, P-S 1,6 pm und für die Winkelangaben $0,4^\circ$.

Ti – S4	312,4	Sn – S1	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		
Pi – S4	201,2	S4 – P – S2	108,2
– S2	206,0	S4 – P – S3	109,6
– S3	206,2	S4 – P – S1	108,9
– S1	207,1	S2 – P – S3	112,1
		S2 – P – S1	108,7
		S3 – P – S1	109,3

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der TiSnPS_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 Einfachbindungsradien 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 TiSnPS_4 zu $1,25$ errechnet.

Die Ti^+ -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 $\text{Ti}^+ - \text{S}^{2-}$: 214 pm und für $\text{Sn}^{2+} - \text{S}^{2-}$: 275 pm.

Abb. 2. FIR/IR-Raumtemperaturspektrum (a) und Tieftemperatur-Raman-Aufnahme (b) des TiSnPS_4 .Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen TiSnPS_4 mit Intensitätsangaben und Zuordnung.

PS_4^{3-} [17]	Zuordnung T_d	Zuordnung C_{3v}	TiSnPS_4 Raman (-196°C)	FIR/IR (20°C)
215	$\nu_2(\text{E})$	Gitterschw. E_g	154 w 185 w	
270	$\nu_4(\text{F}_2)$	$\begin{matrix} \text{A}_1 \\ \text{Komb.?} \\ \text{E} \end{matrix}$	220 m $\begin{cases} 269 \text{ w} \\ 279 \text{ vw, sh} \end{cases}$	$\begin{matrix} 218 \text{ w, sh} \\ 246 \text{ s} \\ 261 \text{ w} \\ 276 \text{ s} \end{matrix}$
416	$\nu_1(\text{A}_1)$	A_1	419 vs	416 w
548	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\begin{matrix} \text{A}_1 \\ \text{E} \end{matrix}$	$\begin{cases} 536 \text{ w} \\ 556 \text{ m} \\ 567 \text{ m} \end{cases}$	$\begin{matrix} 534 \text{ w} \\ 557 \text{ w} \end{matrix}$

(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 TiSnPS_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 $\pm 5^\circ\text{C}$ bei 1000°C) durchgeführt [16].

Tabelle 3 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des TlSnPS₄ mit ihren Intensitäten und der Zuordnung in Anlehnung an die Werte des „freien“ PS₄³⁻-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 TlSnPS₄ eine Verzerrung der schwingungsspektroskopisch relevanten PS₄³⁻-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 PS₄³⁻-Anions der Titelverbindung eine angenäherte C_{3v}-Symmetrie herangezogen wird. Eine Schwingungsanalyse für eine solche PS₄³⁻-Baueinheit ergibt [18, 19]:

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

wobei alle Species sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind. 2 A₁ + 1 E entstammen Valenz- und 1 A₁ + 2 E Deformationsschwingungen.

Die Zuordnung der TlSnPS₄-Schwingungsfrequenzen (Tab. 3) läßt sich ausgehend von den Frequenzwerten des „freien“ PS₄³⁻-Anions (wäßrige Lösung) [17] vornehmen. Die geringen Unterschiede der Bandenlagen zwischen Raman- und FIR/IR-Spektrum sind durch die unterschiedlichen Aufnahmetemperaturen bedingt. Neben der Symmetrierniedrigung des PS₄³⁻ von T_d nach angenähert C_{3v} im Kristall kommt es zusätzlich zu einer Aufhebung der Entartung der E-Moden, so daß eine niedrigere PS₄³⁻-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. Parnsen, 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. Declercq u. M. M. Woolfson, University of York, York, England, 1978.
- [9] Multan 78, a system of computer programs, in Kombination mit XMY 84; T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **A 39**, 193 (1983).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976, unveröffentlicht.
- [11] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213.
- [12] H. Schäfer, G. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. **20b**, 811 (1965).
- [13] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **34b**, 1337 (1979).
- [14] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B 25**, 925 (1969); Acta Crystallogr. **B 26**, 1046 (1970).
- [15] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 31 (1972).
- [16] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [17] R. Becker, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 1982.
- [18] A. Müller, N. Mohan, P. Cristophliemk, I. Tossidis u. M. Dräger, Spectrochim. Acta **29A**, 1345 (1973).
- [19] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- [20] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York 1982.