Die Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) vom Typ $M[PS_4]$ ($M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$): Synthese, Kristallstruktur und ^{31}P -NMR-Untersuchungen

The $M[PS_4]$ -Type Lanthanide(III) *ortho*-Thiophosphates(V) ($M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$): Synthesis, Crystal Structure, and ^{31}P NMR Investigations

Theresa Komm, Dietrich Gudat und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Th. Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241.

E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **61b**, 766–774 (2006); eingegangen am 26. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

Single crystals of the lanthanide(III) thiophosphates(V) with the composition $M[PS_4]$ ($M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$) are formed within seven days at 950 °C by oxidation of the lanthanide metals and red phosphorus with sulfur (molar ratio: 1 : 1 : 4) in evacuated silica tubes without using any flux to avoid the entrapment of *e. g.* alkali metal cations. Their crystal structure (tetragonal, $I4_1/acd$, $Z = 16$; *e. g.* $\text{La}[PS_4]$: $a = 1098,97(5)$; $c = 1953,26(9)$ pm and $\text{Er}[PS_4]$: $a = 1062,41(5)$; $c = 1892,38(9)$ pm for the borderline representatives discussed here) is built up by a distorted cubic closest packing of discrete $[PS_4]^{3-}$ tetrahedra ($d(\text{P}^{5+}–\text{S}^{2-}) = 203–204$ pm; $\angle(\text{S–P–S}) = 107–116^\circ$) where the M^{3+} cations are situated in one half of the tetrahedral interstices, the same way as S^{2-} in the Pt^{2+} arrangement of the *cooperite*-type PtS structure. Therefore an eightfold sulfur coordination for both crystallographically independent M^{3+} cations results in the shape of a trigonal dodecahedron. The ^{31}P -MAS-NMR spectra of $\text{La}[PS_4]$, $\text{Nd}[PS_4]$, $\text{Gd}[PS_4]$, and $\text{Er}[PS_4]$ are reported and discussed.

Key words: Lanthanides, Thiophosphates, Crystal Structures, ^{31}P NMR Investigations

Einleitung

In letzter Zeit hat das Interesse an durch Alkalimetalle derivatisierte Seltenerd-Metall(III)-Thiophosphaten(V) stark zugenommen, wie die Vielzahl an jüngst publizierten Verbindungen mit ganz unterschiedlichen Zusammensetzungen, z. B. $\text{Li}_9\text{Nd}_2[PS_4]_5$ [1], $\text{K}_3\text{La}[PS_4]_2$ [2], $\text{Rb}_3\text{Er}_3[PS_4]_4$ [3] und $\text{Cs}_3\text{Pr}_5[PS_4]_6$ [4], eindrucksvoll aufzeigt. Die vermeintlich „einfacheren“ Lanthanid(III)-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = \text{La–Nd}$ [5], Sm [6], Gd–Er [7]) [8] dagegen wurden trotz vereinzelter Veröffentlichungen in den letzten Jahrzehnten [5–8] jedoch noch nie in einem umfassenden Überblick über *alle* bekannten Vertreter zusammengestellt. Daraus resultierend war selbst die Vergleichbarkeit der Gitterkonstanten bis zu der hier präsentierten Untersuchung, wo für alle Verbindungen die gleichen Meßbedingungen gelten, nicht gegeben. Auch spektroskopische Studien (meist auf schwingungsspektroskopischer Basis) wurden bislang nur an Einzelvertretern vorge-

nommen, hier werden jedoch zum ersten Mal auch ^{31}P -MAS-NMR-Messungen sowohl an dia- als auch an paramagnetischen Substanzen vorgestellt.

Experimenteller Teil

Präparate der Zusammensetzung $M[PS_4]$ sind durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente (Lanthanid-Metall $M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$: Chempur, 99,99 %; roter Phosphor: Knapsack, 99,999 %; Schwefel: Johnson-Matthey, 99,9995 %; molares Verhältnis: 1 : 1 : 4) innerhalb von sieben Tagen bei 950 °C in evakuierten Kieselglasampullen problemlos zugänglich. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle, die sich gegenüber feuchter Luft als hydrolyselabil erwiesen, wurden unter Paraffinöl ausgesucht und auf einem κ -CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius; siehe Tab. 1 zu den Einzelheiten der Meßbedingungen) röntgenographisch vermessen. Versuche zur Darstellung der analogen Europium(III)-Verbindung $\text{Eu}[PS_4]$ lieferten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen stets nur $\text{Eu}[P_2S_6]$ [9] mit zweiwertigem Europium statt der angestrebten Zielverbindung. Ebenso blieben die

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = La-Nd, Sm, Gd-Er$) und ihre Bestimmung^a.

a) *Kristallographische Daten*. Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe: $I4_1/acd$ (Nr. 142), Zahl der Formeleinheiten: $Z = 4$.

Verbindung	Gitterkonstanten			V_m^b	D_x^c
	a (pm)	c (pm)	c/a		
La[PS ₄]	1098,97(5)	1953,26(9)	1,777(5)	88,788(8)	3,358(8)
Ce[PS ₄]	1093,06(5)	1940,98(9)	1,776(5)	87,284(8)	3,429(8)
Pr[PS ₄]	1087,71(5)	1932,03(9)	1,776(5)	86,033(8)	3,488(8)
Nd[PS ₄]	1085,12(5)	1928,31(9)	1,777(5)	85,459(8)	3,551(8)
Sm[PS ₄]	1077,63(5)	1916,42(9)	1,778(5)	83,763(8)	3,696(8)
Gd[PS ₄]	1072,39(5)	1910,50(9)	1,782(5)	82,695(8)	3,827(8)
Tb[PS ₄]	1069,28(5)	1903,75(9)	1,780(5)	81,925(8)	3,883(8)
Dy[PS ₄]	1066,10(5)	1899,13(9)	1,781(5)	81,241(8)	3,960(8)
Ho[PS ₄]	1063,57(5)	1895,04(9)	1,782(5)	80,682(8)	4,017(8)
Er[PS ₄]	1062,41(5)	1892,38(9)	1,781(5)	80,393(8)	4,061(8)

c) *Datenreduktion*. Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur: Programm HABITUS/X-SHAPE [32].

