

Synthese und Charakterisierung Neuartiger Quaternärer Thiophosphate mit Metallen der Gruppen 4 und 5



Kumulative Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Andreas Gutzmann

Kiel, März 2004

Meinen Eltern gewidmet

Lebenslauf

Name: Andreas Gutzmann
Adresse: Metzstr. 15
24116 Kiel
Geburtsdatum und –ort: 23.12.1971, Stade/Niedersachsen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbildung

1978 – 1982 Grundschole Stadtmitte, Bremervörde
1982 – 1984 Orientierungsstufe Bremervörde
1984 – 1991 Gymnasium Bremervörde
Abschluß: Abitur

Wehrdienst

1991 – 1992 Grundwehrdienst beim Heer
Stade und Rotenburg a. d. Wümme

Hochschulbildung

1992 – 2000 Chemiestudium an der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Abschluss: Diplom

Seit Januar 2000 Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Bensch am
Institut für Anorganische Chemie der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Ziel: Promotion im Fachbereich Chemie

Referent/in:.....

Koreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Zum Druck genehmigt: Kiel,.....

Der Dekan

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, März 2004

Teilergebnisse dieser Dissertation wurden vorab publiziert oder zur Publikation eingereicht:

Synthesis and crystal structure of the new quaternary niobium thiophosphate $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$

A. Gutzmann, W. Bensch

Solid State Sci. **4** (2002) 835-840.

Synthesis, crystal structure and optical properties of the new layered quaternary tantalum thiophosphate $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ based on the interconnection of Ta_2S_{11} units by PS_4 tetrahedra

A. Gutzmann, W. Bensch

Solid State Sci. **4** (2003) 1271-1276.

Synthesis, crystal structure and optical properties of $\text{A}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (A = Rb, Cs): the first quaternary zirconium thiophosphates

A. Gutzmann, C. Näther, W. Bensch

Solid State Sci. **6** (2004) 205-211.

$\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$

A. Gutzmann, C. Näther, W. Bensch

Acta Cryst., **C60** (2004) i11-i13.

$\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$

A. Gutzmann, C. Näther, W. Bensch

Acta Cryst., **E60** (2004) i42-i44.

Synthesis, Crystal Structures, and Optical Properties of Two New Layered Quaternary Tantalum Thiophosphates and the Thermal Conversion of $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ into $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

A. Gutzmann, C. Näther, W. Bensch

Inorg. Chem., (2004) im Druck.

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of $K_{0.38}TaPS_6$ and $Rb_{0.46}TaPS_6$: Chemical Intercalation and Deintercalation of the Ternary $TaPS_6$ Phase

A. Gutzmann, C. Näther, W. Bensch

Solid State Sci., zur Publikation eingereicht

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Darstellungsmethoden für Thiophosphate	1
1.2 Strukturvielfalt von Chalkogenphosphatanionen	4
1.3 Dimensionalitäten von Thiophosphaten	12
1.3.1 Thiophosphate mit isolierten Anionen	12
1.3.2 Thiophosphate mit eindimensionalen Ketten	14
1.3.3 Schichtverbindungen von Thiophosphaten	15
1.3.4 Dreidimensionale Thiophosphatverbindungen	17
1.4 Ternäre und Quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5	19
1.4.1 Ternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5	19
1.4.2 Quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5	32
2. Zielsetzung	38
3. Experimenteller Teil	40
3.1 Synthese der Alkalimetallsulfide	40
3.2 Versuchsdurchführung zur Darstellung der quaternären Thiophosphate	42
3.3 Verwendete Chemikalien und Geräte	44
4. Verbindungen mit Metallen der Gruppe 4	46
4.1 Synthese und Struktur von $A_3M_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs; M = Zr, Hf$)	46
5. Verbindungen mit Metallen der Gruppe 5	59
5.1 Synthese und Struktur von AVP_2S_7 ($A = K, Cs$) und die hypothetische Verbindung "AV ₂ PS ₁₀ " ($A = K, Rb, Cs$)	59
5.1.1 Optische Eigenschaften von $CsVP_2S_7$	67
5.2 Synthese und Struktur von $K_4VP_2S_9$	68
5.2.1 Optische Eigenschaften von $K_4VP_2S_9$	71
5.3 Synthese und Struktur von $Cs_{3.17}VP_2S_8$	75
5.4 Synthese und Struktur von $A_2Nb_2P_2S_{11}$ ($A = K, Rb$)	81
5.4.1 Thermische Eigenschaften von $A_2Nb_2P_2S_{11}$ ($A = K, Rb$)	86
5.4.2 Optische Eigenschaften von $A_2Nb_2P_2S_{11}$ ($A = K, Rb$)	87
5.4.3 $K_2Nb_2P_2S_{11}$ oder KNb_2PS_{10} ? Einfluss der Edukte auf die Produktbildung	96

<i>5.5 Synthese und Struktur von CsNb₂PS₁₀</i>	105
<i>5.5.1 Optische Eigenschaften von CsNb₂PS₁₀</i>	111
<i>5.6 Synthese und Struktur von A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs)</i>	112
<i>5.6.1 Optische Eigenschaften von A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs)</i>	121
<i>5.7 Synthese und Struktur von Cs₂Ta₂P₂S₁₂</i>	128
6. Inklusions- und Interkalationsverbindungen	138
<i>6.1. Synthese und Struktur von RbNb₂P₂S₁₂</i>	139
<i>6.1.1 Optische Eigenschaften von RbNb₂P₂S₁₂</i>	144
<i>6.2 Synthese und Struktur von K_{0.38}TaPS₆ und Rb_{0.46}TaPS₆</i>	145
<i>6.2.1 Deinterkalation von K_{0.38}TaPS₆</i>	153
<i>6.2.2 Optische Eigenschaften von K_{0.38}TaPS₆, Rb_{0.46}TaPS₆ und von TaPS₆</i>	155
<i>6.3 Synthese und Struktur von K_{0.41}TaPS₅ und Rb_{0.43}TaPS₅</i>	157
<i>6.3.1 Optische Eigenschaften von K_{0.41}TaPS₅ und Rb_{0.43}TaPS₅</i>	163
7. Zusammenfassung	164
8. Ausblick	178
9. Experimente zur Reaktivität von K₄Nb₂S₁₁ im Rahmen des DFG Projektes „Eine neue Synthesechemie?“	180
<i>9.1 Zusammenfassung und Ausblick</i>	197
10. Danksagung	199
11. Anhang	200
<i>11.1 Tagungsbeiträge</i>	200
<i>11.2 Messprotokolle</i>	201
12. Literaturverzeichnis	289

1. Einleitung

Ein wesentliches Ziel der anorganischen Festkörperchemie ist die Synthese und umfassende Charakterisierung neuer Materialien, welche eventuell aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften die Entwicklung modernster Technologien möglich machen. Ein besonders interessanter Bereich ist die Synthese von Festkörpern mit porösen Strukturen, ganz nach dem Vorbild der Aluminosilikatnetzwerke. Der Grundgedanke besteht darin, die Aluminium- und Siliciumatome in den Zeolithstrukturen durch andere Haupt- oder Nebengruppenelemente zu substituieren, sowie die Sauerstoffatome durch die schwereren Homologen Schwefel, Selen und Tellur zu ersetzen. Primäres Ziel ist die Kombination der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zeolith- und Chalkogenidstrukturen, wobei völlig neue Festkörper mit multifunktionalen Eigenschaften gebildet werden könnten.

Im Vergleich zur großen Vielfalt der Phosphatverbindungen, die häufig Verwendung als Katalysatoren, in Keramiken, Gläsern und Molekularsieben finden, stellen die Thio- und Selenophosphate eine relativ kleine Gruppe dar. Viele der ternären Thio- und Selenophosphate zeigen jedoch vielversprechende und einzigartige Eigenschaften wie z.B. Interkalationsreaktionen, Ionenaustausch oder magnetische und optische Phänomene [1-7]. In den letzten Jahren konnten besonders durch Synthesen im mittleren Temperaturbereich interessante quaternäre Verbindungen erhalten werden, deren mögliches technologisches Potential bisher kaum untersucht wurde. Die technologische Anwendung neuer Festkörpermateriale setzt eine umfangreiche Grundlagenforschung voraus, um gezielte Entwicklungen voranzutreiben.

1.1 Darstellungsmethoden für Thiophosphate

Zur Darstellung ternärer und quaternärer Thiophosphate stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die hier kurz vorgestellt werden sollen. Da sich die meisten Synthesemethoden über einen weiten Temperaturbereich erstrecken,

ist eine simple Einteilung der Methoden in Hoch- und Niedertemperaturbereiche bei den Thiophosphaten nicht möglich.

Bei der klassischen Darstellung der Thiophosphate werden die Edukte in elementarer Form stöchiometrisch eingesetzt und unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von 450 bis etwa 900°C zur Reaktion gebracht. Sehr hohe Temperaturen führen häufig zur Bildung thermodynamisch stabiler Produkte. Ein genereller Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Stabilität von Polythiophosphatanionen $[P_yS_z]^{n-}$ lässt sich nicht beobachten. Bei der Darstellung aus den Elementen haben sich auch Transportreaktionen bewährt, bei denen durch ein Transportreagenz wie z.B. Iod Einkristalle in guter Qualität erhalten werden können. Eine "reine" Hochtemperatursynthese stellt die Reaktion in Alkalichloridschmelzen dar. Bei dieser Methode werden die elementaren Edukte entweder in einem Überschuss der reinen Alkalichloride oder in eutektischen Gemischen aus Alkalichlorid/Lithiumchlorid bei Temperaturen von 650 bis 900°C umgesetzt. Nachteile dieser Methode sind zum einen die hohen Reaktionstemperaturen, die zur "thermodynamischen Falle" werden können und zum anderen die Schwierigkeiten bei der Produktisolation aus den erstarrten Schmelzen. Da die Aufarbeitung oft nur mit Wasser möglich ist, lassen sich feuchtigkeitsempfindliche Produkte nicht isolieren.

Eine Methode, die in den letzten zehn Jahren bei der Darstellung quaternärer Thiophosphate Einzug gehalten hat und auch in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, ist die Umsetzung von Metallen in reaktiven Schmelzen. Die sogenannte "reactive-flux"-Methode wurde 1987 von J. A. Ibers bei der Darstellung von $K_4Ti_3S_{14}$ in die Literatur eingeführt [8]. Sechs Jahre später wurde diese Methode von T. J. McCarthy und M. G. Kanatzidis auch zur Darstellung von quaternären Thiophosphaten eingesetzt [9]. In typischen "reactive-flux"-Synthesen werden die Alkalipolythiophosphatschmelzen ($A_xP_yS_z$) durch einfache "in situ"-Reaktion von A_2S_x ($A = \text{Alkalimetall}; x = 1-6$), P_2S_5 und Schwefel gebildet. Die entstehenden Schmelzen enthalten diskrete $[P_yS_z]^{n-}$ -Anionen, die in einem Überschuss an Alkalipolysulfidschmelze A_2S_z gelöst sind und sich in Gegenwart von Metallionen wie Chelatliganden verhalten. Je nach

Temperatur und Zusammensetzung liegen in den Schmelzen unterschiedliche Polysulfidketten (S_z)²⁻ vor. Die inneren Atome dieser Polysulfidketten, die formal ungeladen sind, stellen dabei die oxidierende Spezies dar. Während der Reduktion der inneren Schwefelatome zerfallen die Polysulfidketten in kleinere Fragmente. Die Vorteile dieser Synthesemethode liegen zum einen in den niedrigen Reaktionstemperaturen, wodurch die "thermodynamische Falle" umgangen werden kann, als auch in der Produktisolation aus den Schmelzen durch die gute Löslichkeit der Alkalipolythiophosphate in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Ein großer Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die genauen Reaktionsabläufe in den Schmelzen noch immer unbekannt sind und daher eine gezielte Synthesechemie unmöglich ist.

1.2 Strukturvielfalt von Chalkogenphosphatanionen

Um die Ergebnisse, welche in den Kapiteln 4, 5 und 6 vorgestellt werden, besser einordnen zu können, ist es wichtig die Strukturvielfalt der Chalkogenphosphatanionen aufzuzeigen. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt für die Chalkogenphosphatanionen, die bisher in ternären oder quaternären Chalkogenphosphaten beobachtet wurden. Es sind bereits eine Reihe unterschiedlichster Phosphor-Chalkogen-Polyanionen $[P_xQ_y]^{z-}$ ($1 \leq x \leq 8$; $3 \leq y \leq 18$; $2 \leq z \leq 6$) ($Q = S, Se$) bekannt und zum Teil auch eingehend untersucht worden [10, 11]. Phosphor-Polyanionen mit Tellur als Chalkogen sind bisher nicht bekannt. Die Isolierung und Identifizierung von $[P_xQ_y]^{z-}$ -Ionen ist von besonders großem Interesse im Bereich der Alkalipolychalkophosphat-schmelzen, in denen die genaue Zusammensetzung der Schmelzen immer noch unbekannt ist. Das einfachste Chalkogenphosphatanion stellt das $[PQ_3]^{3-}$ -Anion dar, welches zum Beispiel in der ternären Verbindung $P_{0.2}VS_2$ [12] und in der organischen Verbindung $P(QC_6H_5)_3$ ($Q = S, Se$) [13, 14] gefunden wird (Abb. 1.2.1). Die P-Atome sind trigonal-pyramidal von drei Chalkogenatomen umgeben und liegen in der Oxidationsstufe +III vor.

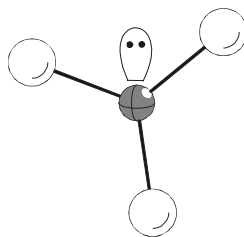


Abb. 1.2.1: Struktur des $[PQ_3]^{3-}$ -Anions.

Die $[PQ_3]^{3-}$ -Anionen können somit nicht nur über die negativ geladenen Q-Atome Metallzentren binden, sondern auch über das freie Elektronenpaar des Phosphors. $[PSe_3]$ -Fragmente werden auch in anderen $[P_xQ_y]^{z-}$ -Anionen als Untereinheit beobachtet [15, 16].

Ein gut untersuchtes Beispiel stellen die ternären Verbindungen der MPQ_3 -Familie ($M = M^{2+}$; $Q = S, Se$) dar, von denen bereits 1965 einige synthetisiert

und charakterisiert wurden [17]. In den Strukturen liegen Schichten der Zusammensetzung $(M^{2+})_2(P_2S_6^{4-})$ vor. In den darauffolgenden Jahren wurden viele neue Verbindungen mit dieser Zusammensetzung synthetisiert und untersucht [18-25]. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung der Elemente bei höheren Temperaturen. Alle enthalten das Hexachalkogenhypodiphosphatanion $[P_2Q_6]^{4-}$ mit einer P-P-Bindung (Abb. 1.2.2). Jedes P-Atom ist von drei S-Atomen und einem P-Atom in tetraedrischer Anordnung umgeben und liegt in der Oxidationsstufe +IV vor.

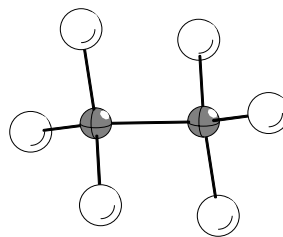


Abb. 1.2.2: Struktur des Hexachalkogenhypodiphosphatanions $[P_2Q_6]^{4-}$.

Hexachalkogenohypodiphosphate sind auch mit Kationen anderer Wertigkeiten dargestellt und untersucht worden [26, 27]. Ein Selenophosphatanion, das in der Verbindung $K_2Cu_2P_4Se_{10}$ [28] beobachtet wird, entsteht durch die Fusion von zwei $[P_2Se_6]^{4-}$ -Gruppen, die sich zwei gemeinsame Selenatome teilen. Das resultierende $[P_4Se_{10}]^{4-}$ -Anion formt dabei einen cyclohexanartigen Ring mit Sesselkonformation, der aus vier P-Atomen und zwei Se-Atomen besteht (Abb. 1.2.3).

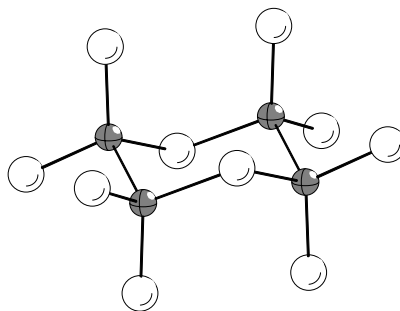


Abb. 1.2.3: Struktur des $[P_4Se_{10}]^{4-}$ -Anions.

Ein weiteres Anion, das bisher ebenfalls nur als Selenophosphatanion beobachtet wurde, ist das $[\text{P}_8\text{Se}_{18}]^{6-}$ -Anion [16]. Dieses Anion enthält Phosphoratome in den Oxidationsstufen +III und +IV und kann als Ergebnis der alternierenden Verknüpfung von drei $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ - und zwei $[\text{PSe}_3]$ -Fragmenten angesehen werden.

Das am häufigsten beobachtete Chalkogenphosphatanion stellt das tetraedrisch aufgebaute ortho-Chalkogenphosphatanion $[\text{PQ}_4]^{3-}$ dar (Abb. 1.2.4). Dieses Anion, mit dem Phosphoratom in der Oxidationsstufe +V, wird in Chalkogenphosphaten der Formeltypen M_3PS_4 [29-31], $\text{M}_3(\text{PS}_4)_2$ [32, 33] und MPS_4 [34-36] gefunden. In den Verbindungen weichen die S-P-S-Bindungswinkel der $[\text{PQ}_4]$ -Tetraeder meist von denen eines idealen Tetraeders ab.

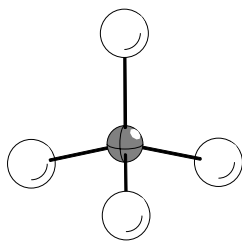


Abb. 1.2.4: Struktur des tetraedrischen ortho-Chalkogenphosphatanions $[\text{PQ}_4]^{3-}$.

Ein Anion, welches sehr selten beobachtet wird, stellt das Selenophosphatanion $[\text{PSe}_5]^{3-}$ dar [37, 38]. Es leitet sich vom tetraedrischen $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Anion ab, wobei ein Se^{2-} -Anion durch eine Se_2^{2-} -Diselenidgruppe ersetzt wird (Abb. 1.2.5). Ein dem Selenophosphatanion entsprechendes Thiophosphatanion " $[\text{PS}_5]^{3-}$ " ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

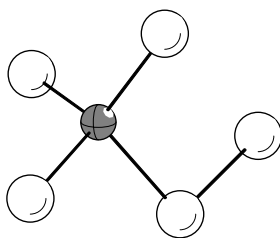


Abb. 1.2.5: Struktur des $[\text{PSe}_5]^{3-}$ -Anions.

Die meisten Chalkogenphosphatanionen sind aus $[\text{PQ}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, wobei durch direkte Eckenverknüpfung, durch Verknüpfung über gemeinsame Kanten, oder aber durch indirekte Verknüpfung über weitere Chalkogenatome große Baueinheiten gebildet werden. Die strukturelle Vielfalt der Thio- und Selenophosphate konnte vor allem seit der Verwendung von Alkalipolychalkogenphosphatschmelzen in der Synthese neuartiger multinärer Verbindungen gesteigert werden. Ausgehend vom $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Anion konnten neue Verbindungen mit Chalkogenphosphatanionen mit interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften synthetisiert werden. Die einfachsten Anionen stellen die bitetraedrischen Thio- und Selenophosphatanionen $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{2-}$, $[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_8]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_9]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_9]^{6-}$ und $[\text{P}_2\text{S}_{10}]^{4-}$ dar, die jeweils aus zwei $[\text{PQ}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind. Das meta-Thiophosphatanion $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ wird z.B. in der Zinkverbindung $\text{Zn}_4[\text{P}_2\text{S}_6]_3$ gefunden [39]. In dieser Verbindung liegen die Anionen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ nebeneinander vor, und die elektronische Situation kann mit der Formel $\text{Zn}_4^{2+}([\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-})$ beschrieben werden. Die Phosphoratome sind von vier Chalkogenatomen tetraedrisch umgeben und liegen in der Oxidationsstufe +V vor. Zwei tetraedrische $[\text{PQ}_4]$ -Einheiten bilden durch Kantenverknüpfung das dimere Anion $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{2-}$ (Abb. 1.2.6). Die zentrale Einheit bildet ein planarer Vierring, der aus den im Zentrum der Tetraeder befindlichen Phosphoratome und den verbrückenden Chalkogenatomen aufgebaut wird. Dieser zentrale planare Vierring wird auch in bitetraedrischen Thio- und Selenoanionen anderer Hauptgruppenelemente beobachtet [40].

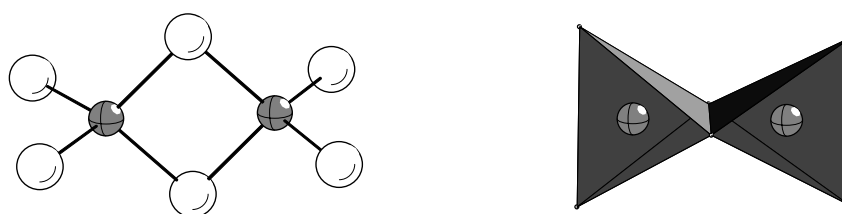


Abb. 1.2.6: Struktur des meta-Thiophosphatanions $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{2-}$ (links). Die Polyederdarstellung des $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{2-}$ -Anions zeigt die Kantenverknüpfung der $[\text{PQ}_4]$ -Tetraeder (rechts).

Ein ebenfalls häufig auftretendes und gut untersuchtes Anion ist das pyro-Chalkogenphosphatanion $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ [41-46]. Dieser Ligand lässt sich durch Einschub eines S-Atoms in die P-P-Bindung des $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Anions ableiten, wobei die zwei tetraedrischen $[\text{PQ}_4]$ -Einheiten über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind (Abb. 1.2.7).

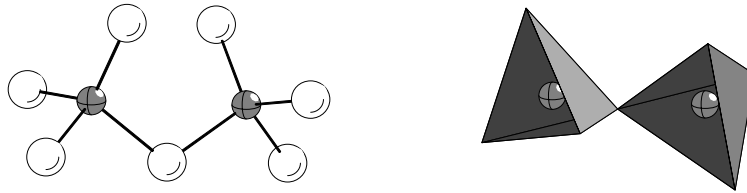


Abb. 1.2.7: Struktur des pyro-Chalkogenphosphatanions $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ (links). Die Polyederdarstellung des $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ -Anions zeigt die Eckenverknüpfung der $[\text{PQ}_4]$ -Tetraeder (rechts).

Das Thiophosphatanion $[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-}$ wurde bisher nur in der Verbindung $\text{Ti}_4\text{P}_8\text{S}_{29}$ [47] beobachtet. Diese interessante Struktur wird aus drei strukturell unterschiedlichen Thiophosphatanionen aufgebaut und entspricht der Formel $\text{Ti}_4^{4+}([\text{PS}_4]_4^{3-}[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-})$. Die P-Atome in dem $[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-}$ -Anion sind sowohl durch eine einfache S-Brücke als auch durch eine Disulfidbrücke verbunden (Abb. 1.2.8). Daraus resultiert ein zentraler nicht ebener P_2S_3 -Fünfring, der in gefalteter Konformation vorliegt. Die P-Atome und zwei S-Atome liegen annähernd in einer Ebene (Abb. 1.2.8, rechts). Ungewöhnlich sind die langen P-S-Abstände zu den S-Atomen der Disulfidbrücke (2.28 und 2.31 Å).

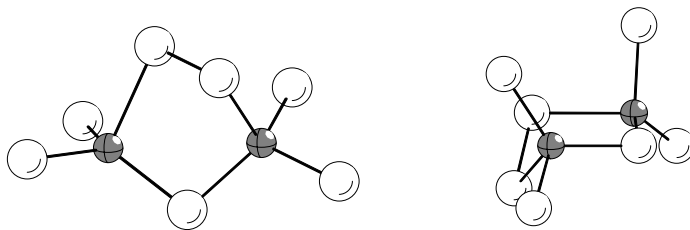


Abb. 1.2.8: Struktur des $[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-}$ -Anions.

Im Gegensatz zu den Anionen $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{2-}$ und $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ erfolgt bei den selteneren bitetraedrischen Anionen $[\text{P}_2\text{Q}_8]^{4-}$ [48-50], $[\text{P}_2\text{Q}_9]^{4-}$ [51-53], $[\text{P}_2\text{Se}_9]^{6-}$ [54] und $[\text{P}_2\text{S}_{10}]^{4-}$ [55] die Kondensation von zwei $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Einheiten entweder durch

direkte Eckenverknüpfung oder durch Insertion von Mono- oder Polychalkogenidanionen, wie S_2^{2-} , S_3^{2-} und S_4^{2-} (Abb. 1.2.9).

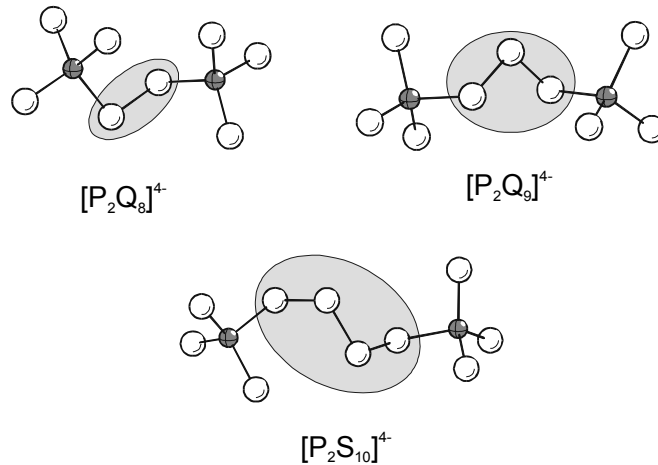


Abb. 1.2.9: Strukturen der Anionen $[P_2Q_8]^{4-}$, $[P_2Q_9]^{4-}$ und $[P_2S_{10}]^{4-}$. Die jeweiligen S_x^{2-} -Fragmente sind grau unterlegt.

Für das von Briggs Piccoli et al. postulierte Anion $[P_2Se_9]^{6-}$ werden dem zentralen Se-Atom des $[P_2Se_9]^{4-}$ -Anions zwei weitere Elektronen zugefügt und ein zusätzliches lone-pair besetzt (Abb. 1.2.10). Unter Berücksichtigung der VSEPR-Regeln [56] bedeutet dies, dass das zentrale Se-Atom eine trigonal bipyramidale Geometrie einnimmt. Es kommt zur Bildung einer nahezu linearen Se-Se-Se-Kette mit einem Winkel von 171° und Se-Se-Abständen, die ungefähr 0.2 - 0.3 Å länger sind als der typische Abstand einer Se-Se-Einfachbindung.

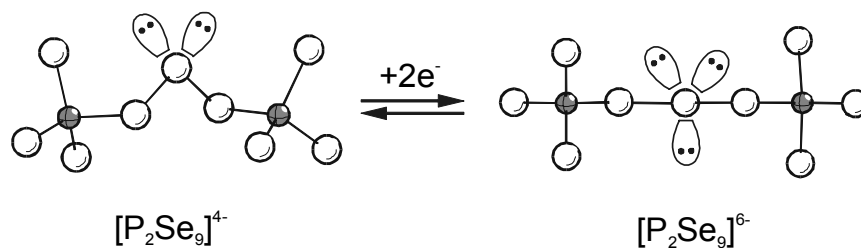


Abb. 1.2.10: Struktur des $[P_2Se_9]^{4-}$ - und $[P_2Se_9]^{6-}$ -Anions.

Für dieses Anion besteht allerdings auch die Möglichkeit zwei weitere Resonanzstrukturen zu konstruieren, die sich unter Verwendung der beiden tetraedrischen Einheiten $[PSe_4]^{3-}$ und $[PSe_5]^{3-}$ ableiten lassen. Welches der

beiden Modelle das Anion besser beschreibt, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Eine weitere Gruppe bilden die tri- und tetratetraedrischen Thiophosphatanionen. Entsprechende Selenophosphatanionen konnten bisher nicht beobachtet werden. Bei den Thiophosphatanionen $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$ [57], $[\text{P}_3\text{S}_{10}]^{5-}$ [58], $[\text{P}_4\text{S}_{12}]^{4-}$ [59] und $[\text{P}_4\text{S}_{13}]^{6-}$ [60] sind drei bzw. vier tetraedrische $[\text{PS}_4]$ -Einheiten über gemeinsame Ecken verknüpft. Bei den zyklisch aufgebauten Anionen $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$ und $[\text{P}_4\text{S}_{12}]^{4-}$ führt diese Verknüpfung zur Ausbildung eines P_3S_3 -Sechsrings bzw. eines P_4S_4 -Achtringes (Abb. 1.2.11).

