$(C_2H_5P)_n$ vom Sdp. $112-4^\circ C/\sim 2 \cdot 10^{-4}$ mm entspr. 58% der Theorie.

$(C_2H_5P)_n$ ($n = 4: 240,1; n = 5: 300,3$):

Ber. 51,59% P, Gef. 52,0% P,

Mol.-Gew. 266, 270 (kryoskop. in Benzol).

Raman-Spektrum: 145(4), 176(6), 205(7), 257(9), 320(5), 362(6), 409(9), 442(3), 476(7), 500(5), 620(2), 647(10), 745(3), 973(5), 1030(6),

1230(7), 1373(4), 1416(6), 1452(6), 2723(4), 2809(4), 2864(9), 2899(10), 2925(10), 2959(9).

IR-Spektrum: 319 sschw, 362 sschw, 442 sschw, 474 sschw, 499 sschw, 647 m, 738 m, 962 schw, 1026 m, 1227 m, 1372 m, 1412 m, 1450 st, 2721 schw, 2811 schw, 2869 st, 2899 st, 2925 sst, 2958 sst.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Die Kristallstruktur von Kalium-tetrathio-phosphat K_3PS_4

HERBERT SCHÄFER, G. SCHÄFER und ARMIN WEISS

Anorganisch-chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **20 b**, 811 [1965]; eingegangen am 8. Juni 1965)

Die Kristallstruktur-Bestimmungen von $AlPS_4^1$ und BPS_4^2 haben gezeigt, daß diese Gitter dem SiS_2 -Typ³ nahestehen. Um den Einfluß des Strukturtyps auf die P-S-Bindungslänge zu studieren, wurden nun die P-S-Abstände in einem Tetrathio-phosphat mit isolierten PS_4^{3-} -Ionen, dem K_3PS_4 bestimmt.

K_3PS_4 kristallisiert in farblosen, orthorhombischen prismatischen Nadeln. Es wird an feuchter Luft unter H_2S -Abspaltung hydrolysiert. Die Struktur ist isotyp mit der von $(NH_4)_3AsS_4^4$ und $(NH_4)_3VS_4^5$. Die genauen Parameter wurden aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen abgeleitet.

Die PS_4 -Tetraeder sind leicht verzerrt. Die P-S-Abstände betragen 2,02 Å, 2,04 Å, 2,08 Å und 2,08 Å, sind also im Mittel kürzer als die entsprechenden Abstände im $AlPS_4$ (2,09 Å) und BPS_4 (2,16 Å). Im Phosphor(V)-sulfid P_4S_{10} sind die P-S-Abstände der Brückenatome ($\overline{P-S-P}$) 2,09 Å, die der „iso-

lierten“ S-Atome ($\overline{P-S} \longleftrightarrow \overline{P=S}$) 1,96 Å lang⁶. Innerhalb der PS_4 -Tetraeder sind die Schwefelatome 3,47 Å, 3,36 Å, 3,33 Å und 3,32 Å voneinander entfernt. Die kürzesten S-S-Abstände zwischen benachbarten Tetraedern betragen 3,62 Å.

Kristallographische Daten für K_3PS_4

Orthorhombisch - D_{2h}^{16} - Pnma, $a = 9,10 \pm 0,01$ Å, $b = 10,51 \pm 0,01$ Å, $c = 9,01 \pm 0,01$ Å, $d_{exp} =$

$2,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_x = 2,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$.

$$\left. \begin{array}{l} 4 \text{ P in } 4 \text{ c} \\ 4 \text{ S in } 4 \text{ c} \\ 4 \text{ S in } 4 \text{ c} \\ 8 \text{ S in } 8 \text{ d} \\ 4 \text{ K in } 4 \text{ c} \\ 8 \text{ K in } 8 \text{ d} \end{array} \right\} \text{ mit } x = \begin{cases} 0,276 \\ 0,292 \\ 0,478 \\ 0,168 \\ 0,352 \\ 0,548 \end{cases} \quad y = \begin{cases} 0,250 \\ 0,250 \\ 0,250 \\ 0,085 \\ 0,250 \\ 0,042 \end{cases} \quad z = \begin{cases} 0,025 \\ 0,248 \\ 0,926 \\ 0,959 \\ 0,585 \\ 0,196 \end{cases}$$

$R_{0kl} = 0,129$; $R_{1kl} = 0,170$; $R_{2kl} = 0,145$ und $R_{3kl} = 0,169$.

Darstellung der Kristalle

50 g (= 0,892 Mol) KOH-Plätzchen wurden in einem 200-ml-Zweihalskolben mit 10 cm³ Wasser versetzt. In die Mischung wurde solange H_2S eingeleitet, bis alles KOH in Lösung gegangen war. Dabei nahm sie allmählich eine rotbraune Farbe an. Dann wurden unter kräftigem Rühren 9,2 g (= 0,021 Mol) P_4S_{10} portionsweise innerhalb von 15 Min. zugesetzt. Das P_4S_{10} löste sich unter stark exothermer Reaktion. Beim Abkühlen schied sich die gewünschte Verbindung in farblosen Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle auf einem Tonteller abgepreßt. Die Ausbeute betrug 15,5 g.

Analysewerte für K_3PS_4 (Gewichts-%)	Gefunden	Berechnet
Kalium: (flammenphotometrisch)	42,5	42,2
Phosphor: (als $Mg_2P_2O_7$)	10,9	11,0
Schwefel: (jodometrisch titriert)	45,6	45,3
		46,3

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf der Datenverarbeitungsanlage Siemens 2002 sowie Herrn cand. chem. M. FARIBORZ für seine Mitarbeit bei der Darstellung und Analyse der Verbindung.

¹ A. WEISS u. H. SCHÄFER, Naturwissenschaften **47**, 495 [1960].

² A. WEISS u. H. SCHÄFER, Z. Naturforschg. **18 b**, 81 [1963].

³ E. ZINTL u. K. LOOSEN, Z. physik. Chem. Abt. A **174**, 301 [1935]; W. BÜSSEM, F. FISCHER u. E. GRUNER, Naturwissenschaften **23**, 740 [1935].

⁴ H. SCHÄFER, G. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforschg. **18 b**, 665 [1963].

⁵ H. SCHÄFER, P. MORITZ u. A. WEISS, Z. Naturforschg. **20 b**, 603 [1965].

⁶ A. VOS u. E. H. WIBENGA, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 217 [1955].