Verbindung	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetrie-unabhängig	R_{int}	R_σ	Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$
La[PS ₄]	13766	682	0,082	0,033	396
Ce[PS ₄]	14214	670	0,060	0,021	501
Pr[PS ₄]	12281	657	0,060	0,019	525
Nd[PS ₄]	12467	652	0,038	0,015	567
Sm[PS ₄]	11096	639	0,059	0,023	499
Gd[PS ₄]	11889	633	0,048	0,017	473
Tb[PS ₄]	9845	631	0,076	0,028	402
Dy[PS ₄]	11642	624	0,059	0,018	548
Ho[PS ₄]	9041	616	0,074	0,028	524
Er[PS ₄]	11543	612	0,035	0,014	547

^a Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-416187 (La[PS₄]), CSD-416192 (Ce[PS₄]), CSD-416189 (Pr[PS₄]), CSD-416188 (Nd[PS₄]), CSD-416190 (Sm[PS₄]), CSD-416195 (Gd[PS₄]), CSD-416191 (Tb[PS₄]), CSD-416193 (Dy[PS₄]), CSD-416186 (Ho[PS₄]) und CSD-416194 (Er[PS₄]) angefordert werden; ^b molares Volumen (in cm³ · mol⁻¹); ^c berechnete Dichte (in g · cm⁻³).

b) *Meßparameter*. Meßgerät: κ -CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius); verwendete Strahlung: Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 71,07$ pm; Graphitmonochromator).

Verbindung	Meßbereich			Meßgenze	$F(000)$	Absorptionskoeffizient (μ /mm ⁻¹)
	$\pm I_{hmax}$	$\pm I_{kmax}$	$\pm I_{lmax}$	θ_{max} (grd)		
La[PS ₄]	14	14	25	27,5	2176	8,78
Ce[PS ₄]	14	14	24	27,5	2192	9,41
Pr[PS ₄]	14	14	24	27,5	2208	10,11
Nd[PS ₄]	14	14	24	27,5	2224	10,74
Sm[PS ₄]	13	13	24	27,5	2256	12,18
Gd[PS ₄]	13	13	24	27,5	2288	13,72
Tb[PS ₄]	13	13	24	27,5	2304	14,66
Dy[PS ₄]	13	13	24	27,5	2320	15,52
Ho[PS ₄]	13	13	24	27,5	2336	16,45
Er[PS ₄]	13	13	24	27,5	2352	17,41

d) *Strukturlösung und -verfeinerung*. Programme SHELXS-97 [33] und SHELXL-97 [33], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [34].

Verbindung	R_1	R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	wR_2	Goodness of Fit (Goof)	Extinction (g)	Restelektroendichte (ρ in e ⁻ · 10 ⁶ pm ⁻³)
						max min
La[PS ₄]	0,046	0,018	0,036	0,916	0,00054(2)	0,65 -0,73
Ce[PS ₄]	0,041	0,023	0,034	1,095	0,00046(2)	0,44 -0,37
Pr[PS ₄]	0,037	0,025	0,045	1,220	0,00031(2)	0,52 -0,47
Nd[PS ₄]	0,031	0,024	0,060	1,190	0,00131(6)	0,44 -0,58
Sm[PS ₄]	0,041	0,026	0,037	1,095	0,00108(3)	0,48 -0,46
Gd[PS ₄]	0,028	0,019	0,049	1,076	0,00118(4)	0,51 -0,73
Tb[PS ₄]	0,039	0,017	0,029	0,794	0,00021(1)	0,35 -0,44
Dy[PS ₄]	0,025	0,021	0,049	1,153	0,00171(5)	0,58 -0,97
Ho[PS ₄]	0,027	0,022	0,052	1,103	0,00419(8)	0,65 -0,87
Er[PS ₄]	0,023	0,019	0,047	1,132	0,00040(2)	0,60 -0,65

Tab. 2. Atomkoordinaten für die Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = \text{La-Nd, Sm, Gd-Er}$; $M1$ in $8b$ (0, $1/4$, $1/8$); $M2$ in $8a$ (0, $1/4$, $3/8$); P in $16e$ (x , 0, $1/4$); S1 und S2 in $32g$ (x , y , z)).