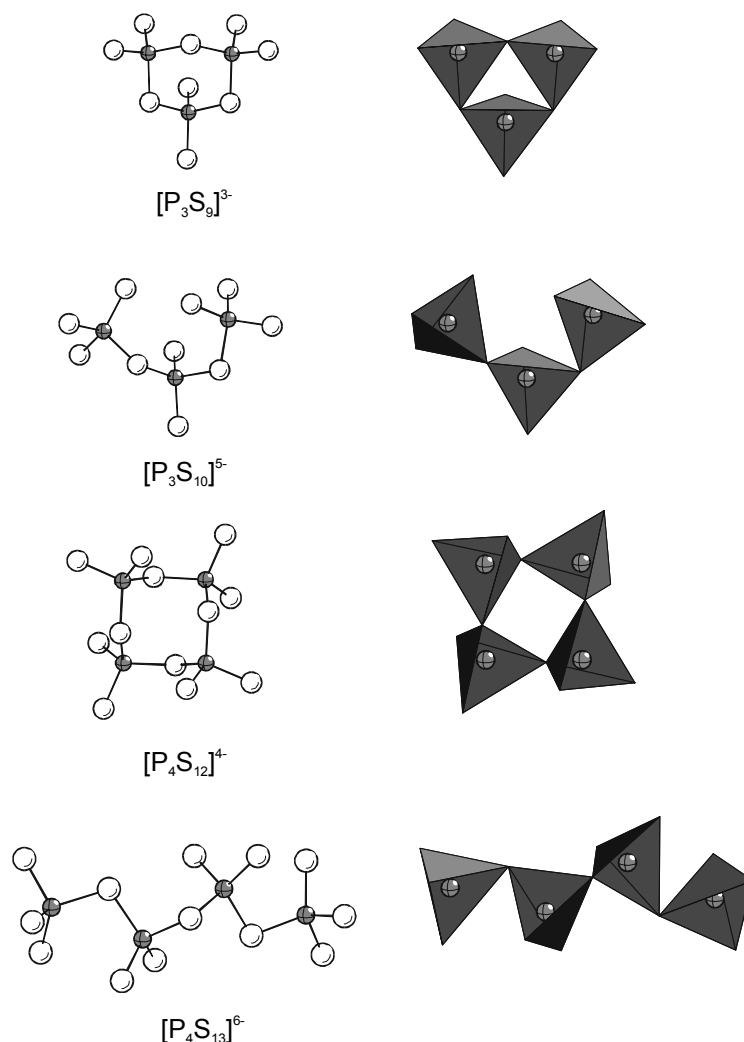


Abb. 1.2.11: Strukturen der Anionen $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$, $[\text{P}_3\text{S}_{10}]^{5-}$, $[\text{P}_4\text{S}_{12}]^{4-}$ und $[\text{P}_4\text{S}_{13}]^{6-}$. Die Polyederdarstellungen zeigen die Verknüpfungen der $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken.

Neben den isolierten $[P_xQ_y]^{2-}$ -Anionen existiert auch ein polymeres ${}^1_\infty[P_3Se_4^-]$ -Anion [15], welches Phosphorzentren in den Oxidationsstufen +II und +III enthält (Abb. 1.2.12). Strukturell kann das polymere Anion als Produkt der Polymerisation von zyklischen $[P_3Se_4]$ -Einheiten angesehen werden. Die Phosphoratome, die an der P-P-Bindung beteiligt sind, weisen die Oxidationsstufe +III auf, während die übrigen in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Die ladungskompensierenden Metallzentren werden sowohl über die freien Elektronenpaare der P^{2+} - als auch über die der P^{3+} -Zentren gebunden.

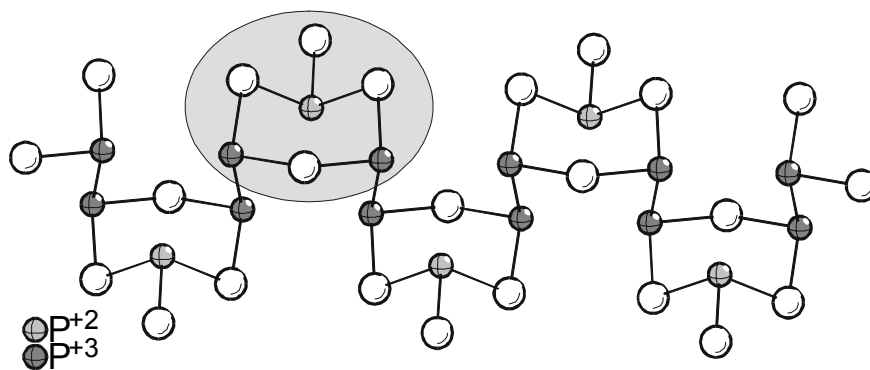


Abb. 1.2.12: Ausschnitt aus der ${}^1_\infty[P_3Se_4^-]$ -Einheit. Eine zyklische $[P_3Se_4]$ -Einheit ist grau unterlegt.

1.3 Dimensionalitäten von Thiophosphaten

Aufgrund der strukturellen Vielfalt der quaternären Thiophosphate ist eine Einteilung der Strukturen nach der Dimensionalität der Anionenteilstruktur von Vorteil. Die Strukturen der Verbindungen reichen von isolierten Anionen über Ketten und Schichten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken. Die Einteilung in Dimensionalitäten ist sinnvoll, da vereinzelt Thiophosphate beobachtet werden, die zwar identische Summenformeln aufweisen, aber eine unterschiedliche Dimensionalität der Anionen aufweisen. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Verknüpfungsarten und Orientierungen der beteiligten Thiophosphatliganden. Ein Beispiel dafür ist die Verbindung NaCrP_2S_6 [61], für die sowohl ein dreidimensionales Netzwerk, als auch eine eindimensionale Kettenstruktur beobachtet wird. Es spielen aber sicherlich weitere Faktoren eine Rolle, die ebenfalls einen Einfluss auf die Anionendimensionalität ausüben. Zu nennen sind die Größe des ladungskompensierenden Kations und die Koordination des verwendeten Übergangsmetalls. Besonders gut lässt sich dieser Einfluss anhand der in Kapitel 1.4.1 beschriebenen ternären Thiophosphate der Gruppe 5 erkennen. Hier nimmt die Dimensionalität der Strukturen innerhalb der Gruppe von Vanadium zu Tantal zu. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Größe, die Ladung und auch die Koordination des Übergangsmetalls einen erheblichen Einfluss auf die Anionendimensionalität ausübt. Die folgende Übersicht der beobachteten Anionendimensionalitäten beschränkt sich auf quaternäre Alkalimetallthiophosphatverbindungen.

1.3.1 Thiophosphate mit isolierten Anionen

Von den knapp 100 strukturell charakterisierten Thiophosphaten sind lediglich 10% aus isolierten Anionen aufgebaut. Einen Spezialfall stellt die Verbindung $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PS}_4)_4$ ($x = 0.5$) [62] dar, in welcher ${}^1_{\infty}[\text{La}_{0.67}(\text{PS}_4)_2]^{4-}$ -Ketten und ${}^0_{\infty}[\text{La}(\text{PS}_4)_4]^{9-}$ -Cluster entlang der x- und y-Achse alternieren. Interessant ist, dass alle bekannten Strukturen, die aus isolierten Anionen aufgebaut sind,

[PS₄]-Gruppen enthalten. Bisher wurde keine Verbindung beschrieben, in der isolierte Anionen mit anderen Thiophosphatliganden vorkommen. Die Strukturen lassen sich, je nach Konzentration der jeweiligen Metallzentren in den isolierten Anionen, in mono-, bi- und trinukleare Clusteranionen einteilen. Mononukleare Clusteranionen kommen in den Verbindungen K₄Pd(PS₄)₂ [63] und K₉CeP₄S₁₆ [64] vor (Abb. 1.3.1). In den diskreten Anionen [Pd(PS₄)₂]⁴⁻ und [Ce(PS₄)₄]⁹⁻ sind die [PS₄]-Gruppen über gemeinsame Kanten an die Metall-Schwefel-Polyeder gebunden.

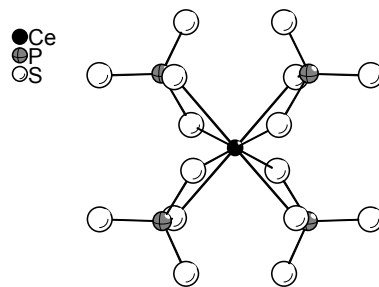


Abb. 1.3.1: Struktur des isolierten [Ce(PS₄)₄]⁹⁻-Anions in K₉CeP₄S₁₆.

Binukleare Anionen werden in den Verbindungen K₆Cr₂(PS₄)₄ [65] und A₅An(PS₄)₃ (A = K, Rb, Cs; An = U, Th) [58] beobachtet (Abb. 1.3.2). Die Basiseinheit dieser binuklearen Clusteranionen bilden [M₂(PS₄)₂]-Fragmente, in denen die beiden [PS₄]-Gruppen als tridentate Liganden wirken. Die übrigen [PS₄]-Einheiten sind wiederum über gemeinsame Kanten mit den Metallpolyedern verknüpft.

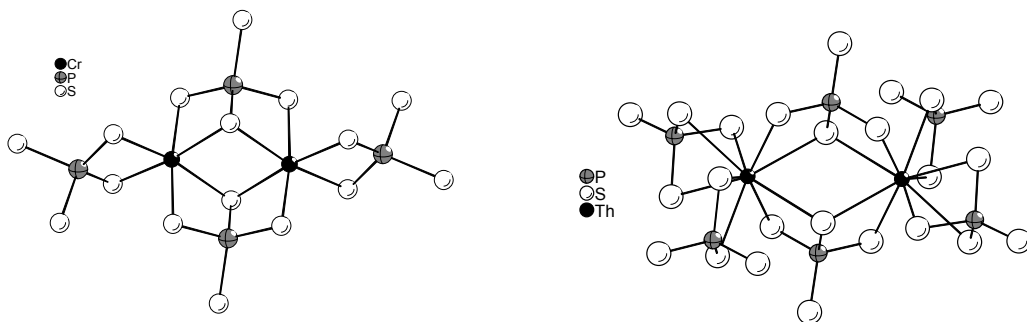


Abb. 1.3.2: Strukturen der isolierten Anionen [Cr₂(PS₄)₄]⁶⁻ (links) und [Th₂(PS₄)₆]¹⁰⁻ (rechts).

Isolierte trinukleare Anionencluster wurden bisher nur in der Verbindung α - $\text{Na}_6\text{Pb}_3(\text{PS}_4)_4$ [66] beobachtet. Der Anionencluster setzt sich aus vier $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern und drei $[\text{PbS}_4]$ -Polyedern zusammen. Eine zentrale $[\text{PS}_4]$ -Einheit verknüpft dabei über gemeinsame Kanten die drei $[\text{PbS}_4]$ -Polyeder. Die übrigen $[\text{PS}_4]$ -Einheiten werden in einer bidentaten Anordnung an die jeweiligen $[\text{PbS}_4]$ -Polyeder gebunden.

1.3.2 Thiophosphate mit eindimensionalen Ketten

Die Mehrzahl der Thiophosphate bilden eindimensionale Kettenstrukturen aus. Innerhalb der Ketten kommt es zu den unterschiedlichsten Verknüpfungsmustern zwischen Metall-Schwefel-Polyedern und Thiophosphatliganden. Dabei kann die Verknüpfung der Polyeder direkt über gemeinsame Kanten und Flächen, oder aber über Ecken, Kanten und Flächen mit Thiophosphatliganden erfolgen. Der einfachste Kondensationsschritt, die Verknüpfung der einzelnen Metall-Schwefel-Polyeder über Thiophosphatliganden, wird z.B. in den Verbindungen K_2AuPS_4 , $\text{K}_3\text{CuP}_2\text{S}_7$ und $\text{K}_2\text{CuP}_3\text{S}_9$ [50, 57] realisiert (Abb. 1.3.3).

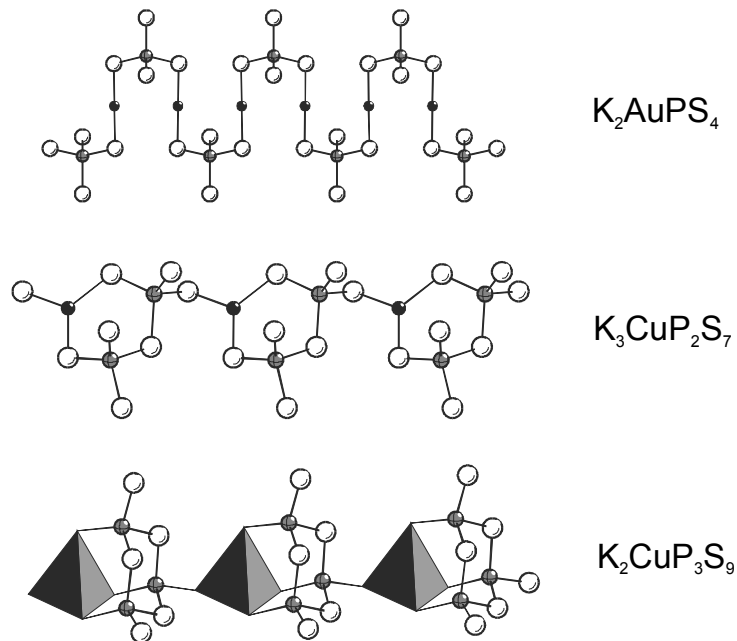


Abb. 1.3.3: Kettenstrukturen verschiedener Thiophosphate mit Verknüpfung der Metallpolyeder über Thiophosphatliganden.

Ein weiterer Kettentyp entsteht durch die direkte Verknüpfung der Metallpolyeder über gemeinsame Kanten oder Flächen und über weitere Thiophosphatliganden. Dabei kann zwischen Verbindungen unterschieden werden, in denen die Verknüpfung der Metallpolyeder zu binuklearen Fragmenten, wie z.B. in der Verbindung $A_3Cr_2P_3S_{12}$ ($A = Na, K$) [67], führt und Verbindungen, in denen sich die Verknüpfung der Polyeder über die gesamte Kettenstruktur erstreckt, wie dies in den Verbindungen $K_3LaP_2S_8$ oder $K_4Eu(PS_4)_2$ [62] beobachtet wird. (Abb. 1.3.4).

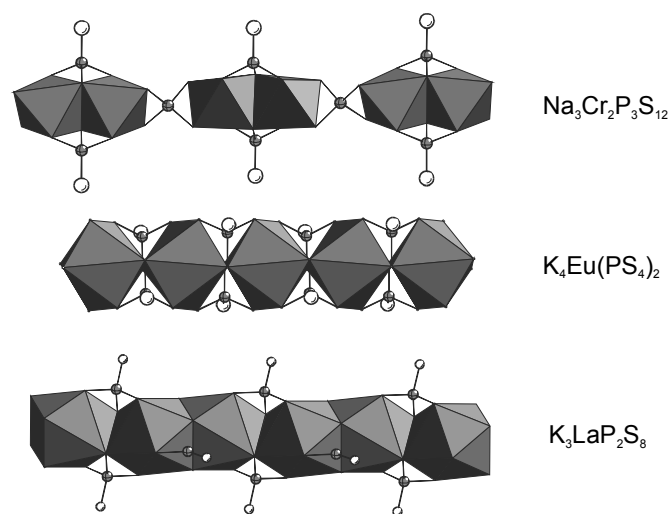


Abb. 1.3.4: Kettenstrukturen verschiedener Thiophosphate mit direkter Verknüpfung der Metallpolyeder.

1.3.3 Schichtverbindungen von Thiophosphaten

Viele Verbindungen mit einer zweidimensionalen Schichtstruktur besitzen die Summenformel AMP_2S_7 ($A = K, Rb, Cs$; $M = In, Bi, V, Cr, Sm, Pu$) [9, 46, 68, 69]. Die ${}^2_{\infty}[MP_2S_7]^-$ -Schichten sind aus unterschiedlichen Metallpolyedern MS_x ($x = 6-8$) und $[P_2S_7]^{4-}$ -Anionen aufgebaut. Die unterschiedlich aufgebauten Anionenstrukturen resultieren aus den verschiedenen Koordinationspolyedern der Kationen und der Verknüpfungsart dieser Polyeder über die $[P_2S_7]$ -Einheiten (Abb. 1.3.5). In allen Strukturtypen werden in Richtung der Schichtstapelung Kanäle gebildet. Die jeweiligen Alkalimetallkationen liegen

zwischen den einzelnen Schichten. In den Verbindungen des Typs KMP_2S_7 ($M = Cr, V, In$) sind die $[MS_6]$ -Oktaeder über gemeinsame Ecken und Kanten mit $[P_2S_7]$ -Gruppen verknüpft. Jeder Oktaeder ist dabei mit zwei $[P_2S_7]$ -Gruppen über gemeinsame Kanten und mit einer weiteren $[P_2S_7]$ -Gruppe über zwei Ecken der beiden tetraedrischen $[PS_4]$ -Einheiten verbunden. In $ABiP_2S_7$ ($A = K, Rb$) sind die $[BiS_7]$ -Polyeder sowohl untereinander über gemeinsame Ecken als auch über gemeinsame Ecken und Kanten mit $[P_2S_7]$ -Gruppen verknüpft. Die Anionenteilstruktur von AMP_2S_7 ($A = K, Rb, Cs; M = Sm, Pu$) ist aus $[MS_8]$ -Polyedern aufgebaut. Diese sind über gemeinsame Kanten zu Dimeren verknüpft. Diese binuklearen Einheiten sind untereinander über gemeinsame Ecken und über gemeinsame Kanten mit $[P_2S_7]$ -Gruppen verknüpft.

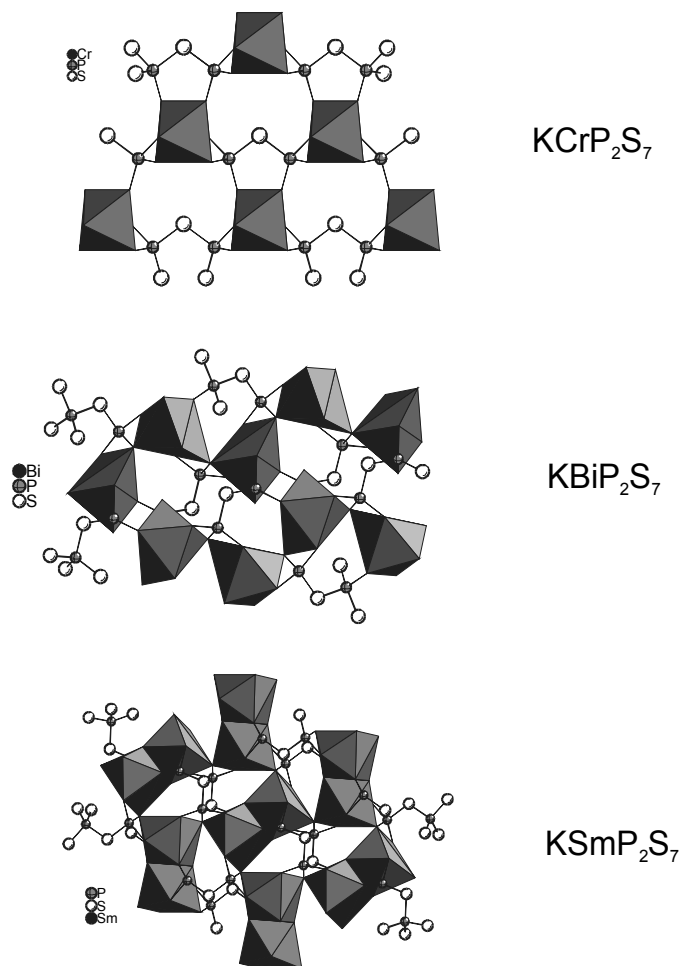


Abb. 1.3.5: Schichtstrukturen von Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel KMP_2S_7 ($M = Cr, Bi, Sm$).

1.3.4 Dreidimensionale Thiophosphatverbindungen

Die dreidimensionalen Thiophosphatverbindungen stellen zahlenmäßig die kleinste Gruppe dar. Die Verknüpfungsmuster zwischen den Metall-Schwefel-Polyedern und den unterschiedlichen Thiophosphatliganden in den Netzwerkstrukturen sind häufig sehr komplex. Die dreidimensionalen Verbindungen sind entweder aus identischen Metallpolyedern und Thiophosphatliganden, identischen Metallpolyedern und unterschiedlichen Liganden oder aber aus unterschiedlichen Metallpolyedern und identischen Liganden aufgebaut (Abb. 1.3.6). In der Verbindung $3D\text{-NaCrP}_2\text{S}_6$ [61] sind die $[\text{CrS}_6]$ -Oktaeder jeweils von drei kantenverknüpften $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Gruppen umgeben. Die Anionenteilstruktur von $\text{Cs}_8\text{U}_5(\text{P}_3\text{S}_{10})_2(\text{PS}_4)_6$ [58] besteht aus $[\text{US}_8]$ -Polyedern und zwei unterschiedlichen Thiophosphatliganden. Die $[\text{US}_8]$ -Polyeder und die $[\text{P}_3\text{S}_{10}]$ - und $[\text{PS}_4]$ -Gruppen sind dabei über gemeinsame Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In dem Verbindungstyp $\text{A}_{11}\text{U}_7(\text{PS}_4)_{13}$ (A = K, Rb) [70] liegen zwei unterschiedliche Metall-Schwefel-Polyeder vor. Die Struktur besteht aus $[\text{US}_8]$ - und $[\text{US}_9]$ -Polyedern die zu bi- und trinuklearen Clustern verknüpft sind. Drei $[\text{US}_8]$ -Polyeder bilden über eine Kantenverknüpfung die trinuklearen Einheiten, während eine $[\text{US}_8]$ - und eine $[\text{US}_9]$ -Einheit über gemeinsame Flächen zu binuklearen Einheiten verknüpft sind. Die bi- und trinuklearen Basiseinheiten sind jeweils von zwei tridentaten $[\text{PS}_4]$ -Einheiten "überdacht" und untereinander über $[\text{PS}_4]$ -Einheiten verknüpft.

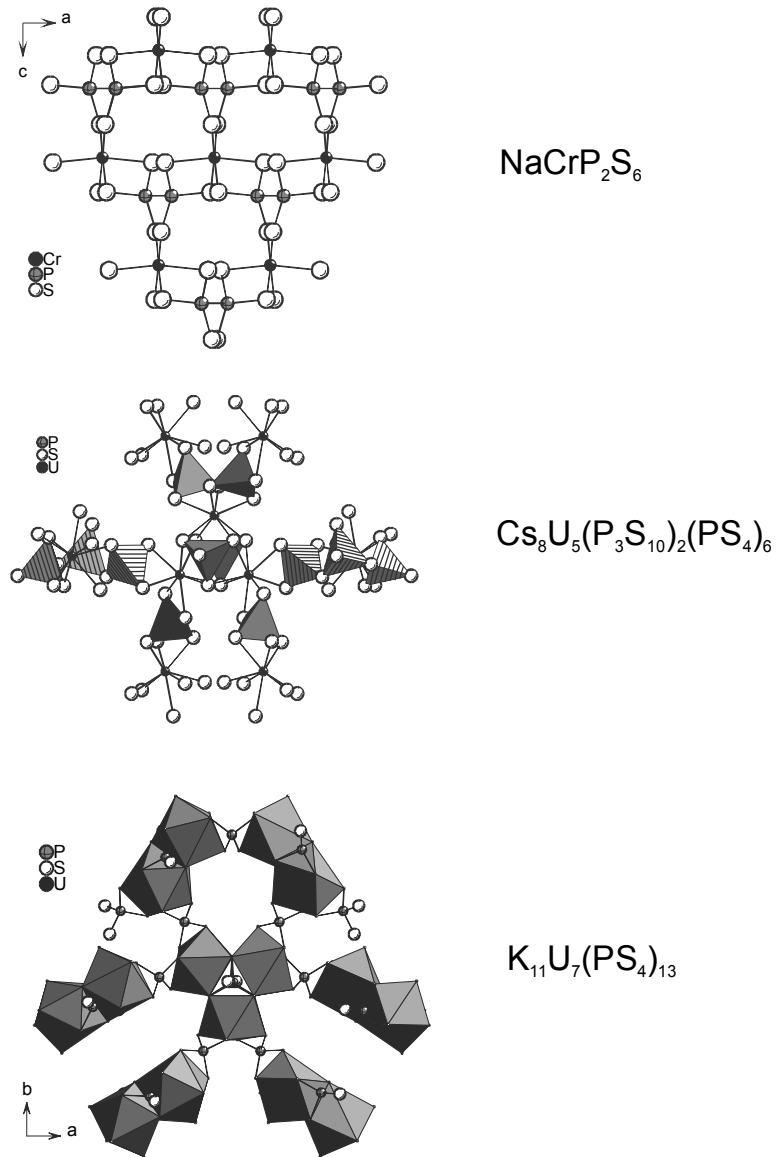


Abb. 1.3.6: Netzwerkstrukturen verschiedener Thiophosphate.

1.4 Ternäre und Quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5

Bisher sind 15 ternäre sowie 13 quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5 strukturell charakterisiert und zum Teil auch recht gut untersucht worden. Hierbei wurden besonders die ternären Thiophosphate der Gruppe 5 hinsichtlich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften ausgiebig untersucht [71, 72]. An dieser Stelle soll ein Überblick über ternäre und quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5 gegeben werden, um die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen besser vergleichen und diskutieren zu können. Dabei geht es vor allem um bestimmte Strukturmerkmale wie die Metall-Schwefel-Koordinationen, die beobachteten Thiophosphatanionen sowie die Verknüpfung der Metall-Schwefel-Polyeder untereinander bzw. über Thiophosphatliganden. Die Beschreibung der quaternären Thiophosphate in Kapitel 1.4.2 beschränkt sich dabei auf Verbindungen, die Alkalimetalle als viertes Element enthalten.

1.4.1 Ternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5

Die ternären Thiophosphate wurden alle durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente in einem Temperaturbereich von 400 - 900°C dargestellt. Mit Titan sind zwei ternäre Thiophosphate bekannt. Die Verbindung TiP_2S_6 [73] kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$. Die dreidimensionale Kristallstruktur wird aus $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen und Ti-Atomen, die verzerrt oktaedrisch von Schwefelatomen koordiniert sind, aufgebaut (Abb. 1.4.1).

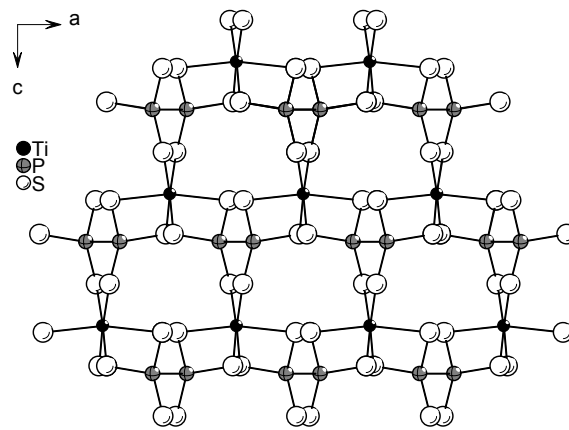


Abb. 1.4.1: Struktur von TiP_2S_6 mit Blick entlang der b-Achse.

Jeder $[\text{TiS}_6]$ -Polyeder ist über gemeinsame Kanten oder Ecken mit drei $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Gruppen verknüpft.

Das ebenfalls dreidimensional aufgebaute Thiophosphat $\text{Ti}_4\text{P}_8\text{S}_{29}$ [47] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die interessante Eigenschaft dieses Strukturtyps besteht im simultanen Auftreten von drei unterschiedlichen Thiophosphatanionen, so dass als Konstitutionsformel $\text{Ti}_4^{4+}([\text{PS}_4]_4^{3-}[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-})$ angegeben werden kann (Abb. 1.4.2).

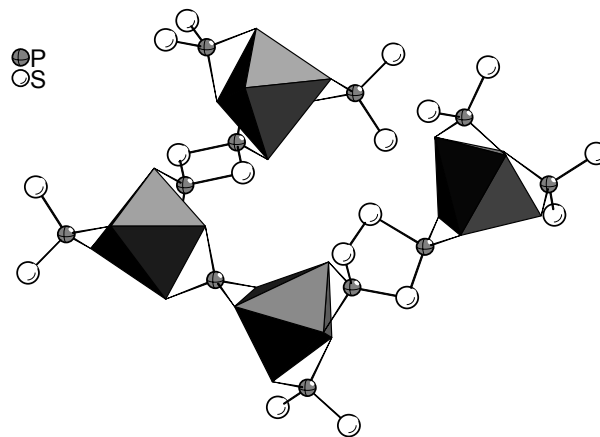


Abb. 1.4.2: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ti}_4\text{P}_8\text{S}_{29}$ zeigt die unterschiedlichen Thiophosphatanionen.

Die Ti-Atome sind oktaedrisch von sechs S-Atomen koordiniert, wobei die Oktaeder stark deformiert sind. Die $[\text{TiS}_6]$ -Oktaeder sind jeweils von drei

Thiophosphatanionen umgeben und die Verknüpfung erfolgt über gemeinsame Kanten mit den monomeren und dimeren P-S-Baugruppen. Wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, werden in den $[\text{P}_2\text{S}_7]^{2-}$ -Anionen ungewöhnlich lange P-S-Abstände zu den S-Atomen der Disulfidbrücke (2.28 und 2.31 Å) beobachtet. Mit Zirkonium sind bisher drei ternäre Thiophosphate dargestellt worden, wobei für das Thiophosphat ZrP_2S_6 zwei unterschiedliche tetragonale Modifikationen bekannt sind. Das von Simon et al. beschriebene ZrP_2S_6 [74] wurde bei 800°C dargestellt und kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/m$ (Abb. 1.4.3). Die zweite Modifikationen wurde bei 475°C erhalten und kristallisiert in der Raumgruppe $P4$ [75]. Beide Strukturtypen stehen in enger Verwandtschaft und unterscheiden sich hauptsächlich in den Zr-S-Bindungsabständen. Jedes Zr^{4+} -Kation ist tetraedrisch von $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Gruppen umgeben, wobei als Hauptmerkmal dieses Strukturtyps $[\text{ZrS}_8]$ -Polyeder gebildet werden, die über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Ketten parallel zur c-Achse verknüpft sind. Diese Ketten werden über die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen miteinander verbunden und führt zum dreidimensionalen Strukturaufbau (Abb. 1.4.3, rechts).