		x/a	y/b	z/c
$M = \text{La}$	P	0,03703(11)	0	$1/4$
	S1	0,25147(9)	0,31937(8)	0,08532(4)
	S2	0,09465(8)	0,11167(8)	0,00164(5)
$M = \text{Ce}$	P	0,03714(11)	0	$1/4$
	S1	0,25201(9)	0,31947(8)	0,08603(4)
	S2	0,09372(7)	0,11160(8)	0,00206(5)
$M = \text{Pr}$	P	0,03726(11)	0	$1/4$
	S1	0,25233(9)	0,31928(8)	0,08657(4)
	S2	0,09229(7)	0,11154(8)	0,00228(5)
$M = \text{Nd}$	P	0,03744(12)	0	$1/4$
	S1	0,25255(8)	0,31892(8)	0,08698(4)
	S2	0,09193(8)	0,11169(8)	0,00251(4)
$M = \text{Sm}$	P	0,03735(12)	0	$1/4$
	S1	0,25323(9)	0,31854(9)	0,08764(5)
	S2	0,09035(8)	0,11170(9)	0,00298(6)
$M = \text{Gd}$	P	0,03760(11)	0	$1/4$
	S1	0,25356(8)	0,31843(7)	0,08817(4)
	S2	0,08926(8)	0,11168(8)	0,00302(4)
$M = \text{Tb}$	P	0,03718(11)	0	$1/4$
	S1	0,25370(9)	0,31787(8)	0,08862(5)
	S2	0,08841(8)	0,11162(8)	0,00368(5)
$M = \text{Dy}$	P	0,03748(11)	0	$1/4$
	S1	0,25458(7)	0,31809(7)	0,08885(4)
	S2	0,08807(7)	0,11177(7)	0,00374(4)
$M = \text{Ho}$	P	0,03747(12)	0	$1/4$
	S1	0,25499(8)	0,31811(8)	0,08909(4)
	S2	0,08759(8)	0,11190(8)	0,00387(4)
$M = \text{Er}$	P	0,03733(12)	0	$1/4$
	S1	0,25530(7)	0,31804(8)	0,08940(4)
	S2	0,08715(8)	0,11202(8)	0,00412(4)

entsprechenden Versuche zur Synthese von $M[PS_4]$ mit $M = \text{Tm}$ [8], Yb [10] und Lu [11] erfolglos. In den letzten drei Fällen erhielt man nur Kristalle der *ortho*-Oxophosphate $M[PO_4]$ im *Xenotim*-Typ [12], die durch Reaktionen mit der Glaswand der Ampulle entstanden sind.

Für die meisten *ortho*-Thiophosphate lagen zwar bereits singuläre Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vor, erstmals gelang es nun jedoch, die komplette Serie $M[PS_4]$ ($M = \text{La-Nd, Sm, Gd-Er}$) mit der tetragonalen Kristallstruktur des $\text{Y}[PS_4]$ -Typs [13] auf ein und demselben Meßgerät (κ -CCD-Röntgendiffraktometer; Bruker-Nonius) zu studieren und strukturell im Detail zu charakterisieren. Die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalysen (Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter) sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 4.

^{31}P -MAS-NMR-Spektren an pulverförmigen Proben von $\text{La}[PS_4]$, $\text{Nd}[PS_4]$, $\text{Gd}[PS_4]$ und $\text{Er}[PS_4]$ wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker-AV400-Spektrometer (Reso-

Tab. 3. Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\{\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + U_{13}\cos\beta)\}]$ (pm^2) für die Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = \text{La-Nd, Sm, Gd-Er}$; $M1$ in $8b$, $M2$ in $8a$, P in $16e$, S1 und S2 in $32g$).

	$M1$	$M2$	P	S1	S2
$M = \text{La}$	143(4)	146(4)	159(3)	212(2)	176(2)
$M = \text{Ce}$	174(2)	134(1)	168(3)	213(2)	192(2)
$M = \text{Pr}$	136(2)	114(2)	128(3)	184(2)	155(2)
$M = \text{Nd}$	107(2)	124(2)	119(3)	170(2)	152(2)
$M = \text{Sm}$	139(2)	112(2)	139(3)	183(2)	161(2)
$M = \text{Gd}$	134(2)	136(2)	140(3)	190(2)	175(2)
$M = \text{Tb}$	192(1)	157(1)	191(3)	227(2)	203(2)
$M = \text{Dy}$	94(1)	96(1)	91(2)	143(2)	130(2)
$M = \text{Ho}$	86(2)	86(2)	91(3)	136(2)	127(2)
$M = \text{Er}$	103(1)	106(1)	112(2)	153(2)	148(2)

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände (d in pm) und Winkel ($\angle$ in $^\circ$) für die Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = \text{La-Nd, Sm, Gd-Er}$).

	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$
$M1-S1$ ($4\times$)	297,0(2)	295,6(2)	294,1(2)	293,4(2)	291,6(2)
$M1-S2$ ($4\times$)	303,3(2)	300,5(2)	298,3(2)	297,1(2)	293,9(2)
$M2-S1$ ($4\times$)	294,0(2)	291,5(2)	289,4(2)	288,2(2)	285,1(2)
$M2-S2$ ($4\times$)	308,4(2)	306,9(2)	305,3(2)	304,8(2)	303,1(2)
$P-S1$ ($2\times$)	203,6(2)	203,6(2)	203,5(2)	203,6(2)	203,1(2)
$P-S2$ ($2\times$)	203,8(2)	203,6(2)	203,9(2)	203,5(2)	203,6(2)
$S1-P-S1'$	109,9(1)	110,2(1)	110,6(1)	110,9(1)	111,6(1)
$S1-P-S2$ ($2\times$)	107,9(1)	108,6(1)	108,4(1)	108,2(1)	107,0(1)
$S1-P-S2'$ ($2\times$)	108,7(1)	107,7(1)	107,5(1)	107,3(1)	108,0(1)
$S2-P-S2'$	113,8(1)	114,1(1)	114,6(1)	114,9(1)	115,4(1)
	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$
$M1-S1$ ($4\times$)	290,3(2)	289,2(2)	289,1(2)	288,0(2)	287,0(2)
$M1-S2$ ($4\times$)	292,4(2)	290,1(2)	289,2(2)	288,8(2)	288,7(2)
$M2-S1$ ($4\times$)	283,2(2)	281,8(2)	280,1(2)	278,9(2)	278,1(2)
$M2-S2$ ($4\times$)	301,6(2)	301,4(2)	300,5(2)	299,8(2)	299,6(2)
$P-S1$ ($2\times$)	203,3(2)	202,7(2)	202,9(2)	202,8(2)	202,9(2)
$P-S2$ ($2\times$)	203,5(2)	204,0(2)	203,4(2)	203,3(2)	203,5(2)
$S1-P-S1'$	112,0(1)	112,7(1)	112,6(1)	112,8(1)	113,0(1)
$S1-P-S2$ ($2\times$)	106,8(1)	107,8(1)	107,6(1)	106,5(1)	107,4(1)
$S1-P-S2'$ ($2\times$)	107,7(1)	106,4(1)	106,5(1)	107,4(1)	106,4(1)
$S2-P-S2'$	115,9(1)	115,9(1)	116,3(1)	116,5(1)	116,6(1)

nanzfrequenz: 161,9 MHz) unter Verwendung von Rotoren mit 4 mm Durchmesser bei Rotationsfrequenzen (ν_r) zwischen 5 und 15 kHz gemessen. Alle Spektren wurden mit Einzugs-Sequenzen (Anregungspulse: 90° für $\text{La}[PS_4]$ und $\text{Nd}[PS_4]$ bzw. 30° für $\text{Gd}[PS_4]$ und $\text{Er}[PS_4]$) erhalten. Bei paramagnetischen Proben betrug die Wartezeit zwischen zwei Anregungspulsen aufgrund kurzer T_1 -Relaxationszeiten 100 ms, bei Messungen am diamagnetischen $\text{La}[PS_4]$ ($T_1 = 180$ s) 300 s. Chemische Verschiebungen wurden unter Verwendung von $(\text{NH}_4)[\text{H}_2\text{PO}_4]$ als sekundärer Referenz ($\delta = 0,8$) auf externe 85-proz. $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ ($\bar{\epsilon} = 40,480747$ MHz) referenziert.

Die Hauptwerte δ_{H} der magnetischen Abschirmungstensoren von $\text{La}[PS_4]$ und $\text{Nd}[PS_4]$ wurden durch Analyse der

Abb. 1. Blick auf die Kristallstruktur der Thiophosphate $M[PS_4]$ ($M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$) im $Y[PS_4]$ -Typ entlang $[010]$.

Intensitäten der Rotationsseitenbandenscharen mit Hilfe des Programms WINMAS bestimmt. Im Falle von $Gd[PS_4]$ und $Er[PS_4]$ war die Anzahl der Seitenbanden für eine entsprechende Analyse zu groß und die isotropen Verschiebungen wurden aus dem 1. Moment der Seitenbandenschar bestimmt. Anisotropie und Asymmetrie des Abschirmungstensors wurden durch Vergleich des Profils der Seitenbandenschar mit simulierten Ruhespektren abgeschätzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die tetragonale Kristallstruktur der Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) (Abb. 1) vom Formeltyp $M[PS_4]$ ($M = \text{La–Nd, Sm, Gd–Er}$; Raumgruppe: $I4_1/acd$, $Z = 4$; z. B. $a = 1098,97(5)$, $c = 1953,26(9)$ pm für $La[PS_4]$ und $a = 1062,41(5)$, $c = 1892,38(9)$ pm für $Er[PS_4]$ bei den beiden Randvertretern) enthält diskrete $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder (Abb. 2, oben) und trigonal-dodekaedrische $[MS_8]^{13-}$ -Polyeder (Abb. 2, Mitte und unten) als charakteristische Baueinheiten. Dabei gruppieren sich stets vier $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder in ebenfalls tetraedrischer Anordnung um die M^{3+} -Kationen als chelatisierende, also kantenverknüpfende Liganden, so daß jeweils eine Koordinationszahl von acht mit Koordinationspolyedern aus Schwefel in Form eines Trigondodekaeders resultiert. Das gilt für beide kristallographisch unabhängigen M^{3+} -Kationen, wobei jedoch $(M1)^{3+}$ die Wyckoff-Lage $8b$ (Symmetrie: 2.22), $(M2)^{3+}$ dagegen die Wyckoff-Lage $8a$ (Symmetrie: $\bar{4}$) besetzt. Alle Metall-Schwefel-Abstände bewegen sich, wie der

Abb. 2. Koordinationsumgebung der isolierten $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder (oben) und der beiden kristallographisch unterschiedlichen M^{3+} -Kationen (Mitte und unten).

Tabelle 4 zu entnehmen ist, in den zu erwartenden Bereichen (z. B. $d(\text{La}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 294\text{--}308$ pm und $d(\text{Er}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 278\text{--}300$ pm), vergleicht man etwa mit den entsprechenden Sesquisulfiden M_2S_3 (z. B. La_2S_3 im A-Typ [14]: $d(\text{La}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 291\text{--}309$ pm mit $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 7$ und 8 sowie Er_2S_3 im D-Typ [15]: $d(\text{Er}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 261\text{--}294$ pm mit $\text{CN}(\text{Er}^{3+}) = 6$ und 7). Jeweils vier um ein $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder angeordnete M^{3+} -Kationen bilden zusammen mit vier Schwefelatomen ein Arrangement, das einem zentrierten S_4N_4 -Molekül [16] entspricht, wobei das Phosphorzentralatom (Wyckoff-Lage: $16e$; Symmetrie: $.2.$) jedoch um rund 40 pm aus der Ebene, welche die M^{3+} -Kationen aufspannen, ausgelenkt ist. Die Phosphor-Schwefel-Abstände innerhalb der isolierten $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder ($d(\text{P}^{5+}-\text{S}^{2-}) = 203\text{--}204$ pm) sind auffallend einheitlich und verglichen mit der Summe der Ionenradien (286 pm nach Shannon [17]) relativ kurz, was für signifikante Doppelbindungsanteile resultie-