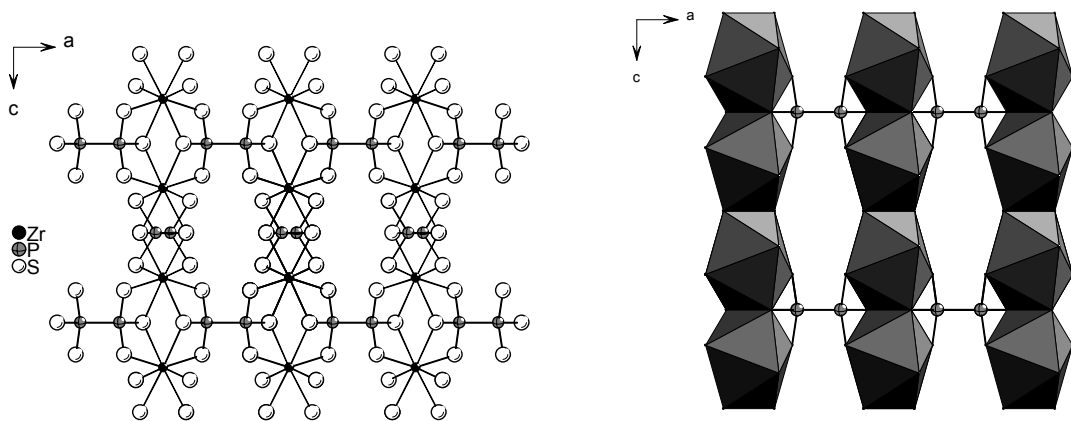


Abb. 1.4.3: Struktur von ZrP_2S_6 mit Blick entlang der b-Achse (links) und in Polyederdarstellung mit Blick entlang der b-Achse (rechts).

Neben diesen beiden ZrP_2S_6 -Modifikationen existiert noch eine Verbindung der Zusammensetzung ZrP_2S_7 [75], welche in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert und ebenfalls aus $[\text{ZrS}_8]$ -Polyedern aufgebaut ist, die über

gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Ketten verknüpft sind (Abb. 1.4.4). Im Unterschied zu ZrP_2S_6 lassen sich zwei alternierende Ketten parallel zur c- bzw. a-Achse identifizieren, die senkrecht zueinander stehen. Diese eindimensionalen Ketten sind über die $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen miteinander verbunden (Abb. 1.4.4, rechts).

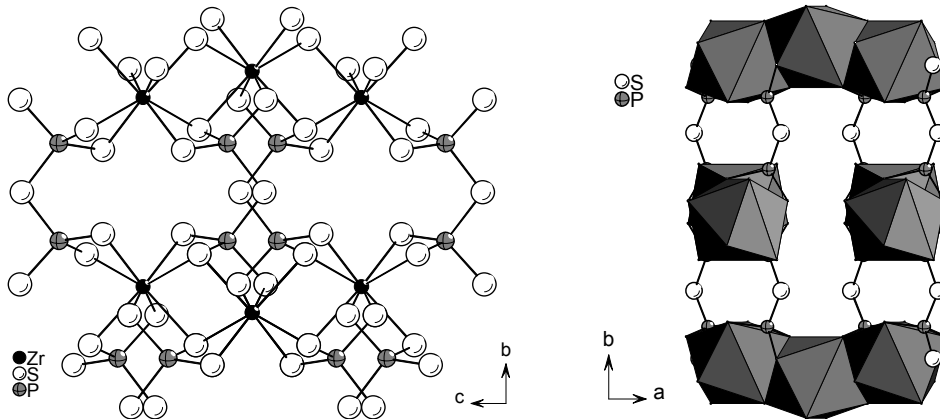


Abb. 1.4.4: Struktur von ZrP_2S_7 mit Blick entlang der a-Achse (links) und in Polyederdarstellung mit Blick entlang der c-Achse (rechts).

Mit dem Element Hafnium ist bisher nur eine ternäre Phase bekannt. Die Verbindung HfP_2S_6 [76] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ und ist isotyp zu TiP_2S_6 . Interessant ist die Abfolge der beschriebenen Strukturen der Verbindungen MP_2S_6 . Tabelle 1.4.1 zeigt die Kristallsysteme und Raumgruppen der MP_2S_6 Verbindungen. Wie bereits angemerkt, ist HfP_2S_6 isotyp zu TiP_2S_6 , während ZrP_2S_6 isotyp zu ThP_2S_6 [74] ist.

TiP_2S_6	ZrP_2S_6	ZrP_2S_6	HfP_2S_6	ThP_2S_6
Orthorhomb. $Fdd2$	Tetragonal $P4_2/m$	Tetragonal $\bar{P}4$	Orthorhomb. $Fdd2$	Tetragonal $P4_2/m$

Tab. 1.4.1: Kristallsysteme und Raumgruppen von Verbindungen des Typs MP_2S_6 .

Die ternären Verbindungen mit Elementen der Gruppe 5 sind weitaus intensiver untersucht worden.

Mit Vanadium sind insgesamt vier ternäre Thiophosphate bekannt. Bei der Verbindung $P_{0.2}VS_2$ [12] handelt es sich um eine zweidimensionale Schichtstruktur (Abb. 1.4.5). In den Schichten ist jedes Vanadiumatom oktaedrisch von S^{2-} -Anionen bzw. von zwei $[PS_3]^{3-}$ -Gruppen umgeben.

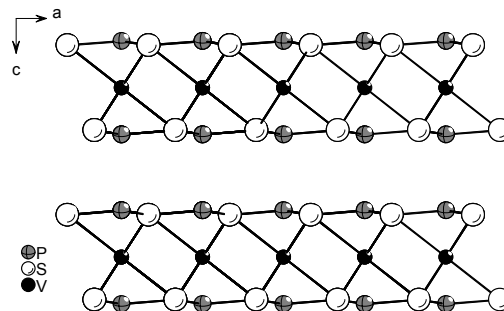


Abb. 1.4.5: Struktur von $P_{0.2}VS_2$.

Das monokline $V_{0.78}PS_3$ [77, 78] gehört zu den zweidimensionalen Verbindungen der MPS_3 -Familie (Abb. 1.4.6). Bereits 1973 wurde von Klingen et al. [79] eine Verbindung dargestellt, die durch die Konstitutionsformel $(V^{2+})_2(P_2S_6^{4-})$ beschrieben wurde. Aufgrund der größeren Stabilität von V^{3+} in einer oktaedrischen Schwefelumgebung wurde diese Verbindung näher untersucht und es konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um eine nicht-stöchiometrische, gemischt-valente Verbindung der Zusammensetzung $(V^{2+})_{0.34}(V^{3+})_{0.44}PS_3$ handelt.

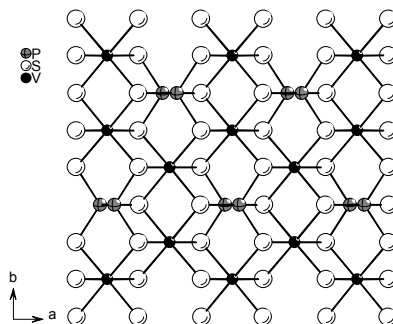


Abb. 1.4.6: Struktur von $V_{0.78}PS_3$ mit Blick entlang der c-Achse.

Die Verbindung V_2PS_{10} [48] ist die einzige ternäre Verbindung in der Familie der Gruppe-5-Thiophosphate, die einen eindimensionalen Strukturaufbau aufweist. Die Struktur ist aus zweifach-überkappten trigonalen $[VS_8]$ -Prismen und $[P_2S_8]$ -Gruppen aufgebaut. Zwei $[VS_8]$ -Polyeder bilden zusammen die zweifach-überkappte biprismatische $[V_2S_{12}]$ -Einheit. Die biprismatischen $[V_2S_{12}]$ -Einheiten sind über das endständige S-Atom und die endständige Disulfideinheit unter Ausbildung von unendlichen $[V_2S_9]$ -Ketten parallel zur kristallographischen a-Achse miteinander verbunden. Zwei dieser Ketten sind über $[P_2S_8]$ -Einheiten verknüpft und bilden Doppelketten aus, zwischen denen schwache van der Waalskräfte wirken (Abb. 1.4.7). Abbildung 1.4.7 (rechts) zeigt die Orientierung der verknüpfenden $[P_2S_8]$ -Gruppen in Bezug auf die $[V_2S_9]$ -Ketten. Bei der formelgleichen Verbindung mit Niob wird deutlich, dass die Orientierung dieser Gruppen für die Ausbildung unterschiedlicher Dimensionalitäten verantwortlich ist.

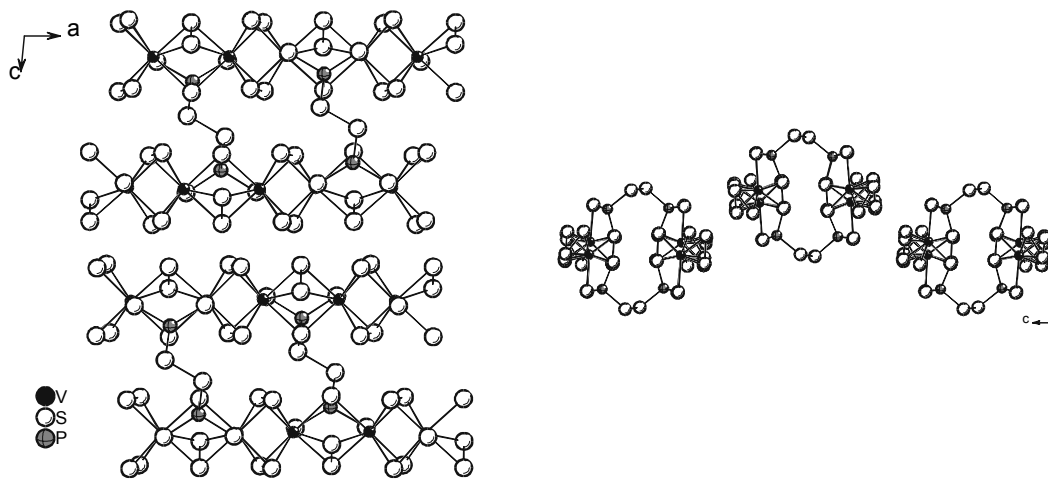


Abb. 1.4.7: Struktur von V_2PS_{10} mit Blick entlang der b-Achse (links) und mit Blick entlang der a-Achse (rechts).

Die zweidimensionale Struktur der Verbindung $V_2P_4S_{13}$ [60] ist aus $[VS_6]$ -Oktaedern und $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Jeweils zwei $[VS_6]$ -Oktaeder und vier $[PS_4]$ -Tetraeder sind über gemeinsame Kanten zu $[V_2P_4S_{16}]$ -Gruppen verknüpft. Jede dieser Einheiten ist über die Schwefelatome der $[PS_4]$ -Tetraeder mit weiteren Einheiten verbunden. Die unendlichen $[V_2P_4S_{13}]$ -

Schichten sind parallel zu (101) orientiert und weisen zwei unterschiedliche Löcher auf (Abb. 1.4.8). Für die Verbindung lässt sich die Formel $(V^{3+})_2(P^{5+})_4(S^{2-})_{13}$ angeben.

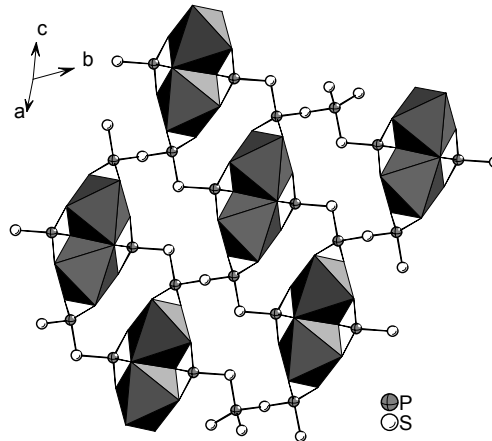


Abb. 1.4.8: Struktur von $V_2P_4S_{13}$.

Mit dem schwereren Element Niob sind 5 ternäre Phasen bekannt, wobei NbP_2S_8 in zwei Modifikationen auftritt. Bis auf die Hochdruckphase NbPS [80] enthalten alle Strukturen die zweifach-überkappte biprismatische $[Nb_2S_{12}]$ -Einheit. Die Verknüpfung dieser Einheit zu den zwei- und dreidimensionalen Strukturen erfolgt entweder durch direkte Verknüpfung oder durch unterschiedliche Thiophosphatanionen.

Die Verbindung Nb_2PS_{10} [49] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ und ist aus $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Gruppen aufgebaut. Die Verknüpfung der biprismatischen Einheiten führt zu unendlichen $[Nb_2S_9]$ -Ketten, die parallel zur kristallographischen b-Achse verlaufen. Diese Ketten sind auf jeder Seite über $[PS_4]$ -Gruppen unter Ausbildung von $[P_2S_8]$ -Einheiten zur zweidimensionalen Struktur verknüpft (Abb. 1.4.9, links). In den Ketten werden alternierend kurze und lange Nb-Nb-Abstände beobachtet. Zwischen den Nb-Atomen benachbarter $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten wird ein langer Nb-Nb-Abstand von 3.766(1) Å gefunden, während in der biprismatischen Einheit ein kurzer Nb-Nb-Abstand von 2.869(1) Å beobachtet wird. Für Nb_2PS_{10} ergibt sich als Konstitutionsformel $(Nb^{4+})_4(P^{5+})_2(S^{2-})_6(S_2^{2-})_7$.

Der Unterschied zur Vanadiumverbindung V_2PS_{10} liegt in der Art, wie die $[Nb_2S_9]$ -Ketten durch die tetraedrischen $[PS_4]$ -Gruppen verbunden sind (Vergleich Abb. 1.4.9, rechts).

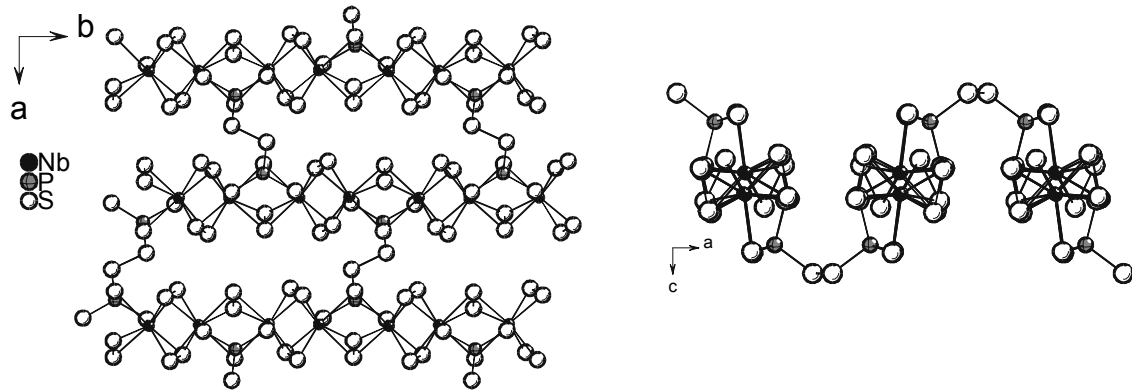


Abb. 1.4.9: Struktur von Nb_2PS_{10} mit Blick entlang der c-Achse (links) und entlang der b-Achse (rechts).

Die Struktur der monoklinen Verbindung $Nb_4P_2S_{21}$ [51] steht in enger Verwandtschaft zu den Strukturen von V_2PS_{10} und Nb_2PS_{10} . Unendliche $[Nb_2PS_{10}]$ -Ketten verlaufen entlang der kristallographischen c-Achse. Zwei solcher $[Nb_2PS_{10}]$ -Ketten sind durch ein S-Atom (SA) verbunden, wodurch eine S_3^{2-} -Gruppe gebildet wird (Abb. 1.4.10). Die SA-Positionen sind jeweils nur zur Hälfte besetzt. Zwischen diesen $[Nb_2PS_{10}\text{-S-Nb}_2PS_{10}]$ -Doppelschichten wirken ebenfalls nur van der Waalskräfte.

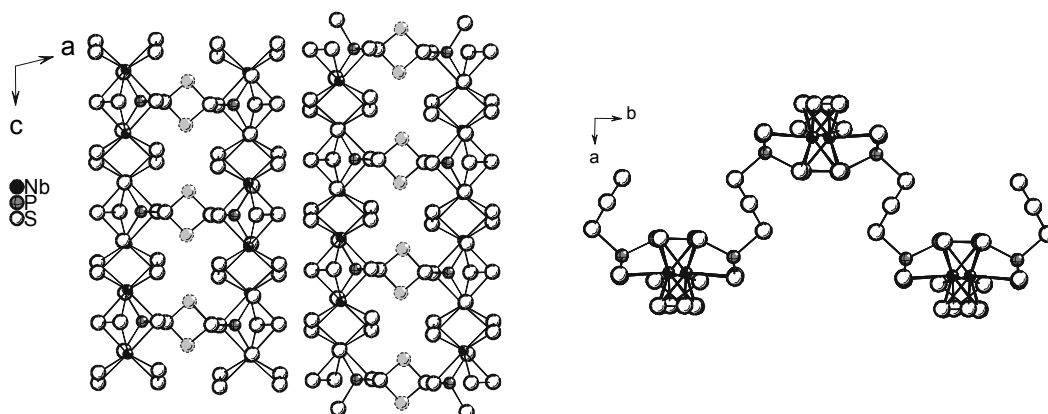


Abb. 1.4.10: Struktur von $Nb_4P_2S_{21}$ mit Blick entlang der b-Achse und entlang der c-Achse (rechts). Die verknüpfenden SA-Positionen sind hellgrau markiert.

Die zweidimensionale Verbindung NbP_2S_8 [81] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmca . Jede $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit ist über gemeinsame Kanten mit vier $[\text{PS}_4]$ -Gruppen verknüpft. Diese Primäreinheiten sind über gemeinsame Kanten unter Ausbildung von $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Einheiten zur endgültigen zweidimensionalen Struktur verknüpft (Abb. 1.4.11). Damit ist jede $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit von vier weiteren Einheiten umgeben und bildet Schichten, die senkrecht zu $[001]$ gestapelt sind.

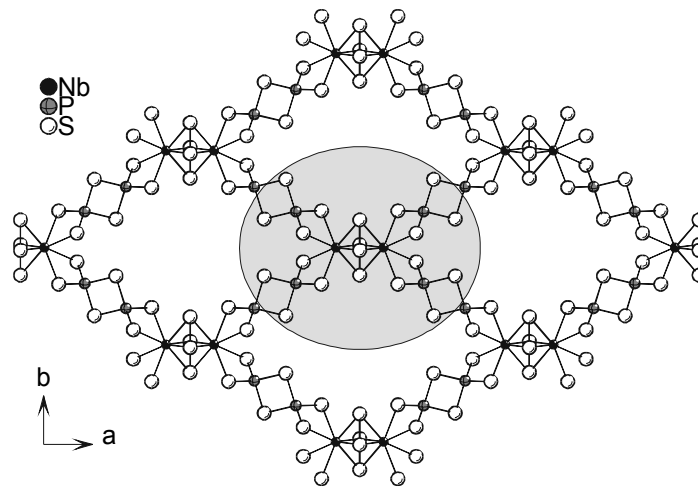


Abb. 1.4.11: Struktur von (2D)- NbP_2S_8 (Cmca) mit Blick entlang der c -Achse. Eine $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit mit den vier umgebenen $[\text{PS}_4]$ -Gruppen ist grau unterlegt.

Die dreidimensionale NbP_2S_8 -Modifikation [59] kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $\overline{P4n2}$. Wie (2D)- NbP_2S_8 , ist die Struktur dieser Modifikation aus $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten aufgebaut, die jeweils von vier $[\text{PS}_4]$ -Gruppen umgeben sind. Die Verknüpfung dieser Einheiten erfolgt über Ecken der $[\text{PS}_4]$ -Gruppen und führt dazu, dass $[\text{P}_4\text{S}_4]$ -Ringe gebildet werden (Abb. 1.4.12).

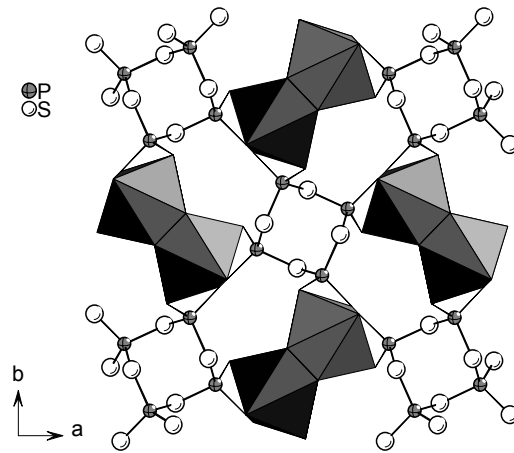


Abb. 1.4.12: Struktur von (3D)- NbP_2S_8 mit Blick entlang der c-Achse.

Der signifikante Unterschied zwischen den beiden NbP_2S_8 -Strukturen liegt in der Anordnung bzw. Orientierung der $[\text{PS}_4]$ -Gruppen in Bezug zu den $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten. Die Dimensionalität der Kristallstruktur wird folglich durch die Anordnung der verbrückenden $[\text{PS}_4]$ -Gruppen bestimmt. Im Gegensatz zu (2D)- NbP_2S_8 , in der die $[\text{PS}_4]$ -Gruppen lediglich in zwei Richtungen zeigen, verlaufen die Bindungen der $[\text{PS}_4]$ -Gruppen in (3D)- NbP_2S_8 "aufwärts", "abwärts" und "seitwärts" und bilden somit das dreidimensionale Netzwerk (Abb. 1.4.13). Für beide Modifikationen lässt sich die Konstitutionsformel $\text{Nb}^{4+}(\text{P}^{5+})_2(\text{S}^{2-})_6(\text{S}_2^{2-})$ aufstellen.

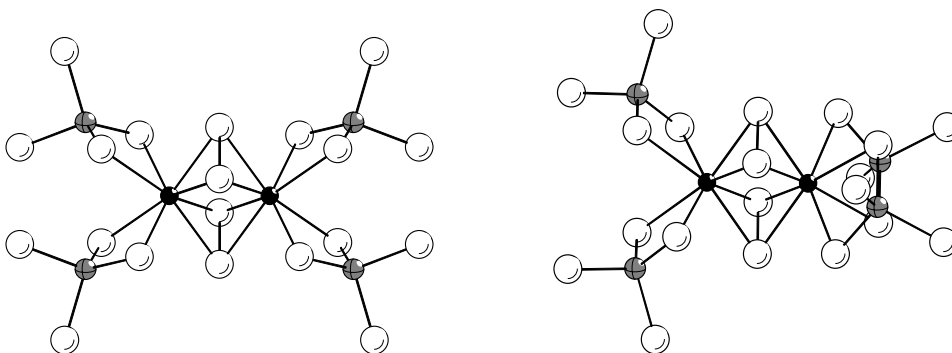


Abb. 1.4.13: Orientierungen der $[\text{PS}_4]$ -Gruppen in Bezug auf die $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit in (2D)- NbP_2S_8 (links) und (3D)- NbP_2S_8 (rechts).

Neben der Hochdruckphase TaPS [80] sind mit Tantal drei weitere ternäre Phasen bekannt, die ausschließlich dreidimensionale Kristallstrukturen

aufweisen. Die Strukturen sind entweder aus den typischen biprismatischen $[M_2S_{12}]$ - oder aus $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten aufgebaut, die über $[PS_4]$ -Gruppen zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen verknüpft sind. $TaPS_6$ [82] kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/acd$ und besteht aus biprismatischen $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten, die über $[PS_4]$ -Gruppen verknüpft sind. Wie bereits bei der Verbindung (3D)- NbP_2S_8 beschrieben, kommt es durch die Anordnung der verbrückenden $[PS_4]$ -Gruppen zur Ausbildung der dreidimensionalen Struktur. Durch die Verknüpfungsart werden unendliche, spiralförmige Ketten ausgebildet und es resultiert eine Tunnelstruktur entlang der kristallographischen c -Achse (Abb. 1.4.14, links). $TaPS_6$ kann mit der Formel $(Ta^{5+})(P^{5+})(S^{2-})_4(S_2^{2-})$ beschrieben werden. Die Struktur von $Ta_4P_4S_{29}$ lässt sich von der $TaPS_6$ -Struktur ableiten [83] (Abb. 1.4.14, rechts). Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ und ist, wie $TaPS_6$, aus $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Gruppen aufgebaut. Die Verknüpfungsart dieser primären Baueinheiten ist ebenfalls identisch, weshalb $Ta_4P_4S_{29}$ auch als $(TaPS_6)_4S_5$ beschrieben werden kann. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen ist nicht das Resultat unterschiedlicher Baueinheiten, sondern deren Anordnung. Die Abbildung 1.4.14 zeigt deutlich, dass in $TaPS_6$ die Kanten der biprismatischen $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen, während diese in $Ta_4P_4S_{29}$ relativ zu dieser Achse gekippt sind.

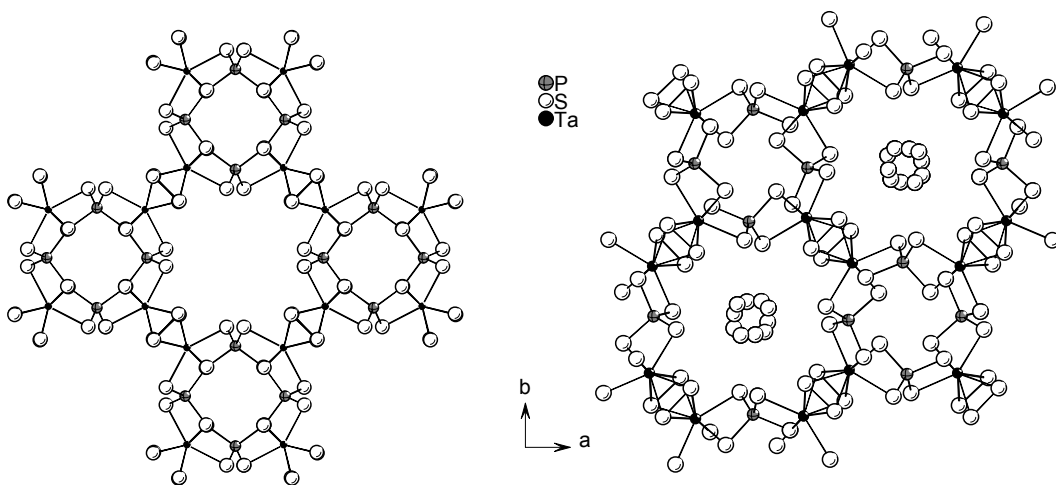


Abb. 1.4.14: Strukturen von $TaPS_6$ (links) und $Ta_4P_4S_{29}$ (rechts) mit Blick entlang der c -Achse.

In den großen Tunneln von $\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{29}$ sind zusätzlich polymere $(\text{S}_{10})_\infty$ -Schwefelketten eingelagert, die entlang der c-Achse verlaufen. Zwischen den $(\text{S}_{10})_\infty$ -Schwefelketten und den Schwefelatomen der Tunnelstruktur herrschen lediglich van der Waalskräfte.

Bei der dreidimensionalen Verbindung $\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ [84] handelt es sich ebenfalls um eine Tunnelstruktur. Anders als bei den bisher beschriebenen Verbindungen, ist die Struktur aus $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Gruppen aufgebaut. Diese werden aus zwei $[\text{TaS}_7]$ -Einheiten gebildet, die über eine gemeinsame Dreiecksfläche verknüpft sind. Wird in der biprismatischen $[\text{Ta}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit ein S_2^{2-} -Anion durch ein Monosulfid ersetzt, gelangt man zu $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$. Die $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten sind über $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in dem drei unterschiedliche Tunnel gefunden werden (Abb. 1.4.15).

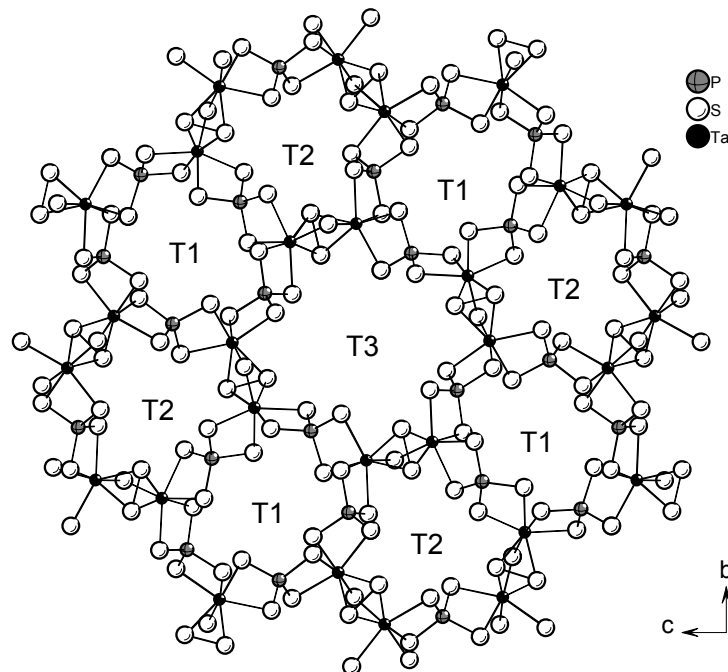


Abb. 1.4.15: Struktur von $\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ mit Blick entlang der a-Achse.

Tabelle 1.4.2 gibt eine Übersicht über die ternären Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 5 und gibt die Änderung der Dimensionalität vom Element Vanadium zum Element Tantal an.

Vanadium	Niob	Tantal
(2D) $P_{0.2}VS_2$	(2D) Nb_2PS_{10}	(3D) $TaPS_6$
(2D) $V_{0.78}PS_3$	(2D) $Nb_4P_2S_{21}$	(3D) $Ta_4P_4S_{29}$
(1D) V_2PS_{10}	(2D) NbP_2S_8	(3D) $Ta_2P_2S_{11}$
(2D) $V_2P_4S_{13}$	(3D) NbP_2S_8	

Tab. 1.4.2: Ternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 5 und deren Dimensionalität.

1.4.2 Quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5

Die ersten quaternären Alkalimetall-Gruppe-4- und -5-Thiophosphate wurden Anfang der neunziger Jahre durch direkte Kombination der Elemente dargestellt. Die Synthese aller nachfolgenden quaternären Thiophosphate erfolgte entweder aus eutektischen Mischungen von Alkalichlorid/LiCl oder aus Alkalipolythiophosphatschmelzen. Quaternäre Thiophosphate der Gruppe 4 sind bisher nur für das Element Titan strukturell charakterisiert worden.

Das erste quaternäre Gruppe-4-Thiophosphat $\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$ [85, 86] wurde bei 600°C aus den Elementen erhalten und kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6cc$. Die dreidimensionale Tunnelstruktur ist aus $[\text{TiS}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind (Abb. 1.4.16). Jeder $[\text{TiS}_6]$ -Oktaeder ist über eine gemeinsame Kante an drei $[\text{PS}_4]$ -Einheiten gebunden. Die Na^+ -Kationen befinden sich in den Tunneln, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen.

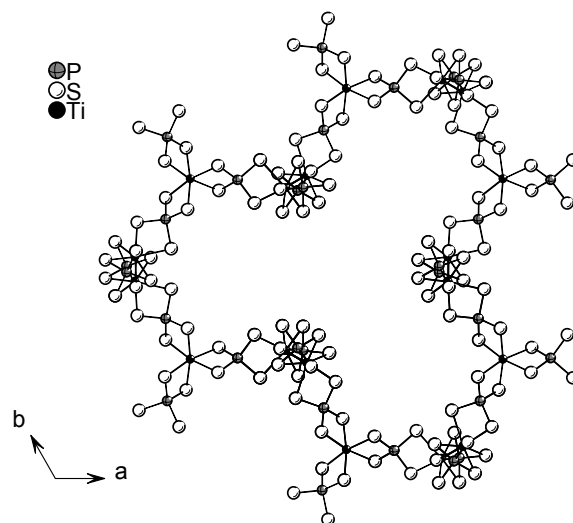


Abb. 1.4.16: Struktur von $\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$ mit Blick entlang der c -Achse ohne Na^+ -Kationen.

Die eindimensionalen Verbindungen KTiPS_5 und RbTiPS_5 [87] wurden durch Umsetzung der Elemente in einer eutektischen Alkalichlorid/LiCl-Mischung dargestellt. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ und sind aus der sich wiederholenden Baueinheit $[\text{Ti}_2(\text{PS}_4)_2(\text{S}^{2-})_2]$ aufgebaut (Abb.

1.4.17). Diese Einheit wird aus zwei kantenverknüpften $[\text{TiS}_6]$ -Oktaedern und zwei $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern gebildet. Zwischen den Ketten befinden sich die ladungskompensierenden Kationen. Die Strukturen der beiden Verbindungen sind nicht isostrukturell und unterscheiden sich in der Orientierung der Thiophosphatliganden in den Ketten. Dies lässt sich vermutlich auf Grundlage der unterschiedlichen Kationengrößen erklären.

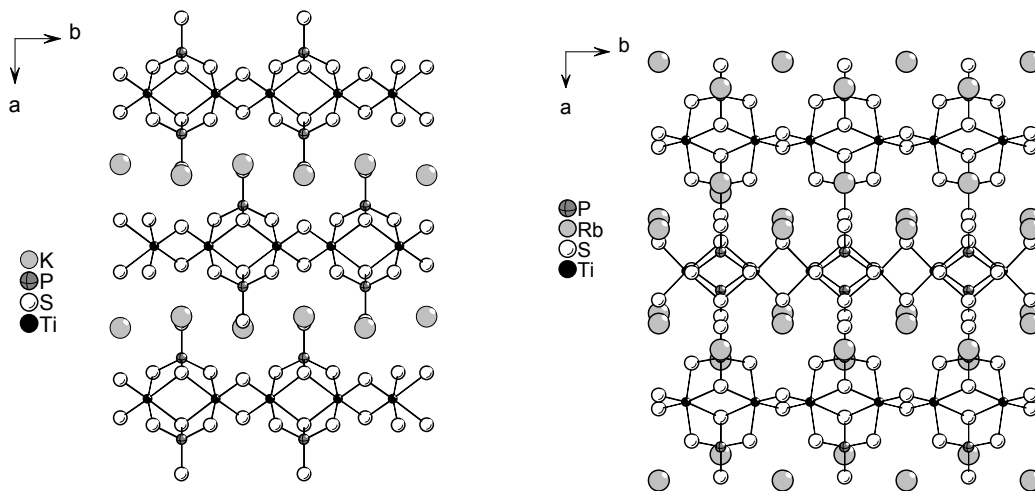


Abb. 1.4.17: Strukturen von KTiPS_5 (links) und RbTiPS_5 (rechts).

Die Verbindungen $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ und $\text{K}_4\text{Ti}_2\text{P}_6\text{S}_{25}$ [52] wurden in Alkalipolythiophosphatschmelzen erhalten. In beiden Verbindungen sind die Ti-Atome oktaedrisch von Schwefelatomen koordiniert. In der eindimensionalen Verbindung $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ sind die einzelnen $[\text{TiS}_6]$ -Oktaeder alternierend über gemeinsame Kanten mit einer $[\text{PS}_4]$ - und zwei $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Gruppen verknüpft. Dies führt zur Bildung von käfigartigen $[\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_7)_2\text{Ti}]$ -Einheiten, die über die $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder verbunden sind (Abb. 1.4.18, links). In der zweidimensionalen Verbindung $\text{K}_4\text{Ti}_2\text{P}_6\text{S}_{25}$ werden die $[\text{TiS}_6]$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten mit einer $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Gruppe und zwei $[\text{P}_2\text{S}_9]$ -Gruppen verknüpft (Abb. 1.4.18, rechts). Wie in allen bereits beschriebenen Verbindungen liegt das Titan auch in diesen beiden Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV vor.

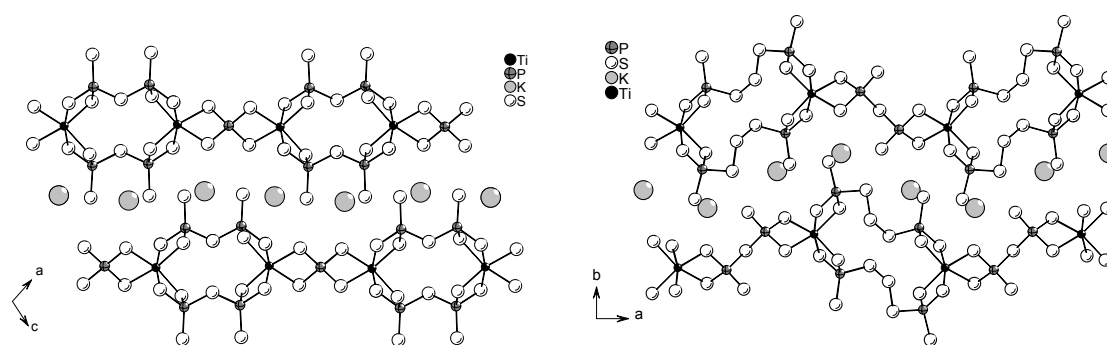


Abb. 1.4.18: Strukturen von $K_3Ti_2P_5S_{18}$ (links) und $K_4Ti_2P_6S_{25}$ (rechts).

Die Strukturen der quaternären Thiophosphate mit dem Gruppe-5-Element Vanadium enthalten alle $[VS_6]$ -Oktaeder. Die zweidimensionalen Verbindungen AVP_2S_7 ($A = K, Rb$) [68, 45] kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2$ und sind aus $[VS_6]$ -Oktaedern und $[P_2S_7]$ -Gruppen aufgebaut, die über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpft sind (Abb. 1.4.19).

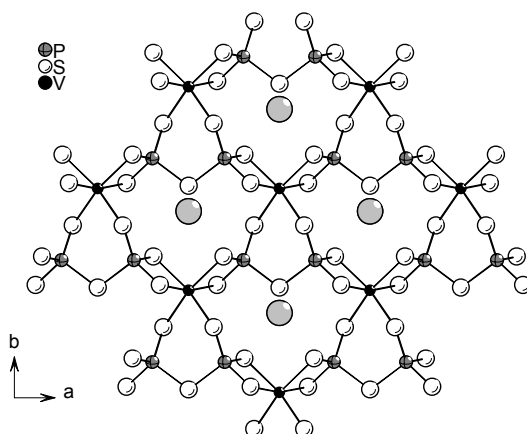


Abb. 1.4.19: Struktur von AVP_2S_7 ($A = K, Rb$) entlang der c -Achse.

Die Verbindung $K_2VP_2S_7$ [88] besteht aus dimeren $[V_2(PS_4)_2]$ -Baugruppen mit oktaedrisch koordinierten Metallatomen und $[PS_4]$ -Gruppen, die als tridentate Liganden wirken (Abb. 1.4.20). Die $[M_2(PS_4)_2]$ -Einheiten werden häufig in Thiophosphaten mit anderen Übergangsmetallen beobachtet [65, 89, 90]. Die $[V_2(PS_4)_2]$ -Einheiten sind über $[P_2S_6]^{4-}$ -Anionen zu linearen Ketten verknüpft, zwischen denen sich die K^+ -Kationen befinden.

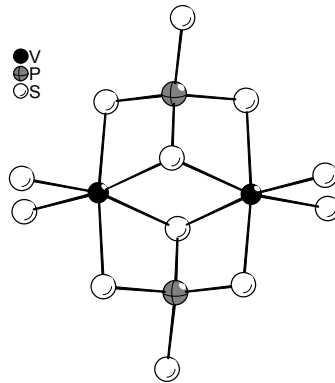


Abb. 1.4.20: $[V_2(PS_4)_2]$ -Baustein in $K_2VP_2S_7$.

Die Struktur der monoklinen Verbindung $NaV_{1-x}P_2S_6$ ($x = 0.16$) [91] enthält unendliche ${}^1[V_{0.837}P_2S_6]^-$ -Ketten, die aus $[VS_6]$ -Oktaedern und $[P_2S_6]$ -Gruppen gebildet werden. Die $[VS_6]$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu ${}^1[VS_4]$ -zickzack-Ketten entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft. Die endgültige Struktur wird durch die $[P_2S_6]$ -Gruppen aufgebaut, die über gemeinsame Kanten drei aufeinanderfolgende $[VS_6]$ -Oktaeder "überdachen" (Abb. 1.4.21, links). Zwischen den Ketten befinden sich die Na^+ -Kationen (Abb. 1.4.21, rechts). Die Verbindung ist nicht-stöchiometrisch und die elektronische Situation kann mit $(Na^+)(V^{3+})_{0.351}(V^{4+})_{0.486}(P_2S_6^{4-})$ beschrieben werden.

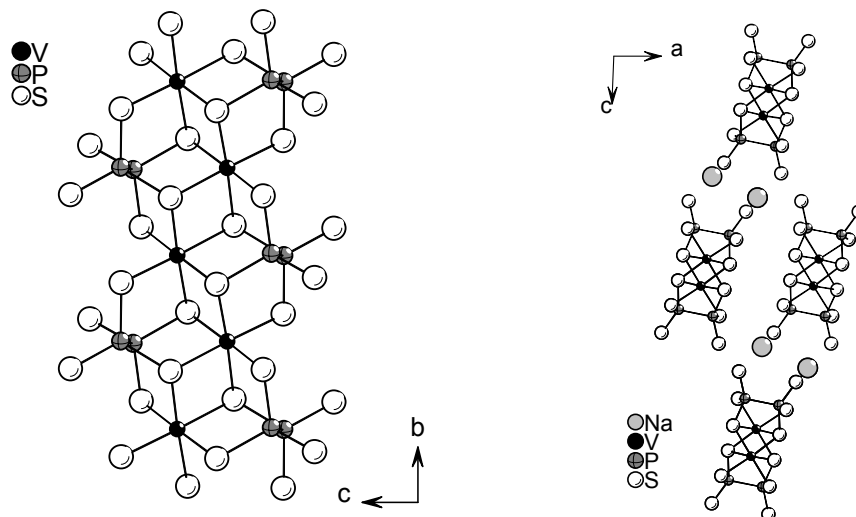


Abb. 1.4.21: Struktur von $NaV_{1-x}P_2S_6$ mit Blick entlang der a -Achse (links) und entlang der b -Achse (rechts).

Mit dem Element Niob wurde in der Literatur bisher nur von Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{ANb}_2\text{PS}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) [92-94] berichtet. Während die Natrium- und die Rubidiumverbindung in monoklinen Raumgruppen ($\text{C}2/c$ bzw. Pn) kristallisieren, kristallisiert die Kaliumverbindung in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pca}2_1$. Die Strukturen sind eng verwandt und in allen werden eindimensionale Ketten gefunden, die aus biprismatischen $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten und $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind. Die Verknüpfungsart der $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten in den Ketten erinnert an die in Kapitel 1.4.1 beschriebenen ternären Verbindungen V_2PS_{10} , $\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ und $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$. Die eindimensionalen ${}^1_{\infty}[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]^-$ -Ketten werden durch die jeweiligen Alkalimetallkationen voneinander getrennt (Abb. 1.4.22).

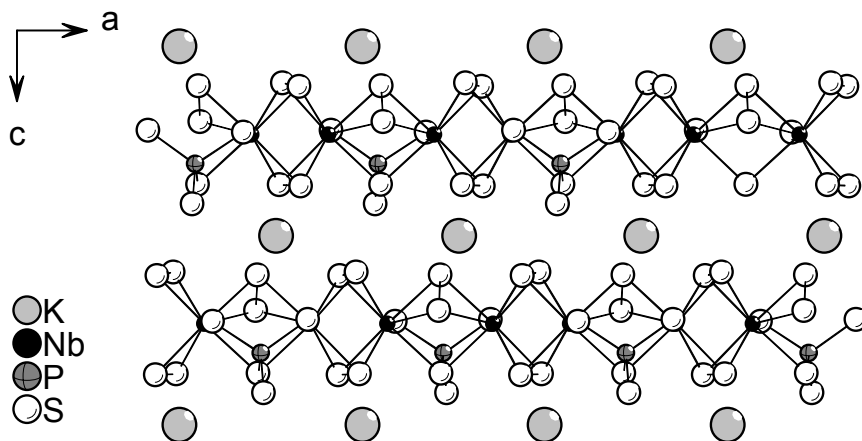


Abb. 1.4.22: Struktur von $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ mit Blick entlang der b -Achse.

Vom Element Tantal ist bisher nur ein quaternäres Thiophosphat bekannt. Die zweidimensionale Verbindung $\text{CsTa}_4\text{P}_3\text{S}_{19}$ [95] wurde durch Umsetzung von elementarem Tantal in einer Cäsiumpolythiophosphatschmelze erhalten und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcm . Wie in $\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ wird auch hier eine zentrale $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit beobachtet. Jede $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit ist über gemeinsame Kanten an zwei $[\text{PS}_4]$ - und zwei $[\text{TaS}_6]$ -Gruppen gebunden. Die $[\text{TaS}_6]$ -Gruppen sind wiederum mit einer $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit und zwei $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. 1.4.23). Dieses Verknüpfungsmuster führt zu einer Schichtverbindung mit zwei unterschiedlich

grossen Löchern. Oberhalb und unterhalb der größeren Löcher befinden sich die Cäsiumkationen.

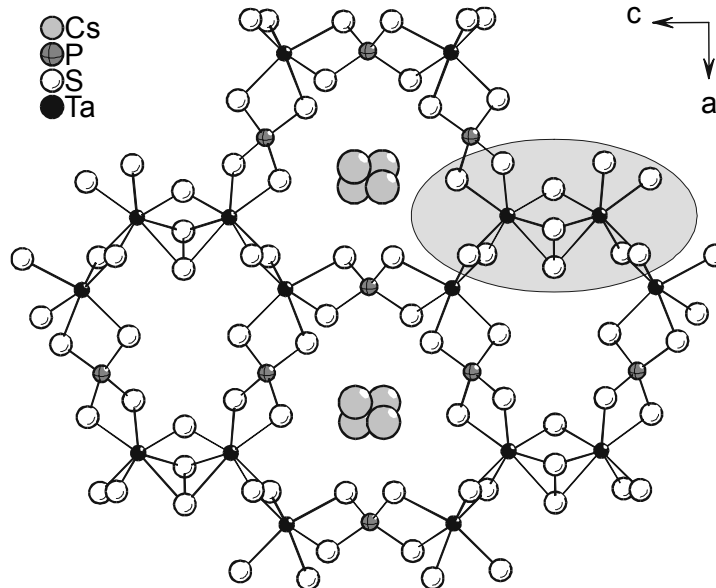


Abb. 1.4.23: Struktur von $\text{CsTa}_4\text{P}_3\text{S}_{19}$ mit Blick entlang der b-Achse. Eine $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit ist grau unterlegt.

Tabelle 1.4.3 gibt eine Übersicht über die quaternären Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 4 und 5 und deren Dimensionalität. Wie zu erkennen ist, sind quaternäre Gruppe-4-Thiophosphate bisher nur mit dem Element Titan dargestellt worden. In der Gruppe 5 nimmt sowohl die Produkt- als auch die Strukturvielfalt vom Vanadium zum Tantal stark ab.

Titan	Vanadium	Niob	Tantal
(3D) $\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$	(2D) KVP_2S_7	(1D) $\text{NaNb}_2\text{PS}_{10}$	(2D) $\text{CsTa}_4\text{P}_3\text{S}_{19}$
(1D) KTiPS_5	(2D) RbVP_2S_7	(1D) $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$	
(1D) RbTiPS_5	(1D) $\text{K}_2\text{VP}_2\text{S}_7$	(1D) $\text{RbNb}_2\text{PS}_{10}$	
(1D) $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	(1D) $\text{NaV}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$		
(2D) $\text{K}_4\text{Ti}_2\text{P}_6\text{S}_{25}$			

Tab. 1.4.3: Quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 4 und 5 und deren Dimensionalität.

2. Zielsetzung

Primäres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuartiger quaternärer Thiophosphate mit Übergangsmetallen der Gruppen 4 und 5 nach der in Kapitel 1.1 vorgestellten "reactive-flux"-Methode.

Obwohl die in der Literatur beschriebenen ternären Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 5 bereits interessante elektronische und physikalische Eigenschaften zeigen und als Wirtsgitter für Interkalationsprozesse prädestiniert sind, sind bisher nur wenige Anstrengungen unternommen worden quaternäre Verbindungen dieser Übergangsmetalle zu synthetisieren. Durch Synthese neuer Verbindungen mit Elementen der Gruppe 5 und die Ausdehnung auf Elemente der Gruppe 4 sollte die Strukturvielfalt in den A-M-P-S- Systemen (A = Alkalimetall; M = Übergangsmetalle der Gruppen 4 und 5) erweitert werden. So sind quaternäre Thiophosphate mit Elementen der Gruppe 4 bisher nur für Titan strukturell charakterisiert worden. Aber auch bei den quaternären Verbindungen mit den Gruppe-5-Elementen Niob und Tantal zeigt sich im Vergleich zu den ternären Thiophosphaten eine sehr eingeschränkte strukturelle Vielfalt. Bisher sind nur die eindimensionalen Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung ANb_2PS_{10} (A = Na, K, Rb) [92-94] und die zweidimensionale Verbindung $CsTa_4P_3S_{19}$ [95] in der Literatur beschrieben worden. Dreidimensionale Verbindungen sowie isolierte Anionen mit Gruppe-5-Elementen sind bisher nicht bekannt. Durch Synthese neuer Verbindungen sollte untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten Übergangsmetallen und der Strukturdimensionalität besteht, wie dies bei den ternären Verbindungen mit Elementen der Gruppe 5 zu erkennen ist. Dabei geht es auch um die bevorzugten Koordinationspolyeder der M^{n+} -Kationen und deren Verknüpfung über unterschiedliche Thiophosphatliganden $[P_xS_y]^{z-}$. Neben den Bindungsmodi dieser Liganden ist ebenfalls das Auftreten bestimmter $[P_xS_y]^{z-}$ -Spezies in den Strukturen von Interesse. Trotz der strukturellen Vielfalt der Thiophosphatliganden $[P_xS_y]^{z-}$ ($1 \leq x \leq 4$; $3 \leq y \leq 13$; $2 \leq z \leq 6$) sind z. B. alle ternären und quaternären Thiophosphate mit dem Element Tantal aus $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut.

Durch Einsatz verschiedener Alkalimetalle sollte der Einfluss der Kationengröße A^+ ($A = K, Rb, Cs$) auf die Anionenteilstruktur untersucht und somit das Verständnis zwischen der Dimensionalität der Anionenteilstruktur und der Kationengröße erweitert werden. Des Weiteren sollte durch Variation der Syntheseparameter Eduktverhältnis, Temperatur etc. sowie durch Verwendung unterschiedlicher Edukte, wie binäre Übergangsmetallsulfide und -phosphide oder P_4S_3 , der Einfluss auf die Produktbildung untersucht werden. Die Kombination mit thermischen Untersuchungen an den reaktiven Schmelzen sollte einen Beitrag zum besseren Verständnis der ablaufenden Reaktionsprozesse liefern und somit eine gezielte Steuerung der Reaktion durch geeignete Wahl der Edukte erreicht werden.

Neben der Strukturbestimmung an geeigneten Einkristallen steht eine umfassende Charakterisierung der Produkte mit Pulverdiffraktometrie, thermischen und optischen Methoden im Vordergrund, die zu einem erweiterten Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen führen sollten. Mögliche thermische Abbauprozesse oder Umwandlungen der erhaltenen Produkte zu neuen Verbindungen könnte ein neuer Syntheseweg zur Darstellung multinärer Übergangsmetallthiophosphate sein.

3. Experimenteller Teil

3.1 Synthese der Alkalimetallsulfide

Die in dieser Arbeit verwendeten Alkalimetallsulfide A_2S_3 ($A = K, Rb, Cs$) wurden durch Reaktion der Elemente in flüssigem Ammoniak erhalten [96, 97]. Um zu möglichst phasenreinen Produkten zu gelangen, hat es sich bewährt den Schwefel vorzulegen und das Alkalimetall langsam zuzugeben. Die Darstellung der benötigten Alkalimetallsulfide erfolgte mit Hilfe der folgenden Apparatur (Abb. 3.1):



Abb. 3.1: Apparatur zur Darstellung der Alkalimetallsulfide [98].

Die Apparatur besteht aus einem **Vorkondensiergefäß A**, einem **Reaktionsgefäß B** und dem **Frittengefäß C**. Zunächst wird der abgewogene Schwefel zusammen mit einem glasummantelten Magnetrührstäbchen im

Reaktionsgefäß B vorgelegt und die gesamte Apparatur mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Im Argongegenstrom wird etwas Kalium in das Vorkondensiergefäß A eingebracht, welches zum Vortrocknen des einkondensierten Ammoniakgases dient. Die käuflichen Alkalimetalle wurden in Form von 5g-Ampullen eingesetzt. Die angeritzten Ampullen wurden geöffnet und sofort im Argongegenstrom in das Frittengefäß C überführt. Da die Alkalimetalle äußerst luftempfindlich sind, hat es sich in späteren Versuchen bewährt, die Öffnung der Ampullen in der Glovebox durchzuführen. Dazu wurde das gesamte Frittengefäß in die Glovebox eingeschleust und anschließend mit der geöffneten Alkalimetallampulle auf das Reaktionsgefäß aufgesetzt. Nach der Abtrennung des Vorkondensiergefäßes A vom Reaktions- und Frittengefäß, wurde Ammoniak in das Gefäß A einkondensiert. Die Kondensation erfolgte bei etwa -60°C mit einer Ethanol-Stickstoff-Mischung. Während der Kondensation des Ammoniaks wurde das Reaktions- und Frittengefäß unter Argon gehalten. Nachdem etwa 250 ml Ammoniak einkondensiert waren, wurde die Verbindung zur Ammoniakflasche (Hahn h1) geschlossen und die Überleitung zum Reaktionsgefäß B geöffnet. Die Kühlung des Gefäßes A wurde entfernt und mit der Kühlung des Reaktionsgefäßes B begonnen. Sobald der Schwefel in genügend Ammoniaklösung suspendiert ist und gleichmäßig gerührt werden kann, kann mit der Kühlung des Frittengefäßes C begonnen werden. Bei geschlossenem Hahn h3 kondensiert Ammoniak in das Frittengefäß und löst das Alkalimetall mit tiefblauer Farbe aus der Ampulle. Die Fritte f soll verhindern, dass eventuell gebildete Alkalimetalloxide in das Reaktionsgefäß gelangen. Durch Öffnen des Hahns h3 wird die Alkalimetall-Lösung langsam in das Reaktionsgefäß überführt. Ist nahezu die gesamte Ammoniaklösung aus Gefäß A in das Gefäß B kondensiert, kann die Verbindung zwischen beiden Gefäßen geschlossen werden. Eventuell noch vorhandener Ammoniak in Gefäß A kann über ein angeschlossenes Quecksilberventil verdampfen. Das Einkondensieren von Ammoniak in das Frittengefäß und Ablassen der Alkalimetall-Lösung wird solange wiederholt, bis das gesamte Alkalimetall aus der Ampulle herausgelöst und in das Reaktionsgefäß überführt ist. Die im Kühlungsmittel belassene Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, wobei der

Ammoniak über das am Frittengefäß angeschlossene Überdruckventil verdampfen kann. Die Kühlung gewährleistet ein langsames Verdampfen des Ammoniaks, was die Homogenität des Produktes erhöhen soll. Das Produkt wird anschließend im Vakuum bei etwa 140°C getrocknet. Die Produktreinheit wird mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und der DSC-Analyse überprüft.

3.2 Versuchsdurchführung zur Darstellung der quaternären Thiophosphate

Zur Darstellung der quaternären Thiophosphate werden die Metalle bzw. binären Metallsulfide oder -phosphide mit Alkalimetallsulfiden A_2S_3 ($A = K, Rb, Cs$), Phosphorsesquisulfid (P_4S_3) oder Phosphorpentasulfid (P_2S_5) und elementarem Schwefel umgesetzt. Dazu werden die Edukte in der Glovebox abgewogen, in einem Achatmörser innigst vermischt und in Glas- oder Quarzampullen eingebracht. Bei den verwendeten Ampullen handelte es sich um einseitig zugeschmolzene Glas- oder Quarzrohre, die, je nach Ansatzgröße, mit unterschiedlichen Durchmessern eingesetzt wurden (\varnothing 5-8 mm). Die Duranglasampullen wurden bis zu einer Temperatur von 550°C verwendet. Die Ampullen wurden in der Glovebox mit einem Pipettenhütchen verschlossen und nach dem Ausschleusen sofort an einer Drehschieberölpumpe auf etwa 10^{-3} mbar evakuiert und gleichzeitig zugeschmolzen (Abb. 3.2).

Die Ampullen wurden in programmierbaren Öfen unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen. In der Regel wurden die Ampullen mit 2-4°C/h abgekühlt, um die Kristallbildung zu fördern. Die Aufarbeitung der erhaltenen Schmelzkuchen erfolgte in Schnappdeckelgläsern mit trockenem N,N-Dimethylformamid (DMF), wodurch überschüssige Alkalipolythiophosphate $A_xP_yS_z$ herausgelöst wurden. Die unlöslichen Produkte wurden mit DMF und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Produkte wurden im Exsikkator unter Schutzgas oder, bei sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben, zusätzlich unter Paraffin aufbewahrt.