Abb. 3. Koordinationsumgebungen der M^{3+} -Kationen durch die $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder; oben: $M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}$; unten links: $M = \text{Sc}$; unten rechts: $M = \text{Lu}$.

rend aus $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen spricht. Dagegen zeigen die Bindungswinkel innerhalb der $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder ($\angle(\text{S}-\text{P}-\text{S}) = 107 - 116^\circ$) nur leichte Verzerrungen, wenn man mit dem Idealwert von $109,5^\circ$ vergleicht.

Betrachtet man die $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder als einzelne Teilchen, reduziert sie also auf ihren Schwerpunkt (oder der Einfachheit halber schlicht auf das zentrale Phosphoratom), so fällt auf, daß sie eine verzerrte kubisch-dichteste Kugelpackung ausbilden. Dabei besetzen die Lanthanid-Kationen M^{3+} die Hälfte der Tetraederlücken etwa in der gleichen Weise wie die S^{2-} -Anionen in PtS (*Cooperit*-Typ) [18] innerhalb der dichtesten Packung von Pt^{2+} -Kationen. Die leicht aus der Ebene der Lanthanid-Kationen ausgelenkten Phosphoratom befinden sich jedoch stets leicht ober- oder unterhalb dieser Ebene, also ganz wie von den Pb^{2+} -Kationen bezogen auf das quadratische Netz der O^{2-} -Anionen im roten PbO (*Lithargit*-Typ) [19] bekannt, wobei natürlich der prinzipiell anders geartete Aufbau des PtS -Typs zu berücksichtigen ist (vgl. dazu etwa [20]).

Vergleicht man den soeben beschriebenen $\text{Y}[PS_4]$ -Typ [13] mit den bereits bekannten Strukturen von $\text{Lu}[PS_4]$ [11] und $\text{Sc}[PS_4]$ [21], so werden große Ähnlichkeiten der Strukturen innerhalb der Selten-Erd-Metall(III)-Thiophosphate(V) evident. Für alle drei Verbindungen ergibt sich, wie für Selten-Erd-

Abb. 4. Blick auf die Elementarzellen von $\text{Sc}[PS_4]$ (oben) und $\text{Lu}[PS_4]$ (Mitte) entlang $[010]$ und Sicht auf einen Schnitt in Nullhöhe ($z/c \approx 0$) entlang $[001]$ der Lanthanid(III)-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}$) im $\text{Y}[PS_4]$ -Typ (unten).

Metall(III)-Verbindungen mit Strukturwechsel stets bekannt [3], zunächst eine Erniedrigung der Koordinationszahl des M^{3+} -Kations mit sinkendem Ionenradius von in diesem Falle *acht* im $\text{Y}[PS_4]$ -Typ [13] auf *sieben* in $\text{Lu}[PS_4]$ [11] und $\text{Sc}[PS_4]$ [21]. Erreicht wird dies dadurch, daß sich eines der chelatisierend koordinierenden $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder mit einer Ecke weiter vom M^{3+} -Kation wegbewegt (Abb. 3) und

Tab. 5. Isotope chemische Verschiebungen ($\delta_{iso}(^{31}P)$) und Hauptwerte des Abschirmungstensors (δ_{ii}) für Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V) $M[PS_4]$ ($M = La, Nd, Gd, Er$).

	δ_{iso}	δ_{11}	δ_{22}	δ_{33}	$\Delta\delta$	η
La[PS ₄]	67,2	108	86	8	−89	0,36
Nd[PS ₄]	−725,5 ^a	−238	−567	−1371	−969	0,50
Gd[PS ₄]	3777(100) ^{b,c}	5490(200) ^c	4330(100) ^c	1510(100) ^c	−3400(100) ^{c,d}	0,51(5) ^{c,d}
Er[PS ₄]	1210(100) ^{b,c}	2865(200) ^c	1820(100) ^c	−1057(100) ^c	−3400(200) ^{c,d}	0,46(5) ^{c,d}

^a Bei $\nu_r = 15000$ Hz; für $9 \text{ kHz} < \nu_r < 15 \text{ kHz}$ gilt: $\delta_{iso}(\nu_r) = -760,1 - 9,2\nu_r + 0,77\nu_r^2$; ^b aus der Analyse des 1. Moments; ^c geschätzte Standardabweichungen in Klammern; ^d aus Vergleich des Intensitätsprofils der Seitenbandenschar mit simulierten Ruhespektren.

Abb. 5. Kationische Umgebung der $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder in $Sc[PS_4]$ (oben) und $Lu[PS_4]$ (unten).

sich somit aus der effektiven Koordinationssphäre [22] verabschiedet. Trotzdem ist die Form des ursprünglichen Trigondodekaeders noch gut zu erkennen. Auch ein Blick auf die Elementarzellen von monoklinem $Lu[PS_4]$ ($P2_1/n$; $a = 813,7$; $b = 642,5$; $c = 1062,9$ pm; $\beta = 97,62^\circ$ [11]), verglichen mit der von triklinem $Sc[PS_4]$ ($P1$; $a = 644,5$; $b = 665,9$; $c = 621,1$ pm; $\alpha = 91,36^\circ$; $\beta = 98,76^\circ$; $\gamma = 86,22^\circ$ [21]), zeigt dies deutlich. Sollen allerdings Verwandtschaften zu den hier vorgestellten tetragonalen $M[PS_4]$ -Vertretern vom $Y[PS_4]$ -Typ [13] hergestellt werden, so scheint dies zunächst schwierig, bis man einen Schnitt durch die Elementarzelle in Nullhöhe ($z/c \approx 0$) der c -Achse zum Vergleich heranzieht (Abb. 4). Am markantesten wird die strukturelle Änderung jedoch an der kationischen Umgebung der $[PS_4]^{3-}$ -Tetraeder sichtbar. Bildet sich beim $Y[PS_4]$ -Typ noch eine Anordnung wie bei einem phosphorzentrierten S_4N_4 -Molekül [16] aus (Abb. 2, oben), so ist eines der M^{3+} -Kationen für die $M[PS_4]$ -

Abb. 6. Koordinationspolyeder aus sechs $[PO_4]^{3-}$ -Anionen um die M^{3+} -Kationen in den Oxophosphaten $M[PO_4]$ ($M = Y, Gd-Lu$) vom *Xenotim*-Typ (oben) sowie Umgebung der $[PO_4]^{3-}$ -Tetraeder aus sechs M^{3+} -Kationen (unten).

Vertreter mit $M = Lu$ und Sc dagegen deutlich aus dieser Ebene ausgelenkt (Abb. 5).

Obwohl fälschlicherweise schon so beschrieben [5], weist der $Y[PS_4]$ -Typ nur geringe Ähnlichkeiten mit der Struktur der Selten-Erd-Metall(III)-*ortho*-Oxophosphate $M[PO_4]$ ($M = Y, Gd-Lu$) vom *Xenotim*-Typ auf. Zwar ist die *Laue*-Gruppe $4/mmm$ gleich, nicht jedoch die Raumgruppe ($Y[PS_4]$: $I4_1/acd$, $Y[PO_4]$: $I4_1/amd$). Zudem treten in den *Zirkon*-analogen Oxophosphaten sowohl über Kante

Abb. 7. ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{La}[PS_4]$, $\text{Nd}[PS_4]$, $\text{Gd}[PS_4]$ und $\text{Er}[PS_4]$ (von unten nach oben) bei Drehzahlen von 15 kHz ($M = \text{Nd-Er}$) bzw. 5 kHz ($M = \text{La}$); Chemische Verschiebungen sind relativ zu externer $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ ($\delta(^{31}\text{P}) = 0,0$) angegeben.

als auch terminal koordinierende $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraeder (Abb. 6), und zwar insgesamt *sechs* an der Zahl, in Erscheinung, so daß lediglich die chalcogenidische Koordinationssphäre eines Trigondodekaeders um die M^{3+} -Kationen für $\text{CN} = 8$ vergleichbar bleibt.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{La}[PS_4]$, $\text{Nd}[PS_4]$, $\text{Gd}[PS_4]$ und $\text{Er}[PS_4]$ sind in Abbildung 7 und die daraus ermittelten isotropen und anisotropen chemischen Verschiebungen in Tabelle 5 zusammengestellt. Im Spektrum des diamagnetischen $\text{La}[PS_4]$ (Abb. 7) tritt das Signal des $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anions bei einer isotropen chemischen Verschiebung $\delta_{\text{iso}} = 67,2$ auf. Die Bestimmung der Hauptwerte des anisotropen Abschirmungstensors durch Auswertung der Intensitäten der Rotationsseitenbanden liefert Werte von $\delta_{11} = 108$, $\delta_{22} = 86$ und $\delta_{33} = 8$. Das Auftreten einer merklichen Anisotropie von $\Delta\delta = -89$ ($\Delta\delta = \delta_{33} - (\delta_{22} + \delta_{11})/2$) erklärt sich durch die Abweichung der Geometrie des Anions von der idealen Tetraedersymmetrie, die durch Wechselwirkungen mit benachbarten Metall-Kationen und daraus resultierenden Deformationen von P-S-Bindungsabständen und -winkeln verursacht wird. Das Vorliegen eines unsymmetrischen Abschirmungstensors mit drei unterschiedlichen Hauptwerten ist vereinbar mit der niedrigen lokalen Symmetrie (C_2) am Phosphoratom. Die isotrope chemische Verschiebung wie auch die Tensorhauptwerte δ_{ii} ähneln den entsprechenden Werten in anderen diamagnetischen

ortho-Thiophosphaten(V) wie $\text{Li}_7\text{S}_2[\text{PS}_4]$ [23] oder $\text{NaNb}_2\text{S}_6[\text{PS}_4]$ [24].

Der ^{31}P -Kern von $\text{Nd}[PS_4]$ ist nach dem NMR-Spektrum im Vergleich zu dem von $\text{La}[PS_4]$ signifikant abgeschirmt ($\delta_{\text{iso}} = -725,5$). Gleichzeitig nehmen die Anisotropie des Abschirmungstensors ($\Delta\delta = 969$) und die Linienbreiten der einzelnen Rotationsseitenbanden um einen Faktor von *ca.* 10 zu, während die durch die Asymmetrie η ($\eta = (\delta_{22} - \delta_{11})/(\delta_{33} - \delta_{\text{iso}})$) ausgedrückte Form des Abschirmungstensors von $\text{Nd}[PS_4]$ ähnlich wie in $\text{La}[PS_4]$ (vgl. Tab. 5) bleibt. Die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} zeigt eine mit steigender Drehzahl zunehmende Entschirmung, die durch eine quadratische Gleichung beschrieben werden kann (siehe Tab. 5). Ähnliche Effekte wurden bereits früher in MAS-NMR-Studien an paramagnetischen Festkörpern beobachtet [25] und als Folge einer Änderung der chemischen Verschiebung mit steigender Proben temperatur erklärt, die aus einer Aufheizung des Rotors durch v_r^2 -abhängige Reibungseffekte resultiert. Diese Interpretation wird im Falle von $\text{Nd}[PS_4]$ auch durch die Beobachtung drehzahlabhängiger asymmetrischer Linienverbreiterungen gestützt, die wir als Folge eines mit steigender Drehzahl zunehmenden Temperaturgradienten in der Probe deuten.