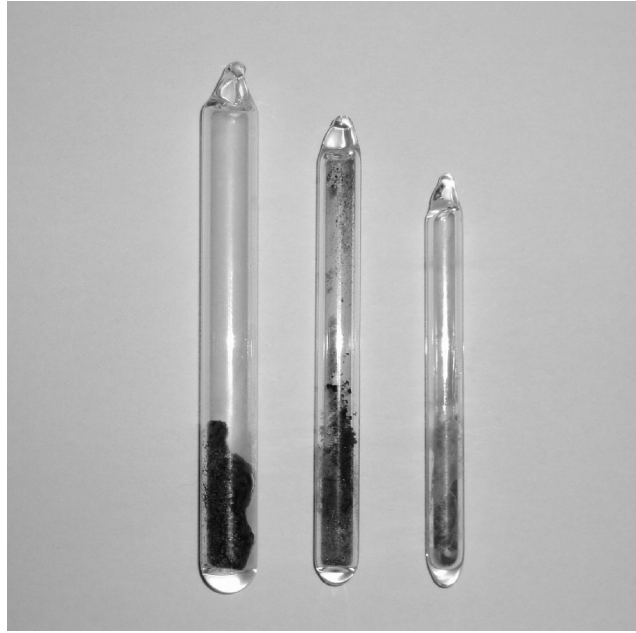


Abb. 3.2: Verwendete Glas- und Quarzampullen nach der Ofenentnahme (Originalgröße).

Allgemeines

Alle Eduktverhältnisse sind in mmol angegeben.

Die in den Tabellen angegebenen Gütekriterien sind im Anhang definiert.

Soweit nicht anders genannt, entspricht in den Abbildungen:

- Alkalimetall
- Übergangsmetall
- ◐ Phosphor
- Schwefel

3.3 Verwendete Chemikalien und Geräte

In Tabelle 3.1 wird eine Übersicht der verwendeten Chemikalien gegeben. Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
K	99.95	Strem
Rb	> 99	Chempur / Strem
Cs	99.5	Strem
S	99.99	Heraeus
P _{rot}	99	Alfa Aesar
P ₂ S ₅	99.99	Alfa Aesar
P ₄ S ₃	technisch	Riedel-de Haën
Zr	99.98	Chempur
Hf	99.6	Alfa Aesar
V	> 99.5	Fluka
Nb	99.97	Fluka
Ta	99.97	Fluka
In	99.99	Alfa Aesar
In ₂ S ₃	99	Alfa Aesar
Si	99.9	Chempur
Ge	99.99	Alfa Aesar
Sn	99.8	Alfa Aesar
Sb	99.99	Alfa Aesar
Iod	99.99	Heraeus
Acetonitril	99.5	Riedel-de Haën
N,N-Dimethylformamid	technisch	Fluka
Ethanol	≥ 99	Fluka
Aceton	> 99.5	Merck
Diethylether	> 99.5	Merck
Ammoniak	5.0	Messer-Griesheim
Argon	5.0	Messer-Griesheim
Stickstoff	5.0	Messer-Griesheim

Tab. 3.1: Verwendete Chemikalien

Es wurden Kammeröfen der Firma Nabertherm mit Programm-Controller C19 verwendet.

In der Tabelle 3.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der erhaltenen Proben verwendeten Geräte mit einigen Kenngrößen aufgelistet.

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	Philips PW1100	Mo K α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	STOE IPDS	Mo K α (0.71073 Å)
Pulverdiffraktometrie	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie Cu K α_1 (1.54056 Å)
MIR	ATI Mattson Genesis	KBr-Pressling Messbereich: 400-4000 cm $^{-1}$, Auflösung: 1 cm $^{-1}$
FT-Raman	Bruker IFS 66	Nd/YAG-Laser (1064 nm), Messbereich: 100-3500 cm $^{-1}$, Auflösung: 2 cm $^{-1}$
UV/Vis/NIR	Cary-5-Spektrometer (Varian Techtron Pty.)	Ulbricht-Kugel (Durchmesser = 110 mm) Messbereich: 250-2000 nm Auflösung: 1nm (UV/Vis); 2nm (NIR) Reflexionsstandard: BaSO $_4$
DSC-Untersuchungen	Netzsch DSC-204/1/F	Aufheizrate: 3 oder 6 Kmin $^{-1}$ Temperaturmaximum: 530 °C
ESEM	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop, max. 30kV, EDX-Aufsatz Fa. EDAX

Tab. 3.2: Verwendete Geräte

4. Verbindungen mit Metallen der Gruppe 4

4.1 Synthese und Struktur von $A_3M_2P_5S_{18}$ (A = Rb, Cs; M = Zr, Hf)

Die ersten quaternären Verbindungen mit den Gruppe-4-Metallen Zirkonium und Hafnium, $A_3Zr_2P_5S_{18}$ (A = Rb, Cs) und $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$, wurden aus A_2S_3 (A = Rb, Cs), MS_2 (M = Zr, Hf), P_2S_5 und Schwefelpulver im molaren Verhältnis 2:1:3:10 dargestellt (Tab. 4.1.1). Die gelblichen Verbindungen wurden in Ausbeuten von bis zu 95% (bezogen auf Zirkonium bzw. Hafnium) erhalten. Die eingesetzten binären Übergangsmetallsulfide ZrS_2 und HfS_2 wurden durch Reaktion von stöchiometrischen Gemischen der Elemente in einer Quarzampulle bei 680°C dargestellt [99]. Die Phasenreinheit der binären Produkte wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie überprüft.

	Rb₃Zr₂P₅S₁₈	Cs₃Zr₂P₅S₁₈	Cs₃Hf₂P₅S₁₈
Edukte	Rb ₂ S ₃ + ZrS ₂ + P ₂ S ₅ + S	Cs ₂ S ₃ + ZrS ₂ + P ₂ S ₅ + S	Cs ₂ S ₃ + HfS ₂ + P ₂ S ₅ + S
Verhältnis	2:1:3:10		
Temperaturprogramm	4d bei 600°C, mit 4°C/h auf 200°C, in 6h auf RT	7d bei 500°C, mit 2°C/h auf 250°C, in 10h auf RT	4d bei 600°C, mit 2°C/h auf 250°C, in 10h auf RT
Einwaage	300 mg		
Farbe, Habitus	Gelbe Plättchen	Gelbe Plättchen	Hellgelbe Plättchen

Tab. 4.1.1: Syntheseparameter für die Verbindungen $A_3M_2P_5S_{18}$ (A = Rb, Cs; M = Zr, Hf).

Die Kristalle der dargestellten Verbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und lassen sich nur unter Paraffin längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Verbindungen $A_3M_2P_5S_{18}$ (A = Rb, Cs; M = Zr, Hf) sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe Cc. Die absolute Struktur der Verbindungen wurde bestimmt und stimmt mit den gewählten Aufstellungen überein (Flack x-Parameter: 0.000(8) ($Rb_3Zr_2P_5S_{18}$); -0.014(9) ($Cs_3Zr_2P_5S_{18}$); 0.010(13) ($Cs_3Hf_2P_5S_{18}$)). Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 4.1.2 aufgeführt. Ausführliche Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter,

sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 202 für $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$, für $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ auf Seite 208 und für $\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ auf Seite 214.

	$\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	$\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	$\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)		
a [Å]	9.248(2)	9.288(2)	9.3168(4)
b [Å]	9.860(2)	9.956(2)	9.8985(6)
c [Å]	33.622(7)	34.061(7)	34.083(2)
β [°]	94.73(3)	94.26(3)	94.236(6)
V [Å³]	3055.2(11)	3141.1(11)	3134.6(3)
Z	4		

Tab. 4.1.2: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{A}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (A = Rb, Cs) und $\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen. Die Strukturen bestehen aus zweidimensionalen ${}^2[\text{M}_2\text{P}_5\text{S}_{18}]^{3-}$ -Schichten und ladungskompensierenden Alkalimetallkationen. Jedes der beiden unabhängigen Übergangsmetallkationen ist in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide von sieben Schwefelatomen umgeben. Ein interessantes Merkmal dieses Strukturtyps ist die Verknüpfung der $[\text{MS}_7]$ -Polyeder. Jeder $[\text{MS}_7]$ -Polyeder ist von zwei pentadentaten $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Einheiten und einer $[\text{PS}_4]$ -Gruppe umgeben, die schließlich über eine ungewöhnliche Ecken- und Kantenverknüpfung zu Doppelschichten verbunden sind (Abb. 4.1.1).

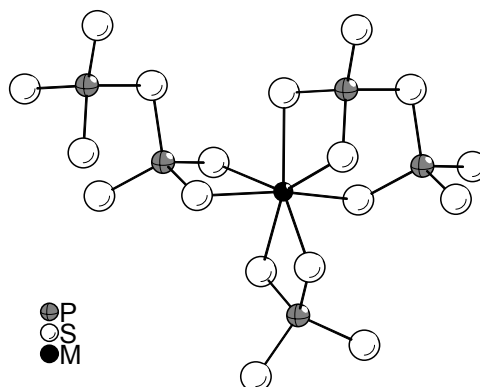


Abb. 4.1.1: Koordination der Thiophosphatliganden an die $[\text{MS}_7]$ -Polyeder.

Entsprechend den aus den Einkristalldaten ermittelten Kristallstrukturen lassen sich die Verbindungen mit der Konstitutionsformel $[A^+]_3[M^{4+}]_2[PS_4^{3-}][P_2S_7^{4-}]_2$ beschreiben. Die Kristallstruktur der Verbindungen $A_3M_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Zr, Hf$) ist in der Abbildung 4.1.2 dargestellt.

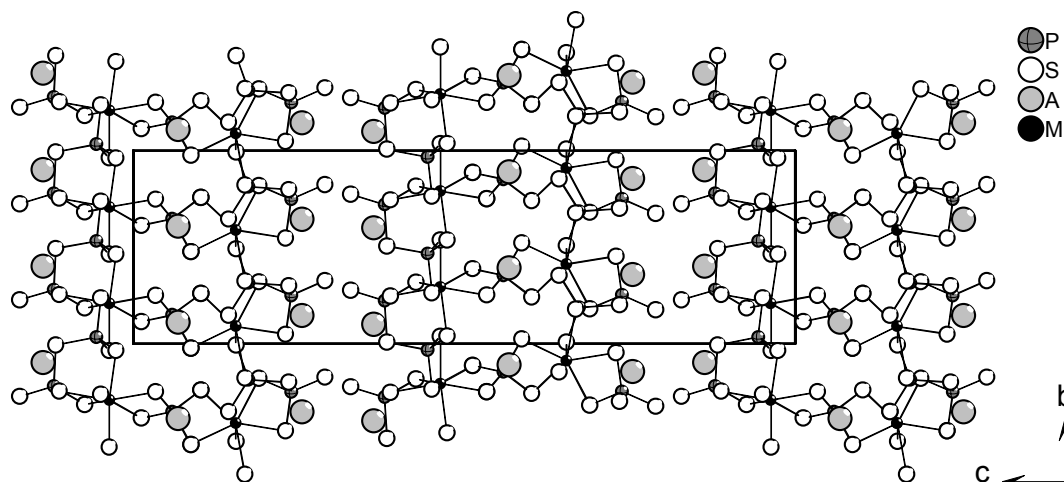


Abb. 4.1.2: Kristallstruktur von $A_3M_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Zr, Hf$) mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Interessanterweise sind die Verbindungen $A_3M_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Zr, Hf$) nicht isostrukturell zu $K_3Ti_2P_5S_{18}$ [52]. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei den ternären Verbindungen MP_2S_6 ($M = Ti, Zr, Hf$) gemacht, die in Kapitel 1.5.1 beschrieben wurden. Allerdings ist die quaternäre Hafniumverbindung nicht isotyp zur Titanverbindung, wie dies bei den ternären Verbindungen der Fall ist, sondern zur Zirkoniumverbindung.

Eine ausführliche Beschreibung der Verbindungen $A_3M_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Zr, Hf$) findet sich in den Publikationen auf Seite 49 für $A_3Zr_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$) und auf Seite 56 für $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$.

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Sciences 6 (2004) 205–211

www.elsevier.com/locate/ssscc

Synthesis, crystal structure and optical properties of $A_3Zr_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$): the first quaternary zirconium thiophosphates

Andreas Gutzmann, Christian Näther, Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany

Received 18 August 2003; received in revised form 31 October 2003; accepted 17 November 2003

Abstract

The first quaternary zirconium thiophosphates $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$ (**1**) and $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$ (**2**) were synthesized by reacting ZrS_2 with an in situ formed melt of A_2S_3 ($A = Rb, Cs$), P_2S_5 and S . The compounds are isostructural and crystallize in the monoclinic space group Cc with $Z = 4$. Compound **1** has cell parameters $a = 9.248(2)$ Å, $b = 9.860(2)$ Å, $c = 33.622(7)$ Å and $\beta = 94.73(3)^\circ$ and compound **2** $a = 9.288(2)$ Å, $b = 9.956(2)$ Å, $c = 34.061(7)$ Å and $\beta = 94.26(3)^\circ$. The structures are composed of a two-dimensional anionic layer $[Zr_2P_5S_{18}]^{3-}$ and intervening alkali cations. Each of the two independent Zr atoms is surrounded by seven S atoms yielding a distorted pentagonal bipyramid. The ZrS_7 polyhedra are interconnected into the final layered anion by $[P_2S_7]$ groups which act in an unusual edge- and corner-sharing mode and by edge-sharing $[PS_4]$ tetrahedra. Compound **2** was characterized with MIR and UV/vis diffuse reflectance spectroscopy.

© 2003 Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: Zirconium; Thiophosphates; Crystal structure; Flux reaction; Optical properties

1. Introduction

During the last 20 years only a few ternary thiophosphates of group 4 metals have been structurally characterized, i.e., TiP_2S_6 [1], $Ti_4P_8S_{29}$ [2], ZrP_2S_6 [3,4], ZrP_2S_7 [4] and HfP_2S_6 [5]. Also, only a few quaternary alkali metal thiophosphates, $ATiPS_5$ ($A = K, Rb$) [6], $NaTi_2(PS_4)_3$ [7,8], $K_3Ti_2P_5S_{18}$ and $K_4Ti_2P_6S_{25}$ [9] have been reported so far. Two compounds containing silver instead of alkali metals are also known, $Ag_2Ti_2P_2S_{11}$ [10] and $AgTi_2(PS_4)_3$ [7, 11]. The dimensionality of the structures varies from one-dimensional chains to three-dimensional interconnected networks. Interestingly, all quaternary compounds contain titanium as the transition metal. Therefore, we started explorative work with the heavier group 4 metals, zirconium and hafnium. It is well documented that group 4 metal atoms show a wide variety of the coordination environment in the M^IVQ_x polyhedra ($Q = S, Se$) [12a–j]. The structural feature of the quaternary titanium thiophosphates are TiS_6 octahedra which are connected sharing edges with other TiS_6 octahedra or with phosphorous-centered tetrahedra. Only in

$Ag_2Ti_2P_2S_{11}$ TiS_7 polyhedra are observed which are joined by common faces. Most of the compounds were synthesized heating the elements in stoichiometric amounts. Only the compounds $K_3Ti_2P_5S_{18}$ and $K_4Ti_2P_6S_{25}$ were synthesized using a molten alkali metal polythiophosphate flux.

Previous investigations in our group of the reactivity of group 4 metals have shown that compounds like $A_4M_3Q_{14}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Ti, Zr, Hf$; $Q = S, Se$) [12d,e] and A_2MS_4 ($A = Ti, K, Rb$; $M = Ti, Zr, Hf$) [12b,c] can be prepared applying an in situ formed alkali metal polychalcogenide melt. It can be assumed that new thiophosphates of Zr and Hf can be synthesized when the appropriate synthesis conditions are applied. One interesting observation made in the past was that the ternary thiophosphates MP_2S_6 with $M = Ti, Zr$ and Hf are not isostructural [1,3–5] and one can assume that new quaternary thiophosphates with Zr/Hf are also not isotopic to the few known Ti compounds. To investigate and determine the relationships between the cation size, the M:S ratio and the dimensionality of the structures in group 4 metal thiophosphates, new compounds must be prepared and characterized. In our previous work we have demonstrated that, for instance, $Rb_4Ti_3S_{14}$ [12d] or $K_8Zr_6Se_{30}$ [12j] can be prepared in high yields and much easier applying binary chalcogenides, like TiS or $ZrSe_3$ as starting materials. Hence, our synthetic approaches are based

* Corresponding author.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

upon the knowledge applying a binary sulfide as an educt to develop new routes for the preparation of group 4 thio-phosphates. Using ZrS_2 as educt in an alkali metal chalcogenphosphate melt we have obtained the first quaternary zirconium thiophosphates $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$ and $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$. In the contribution the syntheses, crystal structures and optical properties of these new compounds are reported.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The compounds $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$ (**1**) and $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$ (**2**) were prepared by reacting a mixture of A_2S_3 ($A = Rb, Cs$), ZrS_2 , P_2S_5 and S in a 2:1:3:10 molar ratio (P_2S_5 , 99.99% purity, Alfa; S, 99.99%, Heraeus). A_2S_3 ($A = Rb, Cs$) was synthesized by the reaction of stoichiometric amounts of the elements (Rb > 99%, Chempur; Cs, 99.5%, Strem) in liquid ammonia under argon atmosphere. The starting material ZrS_2 was prepared by heating stoichiometric amounts of the elements (Zr, 99.98%, Chempur) at 753 K in an evacuated glass tube. The phase purity of the product was proved with powder X-ray diffractometry. The reaction mixtures were finely ground in a N_2 -filled glove box and thoroughly mixed before being transferred into a glass or quartz ampoule. After evacuation to 10^{-3} mbar the ampoules were flame-sealed and placed in a computer-controlled furnace.

2.1.1. $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$

Compound **1** was prepared from a reaction mixture of Rb_2S_3 (0.3 mmol), ZrS_2 (0.15 mmol), P_2S_5 (0.45 mmol) and S (1.5 mmol). The mixture was loaded into an evacuated and sealed quartz tube and heated to 873 K within 18 h. This temperature was kept for 4 days before the sample was cooled down to 473 K with a cooling rate of 4 K h^{-1} . Subsequently, the sample was cooled down to room temperature within 6 h. The residual $Rb_xP_yS_z$ flux was removed with dry DMF and after washing with ether yellow crystals were obtained. The compound (yield: ~ 90% based on Zr) is very air- and moisture-sensitive. A semiquantitative EDX analysis of single crystals indicated the presence of all four elements (Rb, Zr, P, S) in an approximate atomic ratio of 3:2:5:18.

2.1.2. $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$

Single crystals of the isostructural compound **2** were prepared from a reaction mixture of Cs_2S_3 (0.27 mmol), ZrS_2 (0.13 mmol), P_2S_5 (0.4 mmol) and S (1.3 mmol). The sample was loaded in an evacuated and sealed glass ampoule, heated to 773 K within 24 h and kept at this temperature for one week. Afterwards the sample was cooled down to 523 K with 1 K h^{-1} and then in 10 h to room temperature. To remove unreacted $Cs_xP_yS_z$ the resultant melt was washed with dry DMF and ether. The product (yield: ~ 95% based on Zr) consisted of yellow crystals

Table 1

Technical details of data acquisition and some refinement results for $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$ (**1**) and $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$ (**2**)

Compound	1	2
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
<i>a</i> (Å)	9.248(2)	9.288(2)
<i>b</i> (Å)	9.860(2)	9.956(2)
<i>c</i> (Å)	33.622(7)	34.061(7)
β (deg)	94.73(3)	94.26(3)
<i>V</i> (Å ³)	3055.2(11)	3141.1(11)
Space group	<i>Cc</i> (No. 9)	<i>Cc</i> (No. 9)
<i>Z</i>	4	4
Calc. density (g cm ⁻³)	2.545	2.777
Crystal color	Yellow	Yellow
μ (mm ⁻¹)	6.92	5.54
<i>F</i> (000)	2216	2432
Scan range	$6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Index range	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-39 \leq l \leq 38$	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-40 \leq l \leq 40$
Reflections collected	10785	13475
Independent reflections	5040	5313
Temperature (K)	170	170
<i>R</i> _{int}	0.0231	0.0226
Min/max transm.	0.2939/0.4506	0.4084/0.5105
Refl. with $F_o > 4\sigma(F_o)$	4785	5172
Number of parameters	254	254
χ^2	0.0626	0.0367
<i>R</i> ₁ for $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0362	0.0201
<i>wR</i> ₂ for all reflections	0.0945	0.0506
GOOF	1.030	1.030
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	1.42/−1.18	0.78/−0.73
Flack <i>x</i> parameter	0.000(8)	−0.014(9)

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (x \cdot P)^2]; P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2)/3.$$

which are air- and moisture-sensitive. A semiquantitative EDX analysis indicated the presence of all four elements (Cs, Zr, P, S) in an approximate atomic ratio of 3:2:5:18.

2.2. Crystallography

Single crystal X-ray work was performed using a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS) (Mo- K_α radiation; $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) equipped with a low temperature device from Oxford Cryosystems. The raw intensities were treated in the usual way applying a Lorentz, polarization and a numerical absorption correction. Structure solution was performed with SHELXS-97 [13]. Refinement was done against F^2 using SHELXL-97 [13]. All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The absolute structures of both compounds were determined and are in agreement with the selected settings (Flack *x* parameter: 0.000(8) for compound **1** and −0.014(9) for compound **2**). In addition, the space group of the compounds was tested with PLATON giving no hints for a higher symmetry [14]. Technical details of the data acquisition as well as some refinement results for compound **1** and **2** are summarized in Table 1, atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are given in Table 2 for compound **1** and in Table 3 for compound **2**.

Table 2

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$. Estimated standard deviations are given in parentheses. The U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Rb(1)	0.6281(1)	0.0930(1)	0.6355(1)	56(1)
Rb(2)	0.6098(1)	0.5954(1)	0.9308(1)	43(1)
Rb(3)	0.2028(1)	0.1214(1)	0.7460(1)	51(1)
Zr(1)	0.5575(1)	0.0711(1)	0.8452(1)	17(1)
Zr(2)	0.6685(1)	−0.2094(1)	0.5369(1)	17(1)
P(1)	0.5926(2)	0.2272(2)	0.7598(1)	25(1)
P(2)	0.3811(2)	0.7916(2)	0.8262(1)	18(1)
P(3)	0.5809(2)	0.1404(2)	0.9416(1)	17(1)
P(4)	0.5379(3)	−0.2844(3)	0.6224(1)	35(1)
P(5)	0.4662(2)	0.4604(2)	0.5555(1)	19(1)
S(1)	−0.1793(2)	0.2791(2)	0.7642(1)	24(1)
S(2)	0.5170(3)	0.3010(3)	0.7080(1)	42(1)
S(3)	0.4999(2)	0.3011(2)	0.8084(1)	23(1)
S(4)	0.7990(2)	0.4713(2)	0.8448(1)	21(1)
S(5)	0.6005(2)	0.8024(2)	0.8319(1)	24(1)
S(6)	0.4682(2)	0.2450(2)	0.8966(1)	21(1)
S(7)	0.7587(2)	0.2444(2)	0.9649(1)	21(1)
S(8)	0.7479(2)	−0.2592(3)	0.6124(1)	32(1)
S(9)	0.5875(2)	0.0252(2)	0.7693(1)	29(1)
S(10)	0.4617(2)	0.2571(2)	0.5483(1)	25(1)
S(11)	0.9603(2)	0.6114(2)	0.9888(1)	23(1)
S(12)	0.4349(2)	−0.1837(2)	0.5754(1)	27(1)
S(13)	0.7658(2)	0.0357(2)	0.5372(1)	24(1)
S(14)	0.6291(2)	0.4669(2)	0.10251(1)	24(1)
S(15)	0.6326(2)	0.9630(2)	0.9149(1)	23(1)
S(16)	0.3291(2)	0.6266(2)	0.8574(1)	24(1)
S(17)	0.4969(3)	0.4999(3)	0.6177(1)	35(1)
S(18)	0.4751(3)	−0.2357(4)	0.6747(1)	59(1)

Table 3

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$. Estimated standard deviations are given in parentheses. The U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs(1)	0.6179(1)	0.0960(1)	0.6366(1)	27(1)
Cs(2)	0.6109(1)	0.6086(1)	0.9319(1)	28(1)
Cs(3)	0.1988(1)	0.1407(1)	0.7453(1)	29(1)
Zr(1)	0.5629(1)	0.0867(1)	0.8454(1)	13(1)
Zr(2)	0.6690(1)	−0.2085(1)	0.5364(1)	11(1)
P(1)	0.5958(2)	0.2468(1)	0.7613(1)	17(1)
P(2)	0.3829(1)	0.8111(1)	0.8260(1)	14(1)
P(3)	0.5875(1)	0.1493(1)	0.9413(1)	13(1)
P(4)	0.5280(1)	−0.2796(1)	0.6208(1)	16(1)
P(5)	0.4627(1)	0.4657(1)	0.5556(1)	13(1)
S(1)	−0.1776(2)	0.2987(1)	0.7649(1)	18(1)
S(2)	0.5199(2)	0.3215(2)	0.7104(1)	27(1)
S(3)	0.5053(1)	0.3167(1)	0.8099(1)	17(1)
S(4)	0.8038(1)	0.4884(1)	0.8452(1)	17(1)
S(5)	0.6017(2)	0.8209(1)	0.8313(1)	19(1)
S(6)	0.4756(2)	0.2561(1)	0.8977(1)	18(1)
S(7)	0.7622(1)	0.2512(1)	0.9656(1)	16(1)
S(8)	0.7398(1)	−0.2543(1)	0.6119(1)	18(1)
S(9)	0.5912(2)	0.0452(1)	0.7698(1)	20(1)
S(10)	0.4600(1)	0.2635(1)	0.5492(1)	17(1)
S(11)	0.9664(1)	0.6123(1)	0.9876(1)	19(1)
S(12)	0.4312(1)	−0.1859(1)	0.5727(1)	16(1)
S(13)	0.7645(1)	0.0352(1)	0.5357(1)	15(1)
S(14)	0.6290(2)	0.4640(1)	0.10264(1)	19(1)
S(15)	0.6420(2)	0.9767(1)	0.9134(1)	20(1)
S(16)	0.3309(2)	0.6463(1)	0.8565(1)	23(1)
S(17)	0.4896(1)	0.5063(1)	0.6170(1)	17(1)
S(18)	0.4575(2)	−0.2280(2)	0.6716(1)	25(1)

2.3. Physical property measurements

MIR spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 2 cm^{-1} resolution) were collected on a Genesis FT-spectrometer (ATI Mattson). The compound $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ was ground with KBr in a N_2 -filled glove box and pressed into a transparent pellet. UV/vis-spectroscopic investigations were conducted at room temperature using a UV-vis-NIR-two-channel spectrometer Cary 5 from Varian Techtron Pty., Darmstadt. The optical properties of compound **2** were investigated by studying the UV/vis reflectance spectrum of the powdered sample. The absorption data were calculated using the Kubelka–Munk relation for diffuse reflectance data.

BaSO_4 powder was used as reference material. Semi-quantitative microprobe analysis was performed with a Philips ESEM XL 30 scanning electron microscope equipped with an EDAX analyzer.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

In the structures the 3 unique alkali metal atoms, the 2 Zr atoms, the 5 P atoms and the 18 S atoms are on gen-

eral positions. The novel two-dimensional crystal structure of $\text{A}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ is shown in Fig. 1. It contains $\frac{2}{\infty}[\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}]^{3-}$ layers extending in the (001) plane and charge compensating alkali cations. The anions contain Zr^{4+} centers and the electronic situation of the title compounds may be represented as $[\text{A}^+]_3[\text{Zr}^{4+}]_2[\text{PS}_4^{3-}][\text{P}_2\text{S}_7^{4-}]_2$. The main feature of this new structure type is the presence of ZrS_7 polyhedra which are joined by pentadentate $[\text{P}_2\text{S}_7]$ groups and tetradentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra to form the layered anion.

The coordination environment around the two distinct Zr atoms, including the interconnection of the ZrS_7 polyhedra via the pentadentate $[\text{P}_2\text{S}_7]$ groups is illustrated in Fig. 2. Each of the two different ZrS_7 polyhedra may be described as a distorted pentagonal bipyramid. The Zr atoms are above the pentagonal plane (Zr(1) in **1**: 0.625 \AA , plane: S3–S9–S5–S15–S6; Zr(1) in **2**: 0.613 \AA). A more pronounced displacement is observed for Zr(2) which is 1.398 \AA above the plane formed by S7–S10–S8–S12–S11 in **1** and 1.463 \AA in **2**. The Zr–S distances in both compounds are almost identical. The Zr–S bond lengths in the Zr(1)S_7 polyhedron range from $2.571(2)$ to $2.721(2)\text{ \AA}$ (average: 2.622 \AA) in compound **1** and from $2.559(2)$ to $2.718(2)\text{ \AA}$ (average: 2.626 \AA) in compound **2**. The average Zr(2)–S distances are 2.627 and 2.631 \AA for compound **1** and **2**, respectively (Table 4). The average Zr–S distances are comparable with

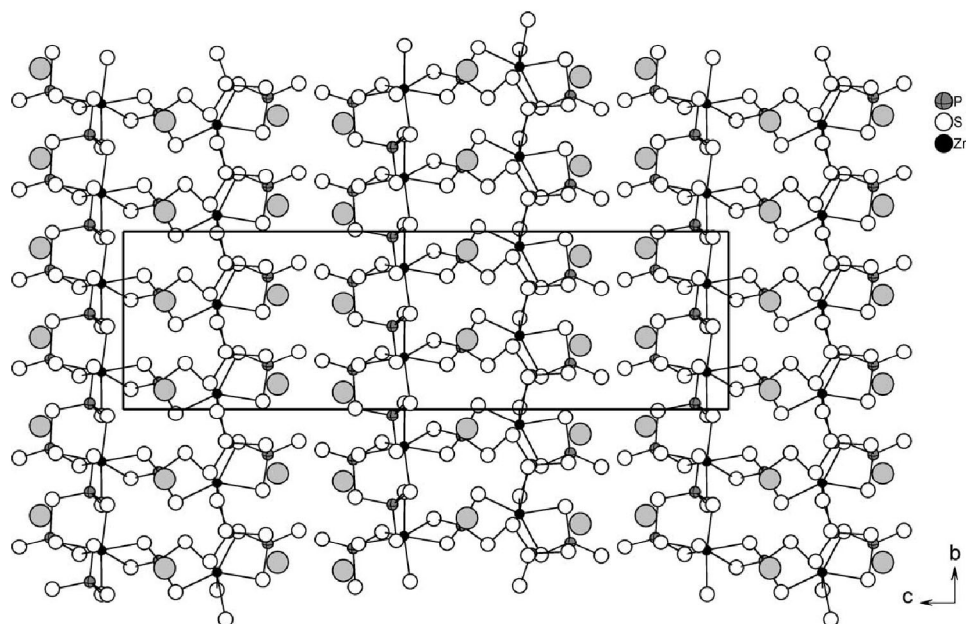


Fig. 1. Crystal structure of $A_3Zr_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$) with view along $[100]$. Light gray circles are alkali metal cations.

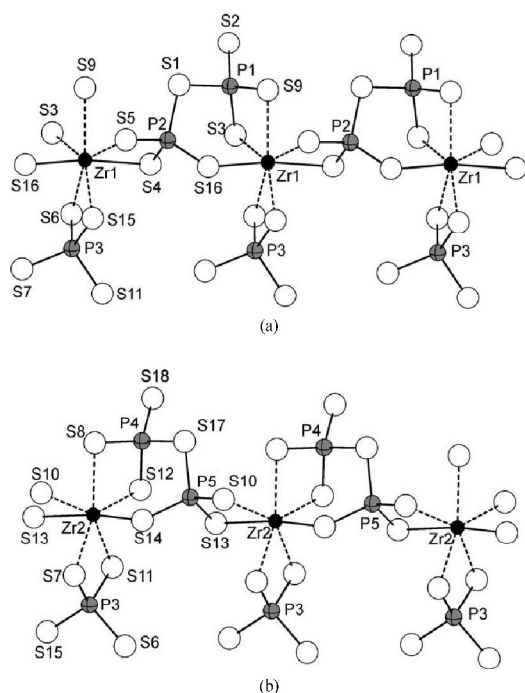


Fig. 2. Interconnection of the two distinct ZrS_7 polyhedra via pentadentate $[P_2S_7]$ groups with atomic labeling. The dashed lines represent the bonds to the S atoms lying in the pentagonal plane of the pentagonal bipyramids.

those found in $Cs_4Zr_3S_{14}$ (2.64 and 2.59 Å) [12d], but slightly longer than in A_2ZrS_4 ($A = K, Rb$) (2.54 Å) [12c] and in ternary alkaline-earth zirconium sulfides, e.g., $AZrS_3$ ($A = Ba, Sr, Ca$) (2.53 and 2.55 Å) [12h], Ba_2ZrS_4 (2.46 Å) and $Ba_3Zr_2S_7$ (2.54 Å) [12g]. We note that a ZrS_7 polyhedron was also observed in the ternary compound $Cs_4Zr_3S_{14}$ [12d]. But in most compounds the Zr atoms are six- or eightfold coordinated.

An interesting feature of the structure is the connection scheme of the ZrS_7 polyhedra which are linked by one $[P_2S_7]$ group that act in an unusual pentadentate fashion (see Fig. 2). Each of the $[ZrS_7]$ groups shares two common edges and one corner with two symmetry related $[P_2S_7]$ units (see Fig. 5a). The $P(1)-S_4$ tetrahedron ($P(4)S_4$) of the pyrothiophosphate ligand coordinates in a bidentate fashion to one Zr(1) atom (Zr(2)), whereas the $P(2)S_4$ tetrahedron ($P(5)S_4$) has one bond to this Zr(1) atom (Zr(2)) and acts as a bidentate ligand to a symmetry related Zr(1) atom (Zr(2)) (Figs. 2a, 2b and 5a). The P–S bond lengths in the two unique pyrothiophosphate ligands range from 1.955(4) (P– S_t , t = terminal, average P– S_t : 1.959 Å) to 2.164(4) Å (P– S_{br} , br = bridging, average P– S_{br} : 2.060 Å) for compound **1** and from 1.965(2) (average P– S_t : 1.966 Å) to 2.163(3) Å (average P– S_{br} : 2.060 Å) for compound **2**, respectively (Table 4). The longest P–S bonds are observed to S atoms having bonds to two P atoms ($P(1)-S(1)$, $P(2)-S(1)$, $P(4)-S(17)$, $P(5)-S(17)$) (see Table 4). The $[PS_4]$ tetrahedra of the pyrothiophosphate ligands are strong distorted as is evidenced by the S–P–S angles (Table 5). Such a strong distortion was also reported for the $[P_2S_7]$ units in

Table 4
Selected bond distances (Å) for $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (**1**) and $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (**2**).
Estimated standard deviations are given in parentheses

	1	2
Zr(1)–S(3)	2.617(2)	2.625(2)
Zr(1)–S(4)	2.584(2)	2.597(2)
Zr(1)–S(5)	2.721(2)	2.718(2)
Zr(1)–S(6)	2.616(2)	2.626(2)
Zr(1)–S(9)	2.630(2)	2.639(2)
Zr(1)–S(15)	2.617(2)	2.617(2)
Zr(1)–S(16)	2.571(2)	2.559(2)
Zr(2)–S(7)	2.648(2)	2.657(2)
Zr(2)–S(8)	2.629(2)	2.644(2)
Zr(2)–S(10)	2.727(2)	2.720(2)
Zr(2)–S(11)	2.596(2)	2.600(2)
Zr(2)–S(12)	2.622(2)	2.620(2)
Zr(2)–S(13)	2.578(2)	2.584(2)
Zr(2)–S(14)	2.591(2)	2.589(2)
P(1)–S(1)	2.164(3)	2.162(2)
P(1)–S(2)	1.962(3)	1.967(2)
P(1)–S(3)	2.040(3)	2.036(3)
P(1)–S(9)	2.018(3)	2.028(3)
P(2)–S(1)	2.115(3)	2.119(3)
P(2)–S(4)	2.046(3)	2.018(3)
P(2)–S(5)	2.026(3)	2.029(2)
P(2)–S(16)	2.016(3)	2.018(3)
P(3)–S(6)	2.045(3)	2.046(2)
P(3)–S(7)	2.039(3)	2.035(3)
P(3)–S(11)	2.033(3)	2.038(2)
P(3)–S(15)	2.041(3)	2.045(3)
P(4)–S(8)	2.013(3)	2.029(2)
P(4)–S(12)	2.035(3)	2.034(2)
P(4)–S(17)	2.164(4)	2.163(3)
P(4)–S(18)	1.955(4)	1.965(2)
P(5)–S(10)	2.019(3)	2.024(3)
P(5)–S(13)	2.043(3)	2.034(3)
P(5)–S(14)	2.021(3)	2.022(3)
P(5)–S(17)	2.125(3)	2.127(3)

Table 5
Selected angles (deg) for $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (**1**) and $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (**2**).
Estimated standard deviations are given in parentheses

	1	2
S(2)–P(1)–S(1)	104.3(2)	104.07(9)
S(2)–P(1)–S(3)	115.8(2)	116.42(9)
S(2)–P(1)–S(9)	119.6(2)	119.39(8)
S(3)–P(1)–S(1)	109.4(2)	109.31(8)
S(9)–P(1)–S(1)	104.9(2)	105.03(8)
S(9)–P(1)–S(3)	102.1(2)	101.95(8)
S(4)–P(2)–S(1)	106.0(2)	106.85(7)
S(5)–P(2)–S(1)	106.1(2)	106.25(8)
S(5)–P(2)–S(4)	108.6(2)	108.20(8)
S(16)–P(2)–S(1)	114.3(2)	113.65(8)
S(16)–P(2)–S(4)	115.4(2)	115.71(9)
S(16)–P(2)–S(5)	105.8(2)	105.68(8)
S(7)–P(3)–S(6)	112.1(2)	112.44(8)
S(7)–P(3)–S(15)	112.9(2)	112.97(8)
S(11)–P(3)–S(6)	111.7(2)	112.05(8)
S(11)–P(3)–S(7)	104.4(2)	104.19(7)
S(11)–P(3)–S(15)	112.7(2)	112.25(8)
S(15)–P(3)–S(6)	103.3(2)	103.21(7)
S(8)–P(4)–S(12)	101.8(2)	101.44(8)
S(8)–P(4)–S(17)	105.9(2)	105.70(8)
S(12)–P(4)–S(17)	110.8(2)	110.09(7)
S(18)–P(4)–S(8)	118.9(2)	119.32(9)
S(18)–P(4)–S(12)	115.0(3)	115.68(9)
S(18)–P(4)–S(17)	104.1(2)	104.19(8)
S(10)–P(5)–S(13)	108.4(2)	107.40(8)
S(10)–P(5)–S(14)	107.5(2)	107.17(8)
S(10)–P(5)–S(17)	107.5(2)	107.08(7)
S(13)–P(5)–S(17)	105.9(2)	107.46(8)
S(14)–P(5)–S(13)	114.5(2)	115.08(8)
S(14)–P(5)–S(17)	112.9(2)	112.27(8)

$\text{K}_3\text{M}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (M = Ti, Sn) [9].

The $\text{Zr}(1)\text{S}_7$ and the $\text{Zr}(2)\text{S}_7$ polyhedra are joined via tetradentate $\text{P}(3)\text{S}_4^{3-}$ anions forming the layered anion (see Fig. 3). Hence, each ZrS_7 polyhedron shares common edges with a $[\text{P}_2\text{S}_7]$ group and a $[\text{PS}_4]$ tetrahedron as well as a common edge and a common corner with a second $[\text{P}_2\text{S}_7]$ unit (see Fig. 5a). The average P(3)–S distances of 2.039 Å for compound **1** and 2.041 Å for compound **2** are typical for $[\text{PS}_4]$ tetrahedra [8,15,16]. The S–P–S angles in the $\text{P}(3)\text{S}_4$ tetrahedra evidence a significant distortion ($103.3(2)$ to $112.9(2)^\circ$ in **1** and $103.21(7)$ to $112.97(8)^\circ$ in **2** (Table 5)). The layered $[\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}]^{3-}$ is within the (001) plane and the interlayer distance is about 4.4 Å.

The three crystallographically independent alkali metal cations are located between the chains (see Fig. 4) and are surrounded either by nine S atoms (Rb(1), average Rb(1)–S distance: 3.690 Å; Rb(3), average Rb(3)–S distance: 3.680 Å; Cs(1), average Cs(1)–S distance: 3.744 Å; Cs(3), average Cs(3)–S distance: 3.737 Å) or by ten S atoms (Rb(2), average Rb(2)–S distance: 3.718 Å; Cs(2), average Cs(2)–S distance: 3.784 Å) forming irregular polyhedra. The

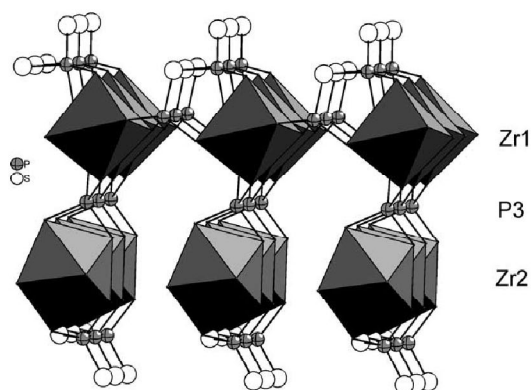


Fig. 3. Interconnection of the $\text{Zr}(1)\text{S}_7$ and $\text{Zr}(2)\text{S}_7$ polyhedra via the tetradentate $\text{P}(3)\text{S}_4$ tetrahedra.

average A–S distances match well with the sum of the ionic radii [17].

The structure of the title compounds exhibits several similarities to the structure of $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ but is structurally quite different (see Fig. 5). In both structures each M^{4+} atom is surrounded by one $[\text{PS}_4]$ group and two $[\text{P}_2\text{S}_7]$ units. The major differences are the coordination numbers

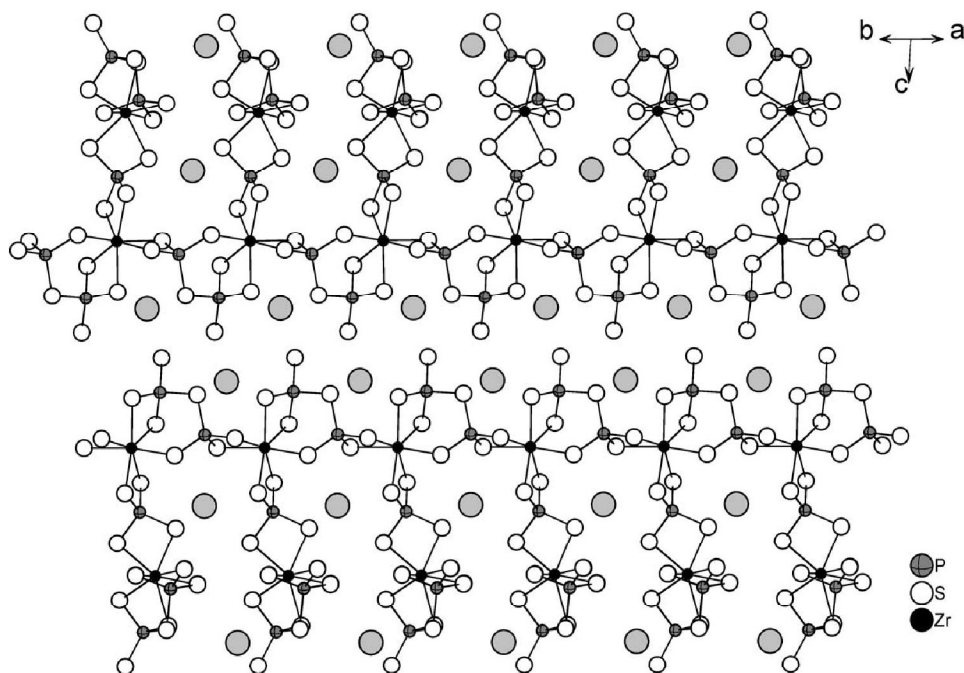


Fig. 4. Crystal structure of $A_3Zr_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$) showing the sites of the three crystallographically independent alkali metal cations (light gray circles).

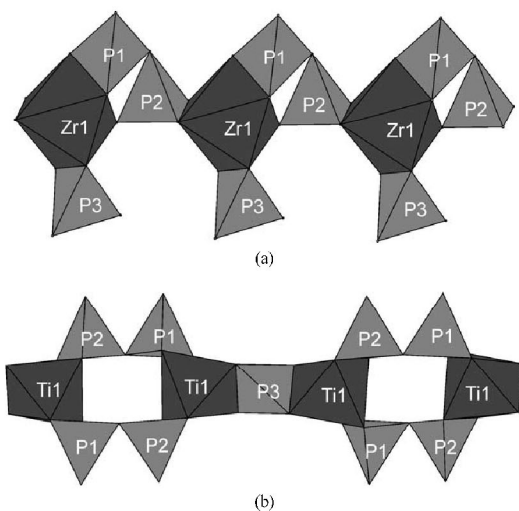


Fig. 5. Polyhedral representation of the arrangement of the $[P_2S_7]$ and $[PS_4]$ groups in $A_3Zr_2P_5S_{18}$ ($A = Rb, Cs$) (a) and $K_3Ti_2P_5S_{18}$ (b).

of the M^{4+} atom and the bonding modes of the $[PS_4]$ and $[P_2S_7]$ ligands. In $K_3Ti_2P_5S_{18}$ a one-dimensional anionic chain contains one Ti atom surrounded by six S atoms in an octahedral coordination. The TiS_6 octahedra are linked in an alternating fashion by one $[PS_4]$ group and two $[P_2S_7]$

groups. The TiS_6 polyhedron shares common edges with two $[P_2S_7]$ groups and one $[PS_4]$ tetrahedron. In contrast to the title compounds, the $[P_2S_7]$ ligands in $K_3Ti_2P_5S_{18}$ coordinates in a tetradentate fashion. The $[PS_4]$ units shows in both structures a tetradentate coordination mode, but in the title compounds the tetrahedra join the two distinct ZrS_7 polyhedra to form a layered structure.

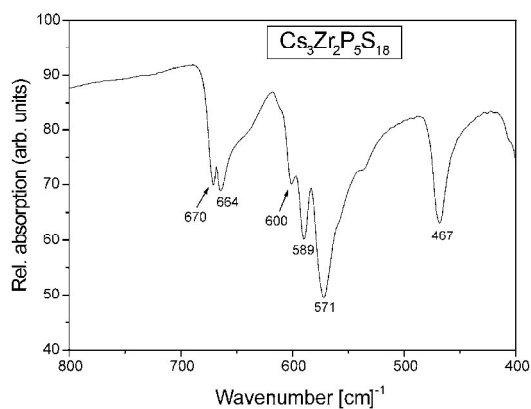
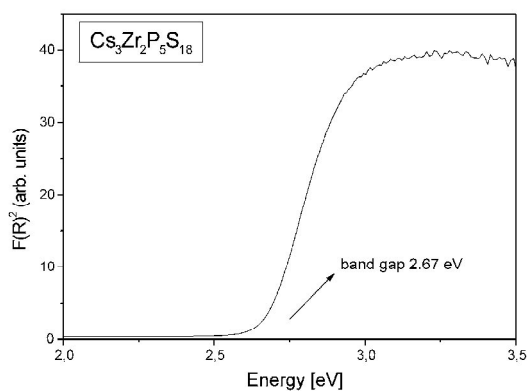
3.2. Optical properties

The MIR spectrum of $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$ (see Fig. 6) shows absorptions at 670, 664, 600, 589, 571 and 467 cm^{-1} . The spectroscopically relevant units are the $[P_2S_7]$ and $[PS_4]$ groups. The spectrum shows the typical bands of compounds containing the $[P_2S_7]^{4-}$ ligand [9,18–20]. The sharp signal at 467 cm^{-1} represents the characteristic P–S–P stretching vibration. The remaining signals are due to P–S stretching modes.

The transformed optical absorption spectrum of $Cs_3Zr_2P_5S_{18}$ is shown in Fig. 7. The band gap was estimated to approximately 2.67 eV (464 nm) which is in agreement with the yellow color of the sample.

4. Summary

The syntheses, crystal structures and optical properties of the first quaternary Zr thiophosphates, $Rb_3Zr_2P_5S_{18}$ and

Fig. 6. MIR spectrum of $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$.Fig. 7. Transformed reflectance spectrum of $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$.

$\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$, are presented. In contrast to the analogous Ti compound with anionic chains in the Zr compounds anionic layers are observed. The smaller Ti atom is in an octahedral environment of 6 S neighbors whereas the larger Zr has bonds to 7 S atoms forming a pentagonal bipyramidal polyhedron. As a consequence the bonding modes of the $[\text{PS}_4]$ and $[\text{P}_2\text{S}_7]$ units differ in the Ti and Zr compounds leading to the formation of chains in $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ and of layers in $\text{A}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Syntheses applying different conditions and using Hf as group 4 metal are under way to enhance the knowledge of group 4 thiophosphate chemistry.

Supplementary material

The supplementary material has been sent to the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Abt. PROKA, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, as supplementary material

No. CSD-413315 ($\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$), No. CSD-413316 ($\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$) and can be obtained by contacting the FIZ (quoting the article details and the corresponding CSD number).

Acknowledgements

We thank I. Jeß for the single crystal work. Financial support by the State of Schleswig–Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

References

- [1] M.Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 39.
- [2] M.Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 530 (1985) 144.
- [3] A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 295.
- [4] D.R. Lott, T. Fincher, G.C. LeBret, D.A. Cleary, G.L. Breneman, *J. Solid State Chem.* 143 (1999) 239.
- [5] A. Simon, H. Hahn, K. Peters, *Z. Naturforsch.* 40b (1985) 730.
- [6] J. Do, K. Lee, H. Yun, *J. Solid State Chem.* 125 (1996) 30.
- [7] X. Cieren, J. Angenault, J.-C. Couturier, M. Quarton, *Powder Diff.* 9 (2) (1994) 105.
- [8] X. Cieren, J. Angenault, J.-C. Couturier, S. Jaulmes, M. Quarton, F. Robert, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 230.
- [9] V. Derstroff, W. Tremel, G. Regelsky, J. Schmedt auf der Günne, H. Eckert, *Solid State Sci.* 4 (2002) 731.
- [10] E. Gaudin, L. Fischer, F. Boucher, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr. B* 53 (1997) 67.
- [11] J. Angenault, X. Cieren, G. Wallez, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 55.
- [12] Selected examples are:
 - (a) H.D. Rad, R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* 33b (1975) 1184;
 - (b) K.O. Klepp, *Z. Naturforsch.* 40b (1985) 229;
 - (c) C. Rumpf, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 55b (2000) 695;
 - (d) R. Tillinski, C. Rumpf, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 1405;
 - (e) S.A. Sunshine, D. Kang, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6202;
 - (f) B.-H. Chen, W. Wong-Ng, B.W. Eichhorn, *J. Solid State Chem.* 103 (1993) 75;
 - (g) M. Saeki, Y. Yajima, M. Onoda, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 286;
 - (h) R. Lelieveld, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2223;
 - (i) D. Kang, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 549;
 - (j) C. Rumpf, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 378.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXL97 and SHELXS97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [14] A.L. Spek, PLATON, a multipurpose crystallographic tool, Utrecht University, Netherland, 2003.
- [15] C. Kim, H. Yun, *Acta Crystallogr. C* 58 (2002) i53.
- [16] V. Derstroff, W. Tremel, *Chem. Commun.* (1998) 913.
- [17] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [18] T.J. McCarthy, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1061.
- [19] J.A. Ianko, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3040.
- [20] F. Menzel, L. Ohse, W. Brockner, *Heteroatom Chem.* 1 (1990) 357.

inorganic papers

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Andreas Gutzmann, Christian
Näther and Wolfgang Bensch*Institut für Anorganische Chemie, Christian-
Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstraße 40,
D-24098 Kiel, GermanyCorrespondence e-mail:
wbensch@ac.uni-kiel.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 180$ K
Mean $\sigma(S-P) = 0.007$ Å
 R factor = 0.041
 wR factor = 0.104
Data-to-parameter ratio = 16.6For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>. $Cs_3Hf_2(P_2S_7)_2(PS_4)$

The first quaternary hafnium thiophosphate, tricaesium dihafnium pentaphosphorus octadecasulfide, $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$ was synthesized by reacting HfS_2 with an *in situ* formed melt of Cs_2S_3 , P_2S_5 and S. The crystal structure is composed of a two-dimensional anionic $[Hf_2P_5S_{18}]^{3-}$ layer and intervening Cs^+ cations. Each of the two independent Hf^{4+} ions is surrounded by seven S atoms forming a distorted pentagonal bipyramid. The HfS_7 polyhedra are connected by an unusual edge- and corner-sharing arrangement of $[P_2S_7]$ groups and edge-sharing $[PS_4]$ tetrahedra into the final double-layered anion.

Comment

Until now, only a few quaternary alkali metal thiophosphates of group 4 metals have been structurally characterized (Cieren *et al.*, 1994; Do *et al.*, 1996; Derstroff *et al.*, 2002). All quaternary compounds contain titanium as the transition metal. In our investigations of the $A-M-P-S$ family (A = alkali metal and M = group 4 metal), we prepared very recently the first quaternary zirconium thiophosphates, *viz.* $A_3Zr_2P_5S_{18}$ (A = Rb, Cs) (Gutzmann *et al.*, 2004), enhancing the range of structures of the $A-M-P-S$ family. One interesting observation made in the past was that the ternary thiophosphates MP_2S_6 with $M = Ti, Zr$ and Hf are not isostructural (Jandali *et al.*, 1980; Simon *et al.*, 1982, 1985; Lott *et al.*, 1999). This observation was also made in the quaternary thiophosphates with the general formula $A_3M_2P_5S_{18}$, where the Ti compound is structurally quite different from the Zr compound. In our effort to investigate and determine the relationships between the cation size, the $M:S$ ratio and the dimensionality of the structures in group 4 metal thiophosphates, we have obtained the new compound $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$, which is isostructural with the Zr compound.

The crystal structure of $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$ is built up of $[Hf_2P_5S_{18}]^{3-}$ layers extending in the (001) plane and charge-

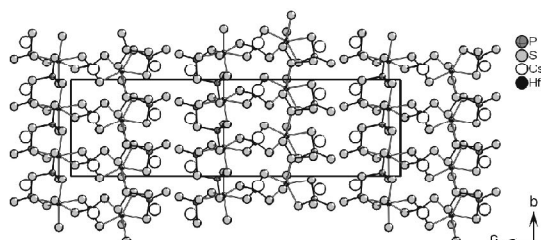


Figure 1

The crystal structure of $Cs_3Hf_2P_5S_{18}$, viewed in the direction of the crystallographic a axis.

© 2004 International Union of Crystallography
Printed in Great Britain – all rights reservedi42 Andreas Gutzmann *et al.* • $Cs_3Hf_2(P_2S_7)_2(PS_4)$

DOI: 10.1107/S1600536804002880

Acta Cryst. (2004). E60, i42–i44

electronic reprint

Received 13 January 2004
Accepted 5 February 2004
Online 14 February 2004

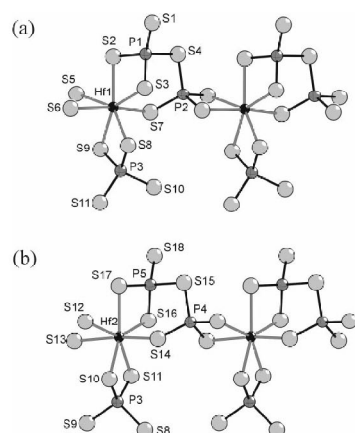


Figure 2
Interconnection of the two distinct HfS₇ polyhedra via pentadentate [P₂S₇] groups.

compensating Cs⁺ cations. The main feature of this structure type is the presence of HfS₇ polyhedra which are interconnected via pentadentate [P₂S₇] groups and tetradentate [PS₄] tetrahedra into a double-layered structure. Each of the two distinct Hf⁴⁺ ions is surrounded by seven S atoms forming a distorted pentagonal bipyramid. The mean Hf—S bond lengths of 2.617 (5) Å in the Hf1S₇ polyhedron and 2.621 (5) Å for Hf2S₇ are in good agreement with the sum of the ionic radii [1.84 Å for S²⁻ and 0.76 Å for Hf⁴⁺(CN7); Shannon, 1976]. The Hf1S₇ and Hf2S₇ polyhedra are linked via one [P₂S₇] group that acts in an unusual pentadentate fashion. Each of the HfS₇ groups shares two common edges and one corner with two symmetry-related [P₂S₇] units. Furthermore, the Hf1S₇ and Hf2S₇ polyhedra are interconnected via tetradentate [PS₄] tetrahedra into the final double-layered structure. The average P—S distances in the two unique pyrothiophosphate ligands and the [PS₄] tetrahedra are 2.050, 2.052 and 2.038 Å. The longest P—S bonds in the [P₂S₇] groups are observed for S atoms having bonds to two P atoms. The S—P—S angles in the thiophosphate ligands exhibit a significant distortion. The three crystallographically independent Cs⁺ cations are surrounded either by nine S atoms (average Cs1—S distance 3.739 Å and average Cs3—S distance 3.735 Å) or by ten S atoms (average Cs2—S distance 3.780 Å); these distances agree well with the sum of the ionic radii. The charge balance of the compound may be formulated as [Cs⁺]₃[Hf⁴⁺]₂[PS₄³⁻][P₂S₇⁴⁻]₂.

Experimental

The compound Cs₃Hf₂P₂S₁₈ was obtained by the reaction of Cs₂S₃ (0.3 mmol), HfS₂ (0.15 mmol), P₂S₅ (0.45 mmol) and S (1.5 mmol). Cs₂S₃ was prepared from stoichiometric amounts of Cs and S in liquid ammonia under an argon atmosphere. The starting materials were loaded into a quartz tube which was evacuated (10⁻³ mbar) and flame-sealed. The ampoule was heated to 873 K within 24 h. After 4 d, the sample was cooled down to 523 K at 2 K h⁻¹ and then to

room temperature within 10 h. To remove unreacted Cs₂P₂S₂, the resultant melt was washed with dry *N,N*-dimethylformamide and diethyl ether. The product was dried in a vacuum and consisted of light-yellow plate-like crystals which are air- and moisture-sensitive.