Die ^{31}P -NMR-Signale von $\text{Er}[PS_4]$ und $\text{Gd}[PS_4]$ zeichnen sich durch zunehmende Entschirmung der Kerne gegenüber $\text{La}[PS_4]$ aus ($\delta_{\text{iso}} = 1210$ ($\text{Er}[PS_4]$) vs. 3777 ($\text{La}[PS_4]$)). Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung der einzelnen Rotationsseitenbanden auf, die Aufnahmen von MAS-Spektren bei niedrigen Rotationsfrequenzen und damit eine Untersuchung der Abhängigkeit zwischen δ_{iso} und v_r verhindert. Obwohl eine rechnerische Bestimmung der Hauptwerte des Abschirmungstensors aus den Seitenbandenintensitäten wegen der großen Zahl von Seitenbanden nicht mehr möglich ist, können in beiden Fällen aus den Intensitätsprofilen ähnliche Werte für die Tensoranisotropie und die Asymmetrie abgeschätzt werden.

Die isotropen chemischen Verschiebungen δ_{iso} der untersuchten Thiophosphate zeigen eine zufriedenstellende Korrelation mit den für die verschiedenen Lanthanid-Kationen berechneten Kontaktverschiebungen [26] (Abb. 8), *nicht* jedoch mit den zu erwartenden Pseudokontaktverschiebungen [27]. Dies läßt darauf schließen, daß die beobachtete Variation von $\delta_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ durch Änderungen im skalaren *Fermi*-Kontakt-Term dominiert wird und analog zur Änderung von $\delta(^{119}\text{Sn})$ in Selten-

Abb. 8. Korrelation berechneter Kontaktverschiebungen [26] mit experimentell beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen der Lanthanid(III)-*ortho*-Thiophosphate(V); die Fehlerbalken zeigen die geschätzten Unsicherheiten der Werte von δ_{iso} an.

Erd-Metall(III)-Zinnpyrochloren [28] $M_2Sn_2O_7$ und von $\delta(^{31}P)$ in Selten-Erd-Metall(III)-Oxophosphaten $M[PO_4]$ [29] im Wesentlichen als Folge von „through-bond“-Wechselwirkungen mit den paramagnetischen M^{3+} -Kationen interpretiert werden kann. Dipolare „through-space“-Wechselwirkungen zwischen Kernspin und Elektronenspin, die auf die isotropen Verschiebungen offenbar nur wenig Einfluß haben, werden demgegenüber häufig als maßgebliche Ursache für eine signifikante Zunahme der Anisotropie des Abschirmungstensors in paramagnetischen Verbindungen angeführt [29,30] und tragen auch zur Vergrößerung der Linienbreite der einzelnen Rotationsseitenbanden bei [30]. Da die Stärke der Dipolfelder mit steigendem magnetischen Moment des Lanthanid-Kations und sinkendem Abstand zwischen beobachtetem Kern und paramagnetischem Zentrum ansteigen, ist dieser Mechanismus zwar qualitativ in Einklang mit der starken Zunahme von $\Delta\delta$ beim Vergleich von Nd[PS₄] (Nd^{3+} : [Xe]4f³; $\mu = 3,62$ [30]) mit Gd[PS₄] (Gd^{3+} : [Xe]4f⁷; $\mu = 7,94$ [30]), erklärt jedoch nicht das Vorliegen von vergleichbaren Anisotropien in Gd[PS₄] und Er[PS₄] (Er^{3+} : [Xe]4f¹¹; $\mu = 9,59$ [30]). Analoge Betrachtungen lassen sich auch für die Linienbreiten der Rotationsseitenbanden anstel-

len, die von Nd[PS₄] zu Gd[PS₄] hin zu-, dann jedoch für Er[PS₄] wieder abnehmen. Eine umfassende Deutung für diese Effekte kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gegeben werden, für Gd[PS₄] ist allerdings nicht auszuschließen, daß die im Vergleich zu den anderen Lanthaniden deutlich langsamere Elektronenrelaxation zu den beobachteten Verbreiterungseffekten beiträgt [31].

Schlußbemerkung

Trotz größter Bemühungen ist es uns im Rahmen unserer umfassenden Reihenuntersuchung *nicht* gelungen, nach der angegebenen Synthesevorschrift auch Einkristalle von Tm[PS₄] und Yb[PS₄] zu erhalten. Dies schmerzt einerseits und verwundert andererseits, denn die präparativen Bedingungen waren stets sehr stark an jene angelehnt, die schon 1989 für die erfolgreiche Darstellung von Yb[PS₄] [10] berichtet wurden. Wir werden in Zukunft versuchen, diesem Mißstand durch die Verwendung von Kieselglasampullen mit graphitischer Innenbeschichtung und möglichst kleinem Volumen abzuwehren. Die aus Röntgenpulverdaten 1999 ermittelten Gitterkonstanten von Tm[PS₄] ($a = 1059,62(2)$, $c = 1888,07(7)$ pm, $c/a = 1,781(4)$ [8]) fügen sich recht zwanglos in unsere Serie ein (vgl. Tab. 1), für die Einkristalldaten von Yb[PS₄] ($a = 1066,4(2)$, $c = 1898,9(4)$ pm, $c/a = 1,78(2)$ [10]) aus dem Jahre 1989 steht jedoch zu befürchten, daß hier die Elemente „Ytterbium“ und „Yttrium“ verwechselt wurden, wenn man mit den jüngst publizierten Werten von prototypischem Y[PS₄] ($a = 1065,72(5)$, $c = 1899,23(9)$ pm, $c/a = 1,782(5)$ [13]) vergleicht. Andernfalls wären derart vergrößerte Gitterkonstanten nur mit einem signifikanten Anteil an Yb^{2+} in diesen Yb[PS₄]-Proben zu erklären, einer Möglichkeit, der wir zukünftig ebenfalls präparativ und analytisch nachgehen wollen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Den Herren Dr. Falk Lissner und Dr. Ingo Hartenbach sind wir für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten zu Dank verpflichtet.

- [1] Th. Komm, Th. Schleid, J. Alloys Compds. (2006), im Druck.
- [2] C.R. Evenson IV., P.K. Dorhout, Inorg. Chem. **40**, 2884 (2001).

- [3] Th. Komm, Th. Schleid, J. Solid State Chem. **178**, 454 (2005).
- [4] Th. Komm, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 712 (2004).

- [5] J. M. Haag, C. Jacobson, D. A. Cleary, B. Twamley, *Inorg. Chim. Acta* **358**, 4062 (2005); G. Gauthier, S. Jobic, F. Boucher, P. Macaudière, D. Huguenin, J. Rouxel, R. Brec, *Chem. Mater.* **10**, 2341 (1998); C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 190 (1984); A. N. Volodina, T. B. Kuvshinova, S. I. Maksimova, E. N. Murav'ev, Sh. A. Niyazov, V. P. Orlovskii, K. K. Palkina, N. T. Chibiskova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, 1684 (1987).
- [6] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, T. B. Kuvshinova, A. N. Volodina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **20**, 1557 (1984).
- [7] B. Le Rolland, P. Molinié, P. Colombet, C. R. Acad. Sci. Paris **310**, 1201 (1990); G. C. LeBret, H. C. McCoy, K. R. Kittelstved, D. A. Cleary, B. Twamley, *Inorg. Chim. Acta* **343**, 141 (2003); S. Jörgens, L. Alili, A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **60b**, 705 (2005).
- [8] B. Le Rolland, P. McMillan, P. Molinié, P. Colombet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27**, 715 (1990); Zh. Huang, V. B. Cajipe, P. Molinié, *J. Rare Earths* **17**, 6 (1999); V. V. Yampol'skaya, V. V. Serebrennikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 1771 (1972).
- [9] S. Jörgens, A. Mewis, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 429 (2003).
- [10] K. K. Palkina, T. B. Kuvshinova, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **25**, 1555 (1989).
- [11] D. A. Cleary, B. Twamley, *Inorg. Chim. Acta* **353**, 183 (2003).
- [12] J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* **80**, 21 (1995).
- [13] Th. Komm, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1544 (2004).
- [14] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, *Inorg. Chem.* **7**, 2282 (1968).
- [15] Th. Schleid, F. Lissner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **615**, 19 (1992).
- [16] S. H. Irsen, P. Jacobs, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 321 (2001).
- [17] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [18] F. Groenvold, H. Haraldsen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1879 (1960).
- [19] J. Leciejewicz, *Acta Crystallogr.* **14**, 1304 (1961).
- [20] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Auflage, S. 256, B. G. Teubner, Stuttgart (2004).
- [21] S. Lee, R. J. Hilt, *J. Alloys Compds.* **189**, 269 (1992).
- [22] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
- [23] J. Schmedt auf der Günne, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **4**, 1762 (1998).
- [24] A. J. Woo, S.-J. Kim, Y. S. Park, E.-Y. Goh, *Chem. Mater.* **14**, 518 (2002).
- [25] T. Bjorholm, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **84**, 204 (1989); J. Blümel, M. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, *Organometallics* **15**, 3474 (1996).
- [26] R. M. Golding, M. P. Halton, *Austr. J. Chem.* **25**, 2577 (1972).
- [27] B. Bleaney, *J. Magn. Reson.* **8**, (1972) 91.
- [28] M. Bose, M. Bhattacharya, S. Ganguli, *Phys. Rev. B* **19**, 72 (1979).
- [29] A. R. Brough, C. P. Grey, C. M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7318 (1993).
- [30] H.-D. Hardt, *Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente*, S. 304, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1974).
- [31] A. K. Cheetham, C. M. Dobson, C. P. Grey, R. J. B. Jakeman, *Nature* **328**, 706 (1987); C. P. Grey, C. M. Dobson, A. K. Cheetham, R. J. B. Jakeman, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 505 (1989).
- [32] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallform für die numerische Absorptionskorrektur in der Version X-SHAPE* (Vers. 1.06, Stoe & Cie., Darmstadt 1999), Karlsruhe (1993), Gießen (1996).
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELX-97: Programm zur Einkristallstrukturlösung und -verfeinerung aus Röntgenbeugungsdaten*, Göttingen (1986, 1993).
- [34] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (eds.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1992).