Crystal data

Cs₃Hf₂(P₂S₇)₂(PS₄)
*M*_r = 1487.64
 Monoclinic, *Cc*
a = 9.3168 (4) Å
b = 9.8985 (6) Å
c = 34.0830 (17) Å
 β = 94.236 (6)°
V = 3134.6 (3) Å³
Z = 4

*D*_x = 3.152 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation
 Cell parameters from 8000 reflections
 θ = 1.3–23.3°
 μ = 11.51 mm⁻¹
T = 180 (2) K
 Plate, yellow
 0.2 × 0.2 × 0.1 mm

Data collection

Stoe IPDS diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: numerical (*X-SHAPE* and *X-RED32*; Stoe & Cie, 1998)
*T*_{min} = 0.120, *T*_{max} = 0.312
 9627 measured reflections

4211 independent reflections
 4119 reflections with *I* > 2σ(*I*)
*R*_{int} = 0.041
 θ _{max} = 23.1°
h = −10 → 10
k = −10 → 10
l = −37 → 37

Refinement

Refinement on *F*²
R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.041
wR(*F*²) = 0.104
S = 1.15
 4211 reflections
 254 parameters
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0238P)^2 + 298.6042P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

(Δ/σ)_{max} = 0.001
 $\Delta\rho$ _{max} = 1.82 e Å⁻³
 $\Delta\rho$ _{min} = −1.87 e Å⁻³
 Extinction correction: *SHELXL97*
 Extinction coefficient: 0.00031 (3)
 Absolute structure: Flack (1983)
 Flack parameter = 0.010 (13); 2064 Friedel pairs

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Hf1—S7	2.554 (5)	P1—S4	2.172 (8)
Hf1—S6 ⁱ	2.586 (5)	P2—S7	2.023 (7)
Hf1—S9	2.604 (5)	P2—S5	2.039 (7)
Hf1—S8	2.613 (3)	P2—S6	2.046 (7)
Hf1—S3	2.618 (5)	P2—S4	2.115 (7)
Hf1—S2	2.632 (5)	P3—S9	2.017 (7)
Hf1—S5 ⁱ	2.713 (5)	P3—S10	2.037 (7)
Hf2—S14 ⁱⁱ	2.570 (5)	P3—S8	2.047 (7)
Hf2—S13	2.574 (5)	P3—S11	2.051 (7)
Hf2—S11	2.597 (5)	P4—S14	2.028 (8)
Hf2—S16 ⁱⁱ	2.611 (5)	P4—S12	2.031 (7)
Hf2—S17 ⁱⁱ	2.640 (5)	P4—S13	2.045 (7)
Hf2—S10	2.644 (5)	P4—S15	2.132 (7)
Hf2—S12	2.712 (5)	P5—S18	1.982 (8)
P1—S1	1.969 (8)	P5—S17	2.014 (8)
P1—S2	2.010 (7)	P5—S16	2.024 (7)
P1—S3	2.032 (8)	P5—S15	2.160 (8)
S1—P1—S2	119.8 (3)	S9—P3—S11	113.0 (3)
S1—P1—S3	116.4 (4)	S10—P3—S11	103.0 (3)
S2—P1—S3	101.9 (3)	S8—P3—S11	111.6 (3)
S1—P1—S4	103.4 (3)	S14—P4—S12	107.1 (3)
S2—P1—S4	105.1 (3)	S14—P4—S13	115.0 (3)
S3—P1—S4	109.6 (3)	S12—P4—S13	107.2 (3)
S7—P2—S5	105.7 (3)	S14—P4—S15	112.9 (3)
S7—P2—S6	115.8 (3)	S12—P4—S15	107.1 (3)
S5—P2—S6	108.2 (3)	S13—P4—S15	107.1 (3)
S7—P2—S4	113.3 (3)	S18—P5—S17	119.1 (3)
S5—P2—S4	106.2 (3)	S18—P5—S16	115.1 (3)
S6—P2—S4	107.1 (3)	S17—P5—S16	101.8 (3)
S9—P3—S10	114.0 (3)	S18—P5—S15	103.6 (3)
S9—P3—S8	103.6 (3)	S17—P5—S15	106.6 (3)
S10—P3—S8	111.9 (3)	S16—P5—S15	110.4 (3)

Symmetry codes: (i) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$.

inorganic papers

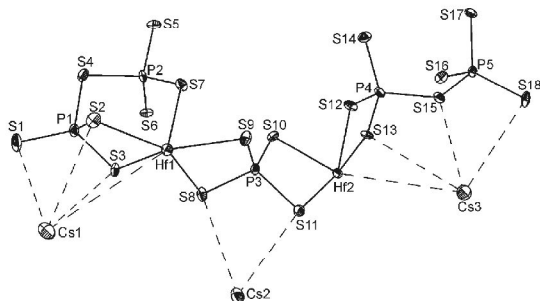


Figure 3
Perspective view of the asymmetric unit of the title compound with the atomic labeling. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The absolute structure was determined and, according to the Flack x test, is in agreement with the selected setting. In addition, refinement of the inverse structure leads to significantly poorer reliability factors (R for all 4119 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.071$; wR for all reflections = 0.169).

Data collection: *IPDS Program Package* (Stoe & Cie, 1998); cell refinement: *IPDS Program Package*; data reduction: *IPDS Program Package*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1999); soft-

ware used to prepare material for publication: *CIFTAB* in *SHELXTL* (Bruker, 1998).

Financial support by the state of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

References

- Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Version 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (1998). *SHELXTL*. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Cieren, X., Angenault, J., Couturier, J.-C. & Quarton, M. (1994). *Powder Diffr.* **9**, 105–107.
- Derstroff, V., Tremel, W., Regelsky, G., Schmedt auf der Günne, J. & Eckert, H. (2002). *Solid State Sci.* **4**, 731–745.
- Do, J., Lee, K. & Yun, H. (1996). *J. Solid State Chem.* **125**, 30–36.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Gutzmann, A., Näther, C. & Bensch, W. (2004). *Solid State Sci.* In the press.
- Jandali, M. Z., Eulenberger, G. & Hahn, H. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 39–44.
- Lott, D. R., Fincher, T., LeBret, G. C., Cleary, D. A. & Breneman, G. L. (1999). *J. Solid State Chem.* **143**, 239–245.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Simon, A., Hahn, H. & Peters, K. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 730–732.
- Simon, A., Peters, K., Peters, E.-M. & Hahn, H. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 295–300.
- Stoe & Cie (1998). *IPDS Program Package* (Version 2.89), *X-SHAPE* (Version 1.03) and *X-RED32* (Version 1.03). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

5. Verbindungen mit Metallen der Gruppe 5

5.1 Synthese und Struktur von AVP_2S_7 (A = K, Cs) und die hypothetische Verbindung " AV_2PS_{10} " (A = K, Rb, Cs)

Die Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung AVP_2S_7 (A = K, Cs) wurden bei der Reaktion von A_2S_3 (A = K, Cs), Vanadiumpulver, P_4S_3 und Schwefel erhalten (Tab. 5.1.1). Die Verbindungen ließen sich auch bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen und bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen in hohen Ausbeuten von bis zu 90% (bezogen auf Vanadium) erhalten. In Tabelle 5.1.2 sind einige Synthesevariationen für KVP_2S_7 aufgeführt. Die Verbindungen fallen in Form von schwarzen bis dunkelgrün-schimmernden Plättchen an, die sowohl an der Luft, als auch in Wasser stabil sind. Die gemörserten Produkte zeigen eine rötliche Farbe.

	KVP_2S_7	$CsVP_2S_7$
Edukte	$K_2S_3 + V + P_4S_3 + S$	$Cs_2S_3 + V + P_4S_3 + S$
Verhältnis	1:1:1:6	1:3:1:10
Temperaturprogramm	4d bei 550°C, 3°C/h auf RT	4d bei 550°C, 3°C/h auf RT
Einwaage	250 mg	250 mg
Farbe, Habitus	Dunkelgrüne Plättchen	Dunkelgrüne Plättchen

Tab. 5.1.1: Syntheseparameter für die Verbindungen AVP_2S_7 (A = K, Cs).

Nr.	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer
203	2:1:3:10	500°C, 4d
299	2:1:3:10	600°C, 3d
300	2:1:3:10	700°C, 3d
205	2:1:2:6	500°C, 4d
341	1:1:1:6	700°C, 3d
346	1:1:1:10	550°C, 4d
347	1:1:1:10	700°C, 3d
344	1:2:1:8	550°C, 4d
345	1:2:1:8	700°C, 3d

Tab. 5.1.2: Synthesevariation zur Darstellung der Verbindung KVP_2S_7 bei Einwaage der Edukte $K_2S_3/V/P_4S_3/S$.

Die Verbindungen AVP_2S_7 ($A = K, Rb, Cs$) sind isostrukturell und kristallisieren in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe C2. Sie lassen sich mit der Konstitutionsformel $[A^+][V^{3+}][P_2S_7^{4-}]$ beschreiben.

Da neben $RbVP_2S_7$ [45] auch die entsprechende Kaliumverbindung von Kopnin et al. [68] veröffentlicht wurde, soll hier lediglich die Cäsiumverbindung etwas näher beschrieben werden. Ausführliche Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 220 für KVP_2S_7 und auf Seite 223 für $CsVP_2S_7$.

Die Verbindung $CsVP_2S_7$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 5.1.3). Die absolute Struktur der Verbindung wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: -0.03(5)).

	CsVP₂S₇
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2 (Nr. 5)
a [Å]	8.601(2)
b [Å]	9.517(3)
c [Å]	6.728(2)
β [°]	98.17(3)
V [Å³]	545.2(3)
Z	2
R_{int}	0.0437
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0463
wR2 (alle Reflexe)	0.1188
GOOF	1.045

Tab. 5.1.3: Ausgewählte kristallographische Daten von $CsVP_2S_7$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Von den 7 Atomen befinden sich 4 auf allgemeinen Lagen (P- und 3 S-Atome) und drei auf speziellen Lagen (Cs-, V- und 1 S-Atom). Die zweidimensionale Anionenteilstruktur wird aus $[VS_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die durch bitetraedrische $[P_2S_7]$ -Einheiten über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind. Die ${}^2_{\infty}[VP_2S_7]^-$ -Schichten sind senkrecht zur c-Achse gestapelt, so daß

Löcher entstehen, die entlang [001] verlaufen. Zwischen den Anionenschichten, die einen Abstand von ungefähr 4 Å aufweisen, befinden sich die ladungskompensierenden Cäsiumkationen (Abb. 5.1.1).

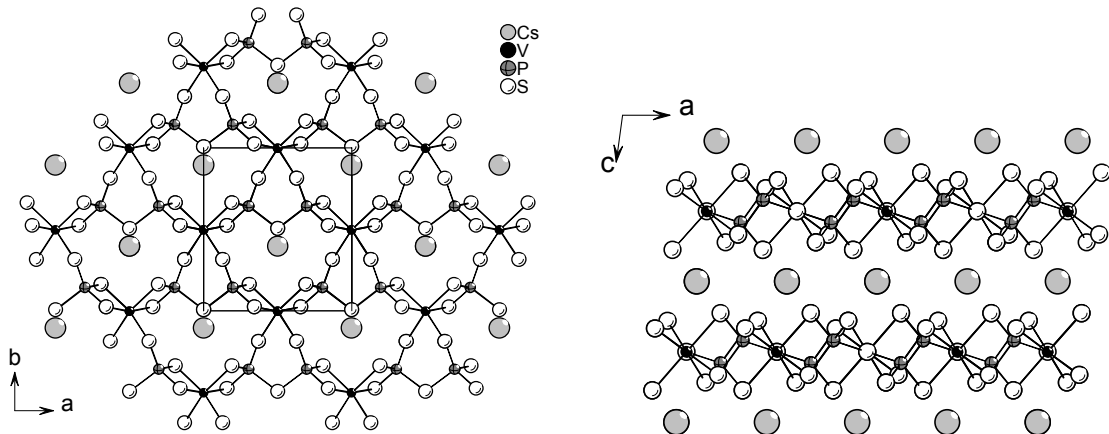


Abb. 5.1.1: Kristallstruktur von CsVP_2S_7 mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse (links) und entlang der b-Achse (rechts).

Die V-S-Abstände der stark verzerrten oktaedrischen $[\text{VS}_6]$ -Einheiten liegen zwischen 2.437(3) und 2.457(3) Å (Tab. 5.1.4 und 5.1.5). Die Abstände stimmen gut mit den Daten der entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindung überein [45, 68]. Jeder $[\text{VS}_6]$ -Oktaeder ist von drei $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Gruppen umgeben. Zwei der Thiophosphatliganden sind über gemeinsame Kanten einer $[\text{PS}_4]$ -Gruppe verknüpft, während das dritte $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anion jeweils über die "Spitzen" (S(3)-Atome) der beiden tetraedrischen $[\text{PS}_4]$ -Gruppen des Anions mit dem $[\text{VS}_6]$ -Oktaeder verbunden ist (Abb. 5.1.2). Die P-S-Abstände in dem Pyrothiophosphatliganden liegen zwischen 2.008(4) und 2.139(4) Å. Der längste P-S-Abstand wird zum Schwefelatom S(4) beobachtet, welches die beiden Phosphoratome in den $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Gruppen verbindet (Abb. 5.1.2; Tab. 5.1.4).

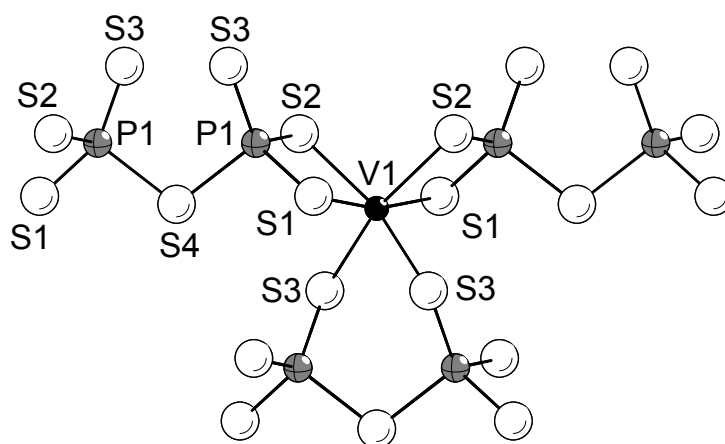


Abb. 5.1.2: Verknüpfung der $[VS_6]$ -Oktaeder und $[P_2S_7]$ -Gruppen über gemeinsame Ecken und Kanten.

Bindungsabstände [Å]	
V – S(1)	2.457(3) (x2)
V – S(2)	2.437(3) (x2)
V – S(3)	2.452(3) (x2)
P(1) – S(1)	2.014(4)
P(1) – S(2)	2.025(4)
P(1) – S(3)	2.008(4)
P(1) – S(4)	2.139(4)

Tab. 5.1.4: Ausgewählte Bindungsabstände in $CsVP_2S_7$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die $[PS_4]$ -Tetraeder der Pyrothiophosphatliganden sind stark verzerrt, was sich anhand der S-P-S-Winkel erkennen lässt (Tab. 5.1.5). Die P-S-Abstände und S-P-S-Winkel sind in dem Bereich, wie sie auch in anderen Verbindungen mit dem $[P_2S_7]^{4-}$ -Anion beobachtet werden [9, 69, 75].

Bindungswinkel [°]	
S(1)-V-S(2)	90.2(2) (x2)
S(1)-V-S(2)	82.0(2) (x2)
S(1)-V-S(3)	82.8(2) (x2)
S(1)-V-S(3)	105.8(2) (x2)
S(2)-V-S(3)	88.0(2) (x2)
S(2)-V-S(2)	99.2(3)
S(3)-V-S(3)	89.1(3)
S(1)-P(1)-S(2)	105.3(2)
S(1)-P(1)-S(4)	102.7(2)
S(2)-P(1)-S(4)	107.4(2)
S(3)-P(1)-S(1)	110.0(2)
S(3)-P(1)-S(2)	120.0(2)
S(3)-P(1)-S(4)	109.8(2)

Tab. 5.1.5: Ausgewählte Bindungswinkel in CsVP₂S₇. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Das Cäsiumkation ist von zwölf Schwefelatomen umgeben, wobei jeweils sechs von jeder benachbarten [VP₂S₇]-Schicht stammen. Der mittlere Cs-S-Abstand beträgt 3.768 Å und stimmt gut mit der Summe der Ionenradien von Cs⁺ und S²⁻ überein [$r(\text{Cs}^+)$: 1.88 Å (KZ = 12); $r(\text{S}^{2-})$ = 1.84 Å] [100].

In den beiden Verbindungen KVP₂S₇ und RbVP₂S₇ wird ein ausgeprägtes nichtharmonisches Verhalten der Alkalimetallkationen beobachtet [45, 68]. Dieses nichtharmonische Verhalten lässt sich in Fourierkarten erkennen, in denen um die Alkalimetallpositionen relativ hohe Restelektronendichten auftreten. Diese Anharmonizität wird bei der Cäsiumverbindung nicht gefunden. Abbildungen 5.1.3 und 5.1.4 zeigen einen Ausschnitt der Elektronendichtekarten für die Verbindungen KVP₂S₇ und CsVP₂S₇.

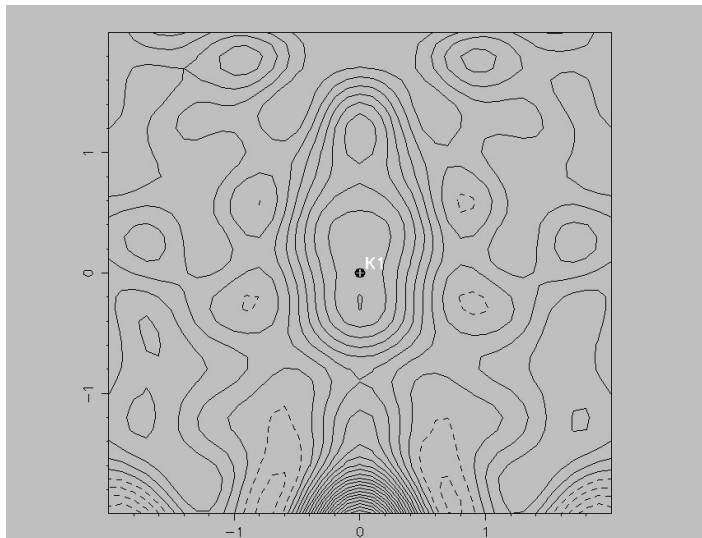


Abb. 5.1.3: Ausschnitt aus der Elektronendichtekarte für die Verbindung KVP₂S₇. Das Kaliumkation ist schwarz markiert.

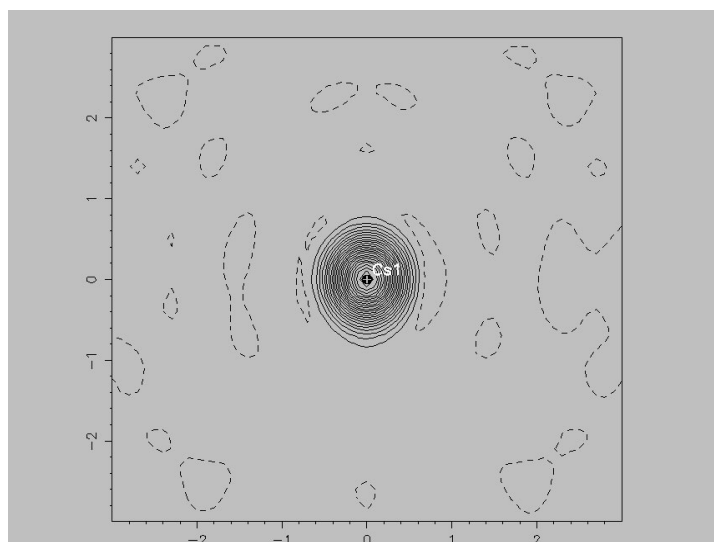


Abb. 5.1.4: Ausschnitt aus der Elektronendichtekarte für die Verbindung CsVP₂S₇. Das Cäsiumkation ist schwarz markiert.

Eine weitere Beobachtung, die erstmals bei einem Eduktverhältnis von 2:1:1:9 gemacht wurde, ist das Auftreten von schwarzen, nadelförmigen Produkten (Tab. 5.1.6). Die Nadeln konnten in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die EDX-Analyse ergab eine ungefähre Zusammensetzung für die Elemente K/V/P/S von 1:2:1:10. Dies entspricht einer hypothetischen Verbindung "KV₂PS₁₀", die formal in enger Verwandtschaft zur Verbindung KNb₂PS₁₀ [93] stehen sollte. Entsprechende Produkte mit Rubidium und Cäsium wurden

ebenfalls bei Variation der eingesetzten Edukte erhalten. Allerdings konnte von keiner Nadel ein Datensatz auf dem Einkristalldiffraktometer gesammelt werden. Eine nachträglich durchgeführte Temperaturbehandlung der Produkte führte zu keiner Verbesserung der Kristallqualität. Die Ergebnisse der Versuche belegen erneut, dass die Produktbildung sowohl vom Verhältnis als auch von der Art des verwendeten Phosphorsulfids abhängt. Der Einfluss des Phosphorsulfids auf die Produktbildung lässt sich anhand der Versuche 415 und 416 verdeutlichen (Tab. 5.1.6). Führt man die Reaktion mit P_4S_3 anstatt mit P_2S_5 durch, so erhält man bei identischen Reaktionsbedingungen als Produkt nicht die schwarzen Nadeln, sondern Plättchen der Verbindung $RbVP_2S_7$.

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer
342	$K_2S_3 + V + P_4S_3 + S$	2:1:1:9	550°C, 4d
343	$K_2S_3 + V + P_4S_3 + S$	2:1:1:9	700°C, 3d
482	$Rb_2S_3 + V + P_4S_3 + S$	2:1:1:8	550°C, 4d
415	$Rb_2S_3 + VP + P_2S_5 + S$	2:1:1:8	500°C, 6d
416	$Rb_2S_3 + VP + P_2S_5 + S$	2:1:1:8	700°C, 6d
598	$Cs_2S_3 + V + P_2S_5 + S$	2:1:2:6	500°C, 4d
600	$Cs_2S_3 + VP + P_2S_5 + S$	1:1:1:7	500°C, 4d
423	$Cs_2S_3 + VP + P_2S_5 + S$	2:1:1:3	500°C, 6d

Tab. 5.1.6: Synthesevariationen zur Darstellung der hypothetischen Verbindung " AV_2PS_{10} " (A = K, Rb, Cs).

Das Pulverdiffraktogramm der hypothetischen Verbindung " CsV_2PS_{10} " (Ansatz 598; Tab. 5.1.6) zeigt im Vergleich zur Verbindung $CsNb_2PS_{10}$ (siehe Kapitel 5.5) im Bereich $10-20^\circ 2\theta$ ein sehr ähnliches Reflexmuster (Abb. 5.1.5). Da das untersuchte Produkt nicht phasenrein vorlag, konnte das Diffraktogramm nicht indiziert werden.

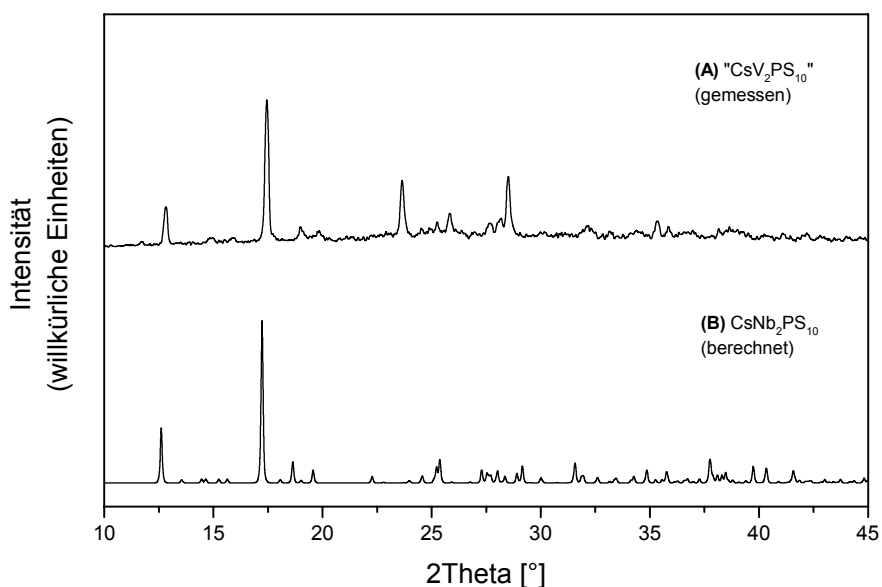


Abb. 5.1.5: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der hypothetischen Verbindung "CsV₂PS₁₀" (A) und das berechnete Pulverdiffraktogramm von CsNb₂PS₁₀ (B).

Auch das MIR-Spektrum der hypothetischen Verbindung "CsV₂PS₁₀" (Ansatz 598; Tab. 5.1.6) ist nahezu identisch mit dem MIR-Spektrum der Verbindung CsNb₂PS₁₀ (siehe Kapitel 5.5; Vergleich Abb. 5.1.6 und 5.5.5). Es werden zwei intensive Banden bei 626 und 561 cm⁻¹, sowie eine weniger intensive Absorption bei 529 cm⁻¹ beobachtet. Die anderen recht schwachen Banden stammen vermutlich von den Verunreinigungen.

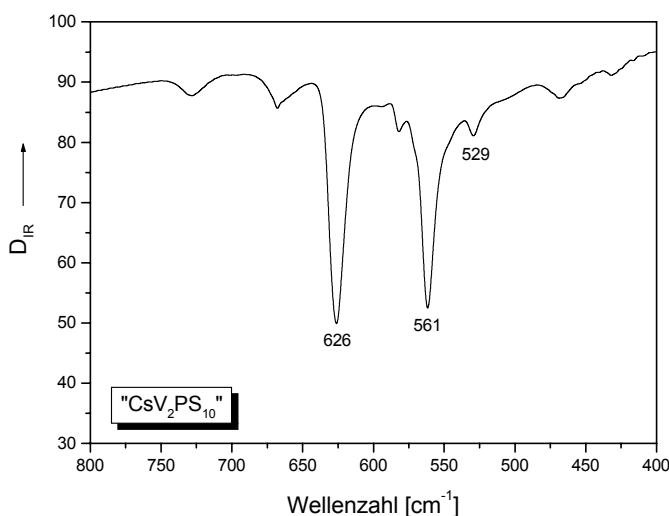


Abb. 5.1.6: MIR-Spektrum der hypothetischen Verbindung "CsV₂PS₁₀".

5.1.1 Optische Eigenschaften von CsVP_2S_7

Das MIR-Spektrum der Verbindung CsVP_2S_7 (Abb. 5.1.7) zeigt Absorptionen bei ca. 598, 579, 526, 459 und 407 cm^{-1} . Die Banden sind in guter Übereinstimmung mit den schwingungsspektroskopischen Daten, die von Menzel et al. für die Verbindung $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{S}_7$ beobachtet werden [41].

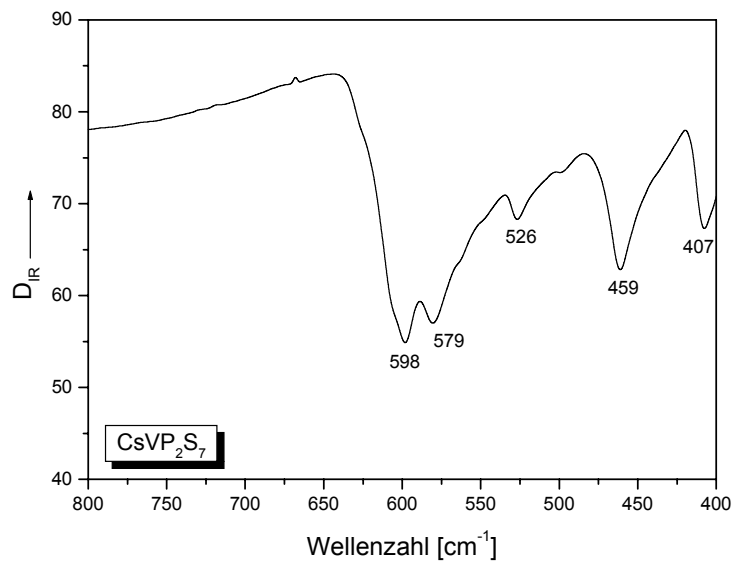


Abb. 5.1.7: MIR-Spektrum von CsVP_2S_7 .

5.2 Synthese und Struktur von $K_4VP_2S_9$

Die neue Verbindung $K_4VP_2S_9$ wurde aus K_2S_3 , VP, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 4:2:1:12 bei 500°C dargestellt (Tab. 5.2.1) und wurde in einer Ausbeute von etwa 40% (bezogen auf Vanadium) erhalten. Das binäre Edukt VP wurde durch Reaktion von stöchiometrischen Mengen der Elemente in einer Quarzampulle durch zweitägiges Tempern bei 800°C dargestellt [101]. Das Reaktionsprodukt enthielt neben den roten Kristallen von $K_4VP_2S_9$ einige schwarze schlecht ausgebildete Nadeln und eine gelbliche Substanz. Die EDX-Analyse ergab für die schwarzen Nadeln eine Zusammensetzung der Elemente K/V/P/S im Verhältnis von etwa 1:2:1:10. Die Analyse der gelblichen, luftempfindlichen Substanz ergab K-, P- und S-Gehalte von etwa 2:1:3.5. Eine weitere Charakterisierung der Nebenprodukte war nicht möglich.

	$K_4VP_2S_9$
Edukte	$K_2S_3 + VP + P_4S_3 + S$
Verhältnis	4:2:1:12
Temperaturprogramm	4d bei 500°C, mit 2°C/h auf 250°C, in 10h auf RT
Einwaage	300 mg
Farbe, Habitus	Rote Polyeder

Tab. 5.2.1: Syntheseparameter für die Verbindung $K_4VP_2S_9$.

Ein Einfluss der verwendeten Edukte auf die Produktbildung konnte nicht beobachtet werden. Die Verbindung konnte auch bei Verwendung von $K_2S_3/VP_4S_3/S$ oder $K_2S_3/VP/P_2S_5/S$ im Verhältnis 4:2:1:12 bei den oben genannten Reaktionsbedingungen erhalten werden. Die beste Quantität als auch Qualität von $K_4VP_2S_9$ wurde jedoch mit den in Tabelle 5.2.1 dargelegten Syntheseparametern erhalten. Die roten Kristalle sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, lassen sich aber im Exsikkator längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Verbindung $K_4VP_2S_9$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 5.2.2). Die absolute Struktur der Verbindung wurde bestimmt und stimmt mit der

gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.0(4)). Eine ausführliche Beschreibung der Verbindung $K_4VP_2S_9$ findet sich in der Publikation auf Seite 72. Nähere Informationen zur Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 auf Seite 226 zu finden.

	$K_4VP_2S_9$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
a [Å]	19.358(2)
b [Å]	6.7658(5)
c [Å]	12.7869(7)
V [Å³]	1674.8(2)
Z	4
R_{int}	0.0478
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0484
wR2 (alle Reflexe)	0.1266
GOOF	1.051

Tab. 5.2.2: Ausgewählte kristallographische Daten von $K_4VP_2S_9$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Alle 16 Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen. Die Kristallstruktur besteht aus isolierten $[VS(PS_4)_2]^{4-}$ -Clusteranionen, welche durch die Kaliumkationen voneinander separiert werden (Abb. 5.2.1). Die elektronische Situation lässt sich mit der Formel $[K^+]_4[V^{4+}][PS_4^{3-}]_2[S^{2-}]$ beschreiben.

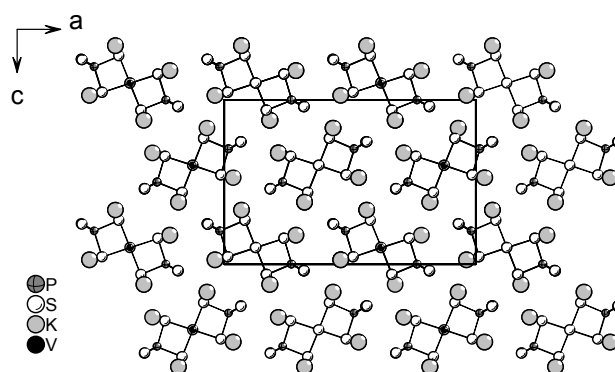


Abb. 5.2.1: Kristallstruktur von $K_4VP_2S_9$ mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

In dem isolierten Anion ist das Vanadiumkation von fünf Schwefelatomen unter Ausbildung einer quadratisch pyramidalen Anordnung umgeben. Jeder $[\text{VS}_5]$ -Polyeder ist über gemeinsame Kanten mit zwei bidentaten $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern verbunden (Abb. 5.2.2). Der kürzeste V-S-Abstand wird zum terminalen Schwefelatom S(1) beobachtet und beträgt 2.113(2) Å. Die mittleren V-S- sowie P-S-Abstände (2.324 bzw. 2.047 Å) liegen im Bereich, welcher auch in der Literatur angegeben wird [68, 91, 63, 65].

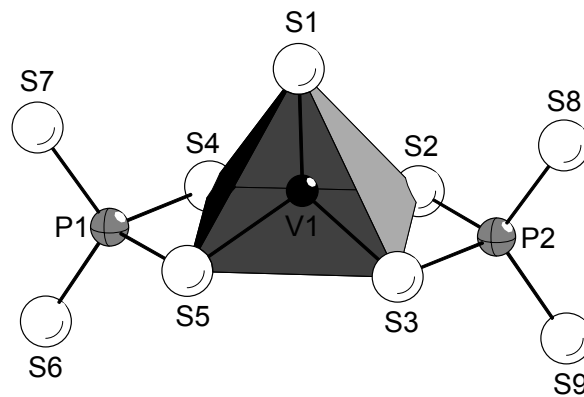


Abb. 5.2.2: Struktur des $[\text{VS}(\text{PS}_4)_2]^{4-}$ -Anions in der Verbindung $\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$.

Die vier K^+ -Ionen sind von acht Schwefelatomen umgeben. Die durchschnittlichen K-S-Abstände betragen 3.42(9) Å für K(1), 3.41(9) Å für K(2), 3.30(11) Å für K(3) und 3.31(11) Å für K(4). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien von K^+ und S^{2-} [$r(\text{K}^+)$: 1.51 Å (KZ = 8); $r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å] [100].

5.2.1 Optische Eigenschaften von $K_4VP_2S_9$

Im MIR-Spektrum von $K_4VP_2S_9$ werden intensive Absorptionen bei 619, 577, 522 und 499 cm^{-1} beobachtet. Zwei zusätzliche schwache Banden liegen bei 669 und 418 cm^{-1} (Abb. 5.2.3). Die Banden liegen im gleichen Bereich wie bei anderen Verbindungen mit bidentaten $[PS_4]$ -Gruppen [102].

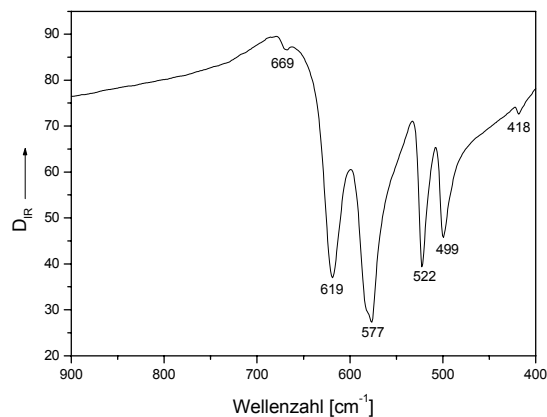


Abb. 5.2.3: MIR-Spektrum von $K_4VP_2S_9$.

Mit der diffusen Reflexionsspektroskopie wurde die optische Bandlücke von $K_4VP_2S_9$ zu 2.03 eV bestimmt (Abb. 5.2.4). Das entspricht der Absorption von Licht der Wellenlänge 610 nm und steht damit in Übereinstimmung mit der roten Farbe der Verbindung.

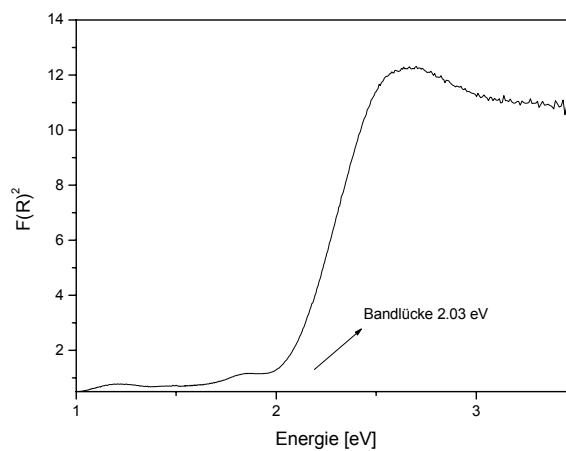


Abb. 5.2.4: Transformiertes Reflexionsspektrum von $K_4VP_2S_9$.

Acta Crystallographica Section C

Crystal Structure
Communications

ISSN 0108-2701

K₄VP₂S₉Andreas Gutzmann, Christian Näther and Wolfgang
Bensch*Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
Olshausenstraße 40, D-24089 Kiel, Germany
Correspondence e-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Received 24 October 2003

Accepted 19 November 2003

Online 17 January 2004

The new quaternary group V thiophosphate K₄VP₂S₉ (tetrapotassium vanadium diphosphorus nonasulfide) was prepared by reacting a mixture of K₂S₃, VP, P₄S₃ and S. The crystal structure consists of discrete [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anions and K⁺ cations. The V⁴⁺ cation is in a fivefold coordination of S atoms which form a square-pyramidal environment. Each VS₅ group shares a common edge with two bidentate [PS₄] tetrahedra, yielding the complete anion. The anions are stacked in the direction of the crystallographic *b* axis and are separated by the K⁺ ions.

Comment

Group V transition metal thiophosphates have been extensively investigated and are known for their low-dimensional crystal structures and interesting physical properties. In the structures of compounds in the *A*-*M*-*P*-*S* system (where *A* is an alkali metal and *M* is a group V metal), the dimensionality of the anionic parts varies from one-dimensional chains to three-dimensional interconnected networks. In our investigations of the *A*-*M*-*P*-*S* family, we have demonstrated that a systematic variation of the reaction parameters, e.g. temperature, reaction time, stoichiometry and type of starting materials, leads to the formation of new quaternary thiophosphates with interesting structural features. Very recently, we have prepared new quaternary thiophosphates with group V metals, such as Rb₂Nb₂P₂S₁₁ (Gutzmann & Bensch, 2002), Rb₄Ta₄P₄S₂₄ (Gutzmann & Bensch, 2003) and Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (Gutzmann *et al.*, 2004), enhancing the rich structural chemistry. The structural features of the known two- and one-dimensional quaternary vanadium thiophosphates 2D-*AVP*₂S₇ (*A* is K or Rb; Kopnin *et al.*, 2000; Durand *et al.*, 1993), 1D-K₂VP₂S₇ (Tremel *et al.*, 1995) and 1D-NaV_{0.84}P₂S₆ (Coste *et al.*, 2003) are VS₆ octahedra connected by shared edges with either other VS₆ octahedra or with [P_{*x*}S_{*y*}]^{*n*-} units. Using a molten alkali metal polythiophosphate flux, we have synthesized the first quaternary vanadium thiophosphate containing discrete [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anions, the title compound, K₄VP₂S₉. We report here the synthesis and structural characterization of this new compound.

The crystal structure of K₄VP₂S₉ is built up of discrete [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anions which are well separated by K⁺ cations. The V⁴⁺ cation is in an unusual fivefold coordination of S atoms, forming a square-pyramidal environment. The V–S distances range from 2.1132 (9) to 2.3823 (19) Å. The mean V–S bond length of 2.324 Å is in good agreement with the sum of the ionic radii [1.84 Å for S²⁻ and 0.53 Å for V⁴⁺ (coordination number 5); Shannon, 1976]. The shortest V–S bond is observed to the non-coordinated terminal S1 atom at the top of the pyramid. The V atom is located 0.71 (1) Å above the square plane of the pyramid formed by atoms S2–S5.

Each VS₅ polyhedron shares common edges with two bidentate [PS₄]³⁻ tetrahedra, forming the [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anion. In both [PS₄] tetrahedra, two types of P–S bonds can be distinguished, depending on how the S atoms are bonded. They range from 1.9922 (17) to 2.100 (3) Å, with the shorter bond to the terminal S atoms. These differences in the P–S distances are a result of the partial double-bond character to the terminal S atoms. Very similar bond distances are found in, for example, P₄S₁₀ (Vos & Wiebenga, 1955), K₄Pd(PS₄)₂ (Chondroudis *et al.*, 1997) and K₆[Cr₂(PS₄)₄] (Derstroff *et al.*, 1998). The S–P–S angles deviate from ideal tetrahedral geometry and range from 95.81 (10) to 114.76 (11)° for S–P1–S and from 96.46 (10) to 113.88 (11)° for S–P2–S. The smallest S–P–S angles are observed for the S atoms which are bound to the V atom.

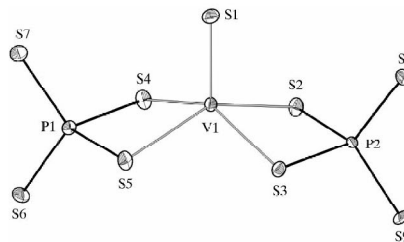


Figure 1

The crystal structure of the [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anion in K₄VP₂S₉, with the atomic labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The [VS(PS₄)₂]⁴⁻ anions are stacked parallel to the crystallographic *b* axis and a similar arrangement is also found along the *a* axis, but the terminal S atoms of the [VS₅] units show an up–down–up orientation in the latter direction. The four crystallographically independent K⁺ cations are in an eightfold coordination. Cations K1 and K2 show an irregular sulfur environment, whereas cations K3 and K4 are in an approximately hexagonal–bipyramidal coordination. The residual negative charge on the terminal S atoms leads to shorter K–S distances, due to the greater electrostatic attraction. The mean K–S distances are 3.42 (9) Å for K1, 3.41 (9) Å for K2, 3.30 (11) Å for K3 and 3.31 (11) Å for K4. These values are in good agreement with the sum of the ionic radii [1.84 Å for S²⁻ and 1.51 Å for K⁺ (coordination number 8); Shannon, 1976].

inorganic compounds

It should be mentioned that the configuration of $K_4VP_2S_9$ allows interesting speculation concerning the possibility of condensing several $[VS(PS_4)_2]$ fragments via the bidentate $[PS_4]$ tetrahedra or the terminal S1 atom to yield structures of higher complexity. This might be achieved if molecular

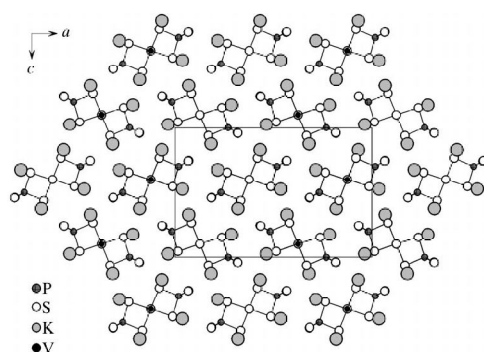


Figure 2
The crystal structure of $K_4VP_2S_9$, viewed in the direction of the crystallographic b axis.

precursor compounds such as the title compound were used in the synthesis. In that case, it would establish a new method for the synthesis of interesting solid-state thiophosphates.

Experimental

The title compound, $K_4VP_2S_9$, was obtained by the reaction of K_2S_3 (0.8 mmol), VP (0.4 mmol), P_4S_3 (0.2 mmol) and S (2.4 mmol). K_2S_3 was prepared from a stoichiometric ratio of the elements in liquid ammonia under an argon atmosphere. VP was prepared by heating stoichiometric amounts of the elements in an evacuated silica tube. The starting materials were loaded into a glass ampoule, which was evacuated (10^{-3} mbar; 1 mbar = 100 Pa) and flame-sealed. The ampoule was heated to 773 K at 25 K h⁻¹. After 4 d, the sample was cooled to 523 K at 2 K h⁻¹ and then to room temperature within 10 h. To remove unreacted $K_2P_2S_6$, the resultant melt was washed with dry *N,N*-dimethylformamide and diethyl ether. The product was dried *in vacuo* and consisted of red crystals which are air- and moisture-sensitive. The MIR spectra of $K_4VP_2S_9$ display strong absorptions at 499, 522, 577 and 619 cm⁻¹. Two additional weak absorptions are observed at 418 and 669 cm⁻¹. These values are comparable with those of $K_3Bi(PS_4)_2$ (McCarthy & Kanatzidis, 1996) and can be assigned to P–S stretching vibrations. In the transformed UV–Vis reflectance spectrum, the band gap was determined to be 2.03 eV, which is in agreement with the observed red colour of the single crystals.

Crystal data

$K_4VP_2S_9$
 $M_r = 557.82$
Orthorhombic, $Pna2_1$
 $a = 19.3587$ (15) Å
 $b = 6.7658$ (5) Å
 $c = 12.7869$ (7) Å
 $V = 1674.8$ (2) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 2.212$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
Cell parameters from 8000 reflections
 $\theta = 1.9$ – 28.2°
 $\mu = 2.87$ mm⁻¹
 $T = 180$ K
Polyhedron, red
 $0.75 \times 0.70 \times 0.10$ mm

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

K1–S1 ⁱ	3.288 (2)	K3–S3 ⁱⁱ	3.4894 (12)
K1–S6 ⁱⁱ	3.300 (2)	K4–S1	3.143 (3)
K1–S7 ⁱ	3.334 (2)	K4–S5 ⁱⁱⁱ	3.220 (3)
K1–S4 ⁱⁱⁱ	3.451 (3)	K4–S8 ⁱ	3.233 (2)
K1–S8 ^{iv}	3.454 (2)	K4–S9 ⁱ	3.274 (2)
K1–S9 ^v	3.463 (2)	K4–S6 ^{vi}	3.278 (2)
K1–S5 ⁱ	3.5005 (13)	K4–S7	3.329 (2)
K1–S5 ⁱⁱ	3.5346 (13)	K4–S4 ^{vi}	3.4638 (13)
K2–S1	3.299 (2)	K4–S4	3.5007 (13)
K2–S9 ^{vi}	3.308 (2)	V1–S1	2.1132 (9)
K2–S8	3.334 (2)	V1–S4	2.370 (3)
K2–S6 ⁱⁱⁱ	3.4202 (19)	V1–S3	2.377 (3)
K2–S7 ^{vii}	3.4382 (19)	V1–S5	2.3774 (18)
K2–S3 ⁱ	3.441 (3)	V1–S2	2.3823 (19)
K2–S2	3.4810 (13)	P1–S6	1.9922 (17)
K2–S2 ⁱ	3.5713 (13)	P1–S7	1.9963 (18)
K3–S1 ⁱ	3.148 (3)	P1–S5	2.093 (3)
K3–S2	3.188 (3)	P1–S4	2.097 (3)
K3–S7 ⁱⁱⁱ	3.244 (2)	P2–S9	2.0042 (17)
K3–S9 ⁱⁱ	3.2659 (19)	P2–S8	2.0073 (17)
K3–S6 ⁱⁱⁱ	3.274 (2)	P2–S3	2.083 (3)
K3–S8 ⁱ	3.3166 (19)	P2–S2	2.100 (3)
K3–S3 ⁱ	3.4811 (12)		
S1–V1–S4	107.42 (9)	S6–P1–S5	112.47 (8)
S1–V1–S3	107.60 (8)	S7–P1–S5	112.70 (8)
S4–V1–S3	144.99 (3)	S6–P1–S4	109.58 (7)
S1–V1–S5	107.19 (4)	S7–P1–S4	109.86 (7)
S4–V1–S5	81.82 (7)	S5–P1–S4	95.81 (10)
S3–V1–S5	88.29 (9)	S9–P2–S8	113.88 (11)
S1–V1–S2	107.30 (4)	S9–P2–S3	109.17 (8)
S4–V1–S2	87.47 (9)	S8–P2–S3	109.31 (8)
S3–V1–S2	81.92 (7)	S9–P2–S2	113.08 (8)
S5–V1–S2	145.50 (3)	S8–P2–S2	113.45 (8)
S6–P1–S7	114.76 (11)	S3–P2–S2	96.46 (10)

Symmetry codes: (i) $1-x, 1-y, z-\frac{1}{2}$; (ii) $1-x, 2-y, z-\frac{1}{2}$; (iii) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z$; (iv) $\frac{3}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z-\frac{1}{2}$; (v) $\frac{3}{2}-x, y-\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; (viii) $\frac{3}{2}-x, y-\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$.

Data collection

Stoe IPDS diffractometer
 φ scans
Absorption correction: numerical
[*X-SHAPE* (Stoe & Cie, 1998)
and *X-RFD* (Stoe & Cie, 1998)]
 $T_{\min} = 0.510$, $T_{\max} = 0.753$
16 873 measured reflections

3999 independent reflections
3610 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.040$
 $\theta_{\max} = 28.0^\circ$
 $h = -25 \rightarrow 25$
 $k = -8 \rightarrow 8$
 $l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$
 $wR(F^2) = 0.127$
 $S = 1.05$
3999 reflections
147 parameters
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1015P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 1.67$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -1.20$ e Å⁻³
Extinction correction: *SHELXL97*
(Sheldrick, 1997)
Extinction coefficient: 0.0048 (8)
Absolute structure: Flack (1983),
1913 Friedel pairs
Flack parameter = 0.0 (4)

The crystal investigated was racemically twinned and, therefore, a twin refinement using *SHELXL97* (Sheldrick, 1997) was performed, yielding a ratio of 0.42 (7):0.58 (7) for the two individuals. A refinement in the centrosymmetric space group *Pnma* was not successful. The largest peak in the difference map is located 1.42 Å from the V atom.

Data collection: *IPDS* (Stoe & Cie, 1998); cell refinement: *IPDS*; data reduction: *IPDS*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *DIAMOND*

inorganic compounds

(Brandenburg, 1999); software used to prepare material for publication: *CIFTAB* in *SHELXTL* (Bruker, 1998).

Financial support by the state of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: AV1159). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Release 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (1998). *SHELXTL*. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chondroudis, K., Kanatzidis, M. G., Sayettat, J., Jobic, S. & Brec, R. (1997). *Inorg. Chem.* **36**, 5859–5868.
- Coste, S., Gautier, E., Evain, M., Bujoli-Doeuff, M., Brec, R., Jobic, S. & Kanatzidis, M. G. (2003). *Chem. Mater.* **15**, 2323–2327.
- Derstroff, V., Ksenofontov, V., Gütlich, P. & Tremel, W. (1998). *Chem. Commun.* pp. 187–188.
- Durand, E., Evain, M. & Brec, R. (1993). *J. Solid State Chem.* **102**, 146–155.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Gutzmann, A. & Bensch, W. (2002). *Solid State Sci.* **4**, 835–840.
- Gutzmann, A. & Bensch, W. (2003). *Solid State Sci.* **5**, 1271–1276.
- Gutzmann, A., Näther, C. & Bensch, W. (2004). *Inorg. Chem.* Submitted.
- Kopnin, E., Coste, S., Jobic, S., Evain, M. & Brec, R. (2000). *Mater. Res. Bull.* **35**, 1401–1410.
- McCarthy, T. & Kanatzidis, M. G. (1996). *J. Alloys Compd.* **236**, 70–85.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (1998). *IPDS* (Version 2.89), *X-SHAPE* (Version 1.03) and *X-RED* (Version 1.11). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Tremel, W., Kleinke, H., Derstroff, V. & Reisner, C. (1995). *J. Alloys Compd.* **219**, 73–82.
- Vos, A. & Wichenga, E. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 217–223.

5.3 Synthese und Struktur von $\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$

Bei dem Versuch eine zu $\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$ analoge Cäsiumverbindung darzustellen, ist die Verbindung $\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$ entstanden. Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von etwa 30% (bezogen auf Vanadium) erhalten. Bis auf eine geringe Abweichung im Temperaturprogramm und eine größere Gesamteinwaage, sind die übrigen Syntheseparameter identisch mit denen für die Verbindung $\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$ (Tab. 5.3.1).

	$\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$
Edukte	$\text{Cs}_2\text{S}_3 + \text{VP} + \text{P}_4\text{S}_3 + \text{S}$
Verhältnis	4:2:1:12
Temperaturprogramm	4d bei 500°C, mit 2.5°C/h auf 200°C, in 6h auf RT
Einwaage	400 mg
Farbe, Habitus	Rote Polyeder

Tab. 5.3.1: Syntheseparameter für die Verbindung $\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$.

Die EDX-Analyse der roten Kristalle ergab eine ungefähre Zusammensetzung der Elemente Cs/V/P/S im Verhältnis 3:1:2:8. Die Kristalle sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit 18 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 5.3.2 aufgeführt. Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 auf Seite 230 zu finden.

14 Atome liegen auf allgemeinen Lagen, während das Cäsiumkation $\text{Cs}(4)$ auf einer speziellen Lage liegt.

Die Kristallstruktur besteht aus isolierten Ringanionen und Cäsiumkationen (Abb. 5.3.1). Da es sich um eine nicht-stöchiometrische Verbindung handelt, kann über die elektronische Situation bisher keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die oktaedrische Schwefelumgebung der Vanadiumatome sowie die V-S-Abstände lassen auf die Oxidationsstufe +III für Vanadium schließen.

Weitere Untersuchungen müssen jedoch noch zeigen, ob der erhöhte Cäsiumgehalt für die Stabilität der Struktur notwendig ist und ob Vanadium partiell reduziert vorliegt.

Cs_{3.17}VP₂S₈	
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr. 148)
a [Å]	32.346(5)
b [Å]	32.346(5)
c [Å]	8.983(2)
V [Å³]	8140(2)
Z	18
R_{int}	0.042
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0463
wR2 (alle Reflexe)	0.1364
GOOF	1.049

Tab. 5.3.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von Cs_{3.17}VP₂S₈. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

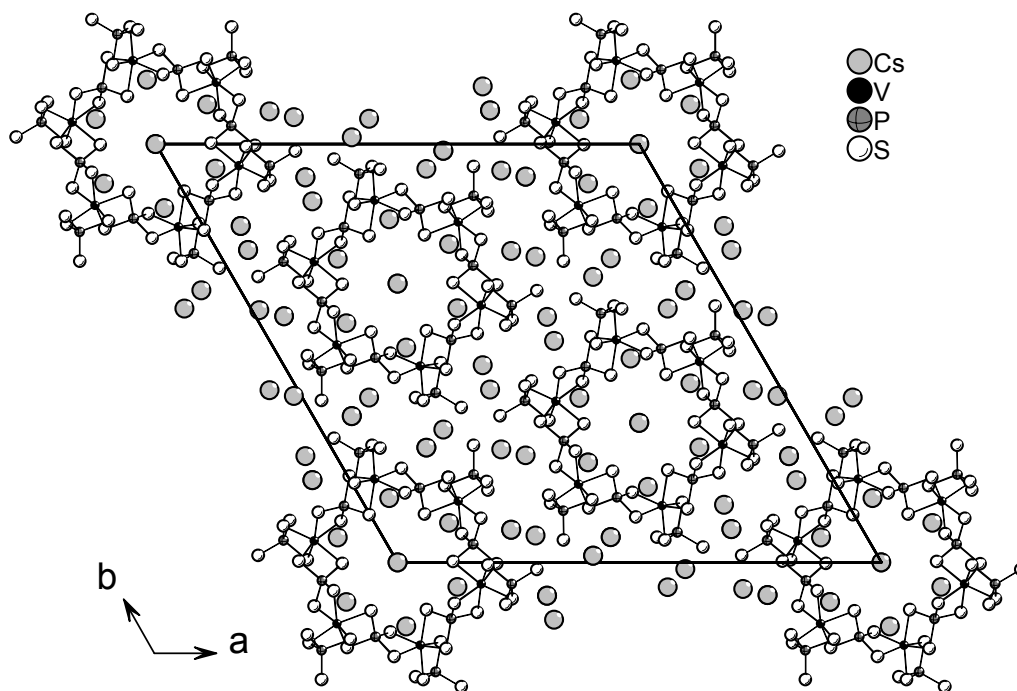


Abb. 5.3.1: Kristallstruktur von Cs_{3.17}VP₂S₈ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

Im Unterschied zu $K_4VP_2S_9$ sind die Vanadiumkationen in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung von Schwefelatomen. Die V-S-Abstände liegen zwischen 2.359(2) und 2.512(2) Å und liegen in dem Bereich, der in der Literatur angegeben wird (Tab. 5.3.3) [45, 68, 91]. Jeder $[VS_6]$ -Oktaeder ist über je eine Kante mit drei $[PS_4]$ -Tetraedern verknüpft (Abb. 5.3.2). Die $[P(2)S_4]$ -Gruppe wirkt dabei als bidentater Ligand, während die anderen beiden $[P(1)S_4]$ -Tetraeder die $[VS_6]$ -Polyeder tetradentat verbinden. Die Basiseinheit der Verbindung bildet somit ein mononukleares $[V(PS_4)_2]$ -Fragment.

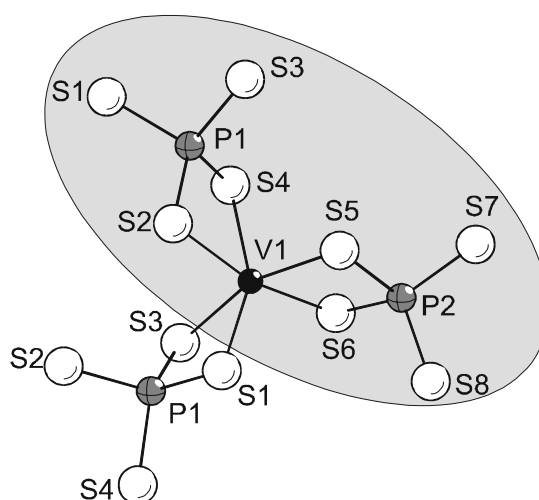


Abb. 5.3.2: Verknüpfung der $[VS_6]$ -Oktaeder und $[PS_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Kanten. Eine mononukleare $[V(PS_4)_2]$ -Einheit ist hellgrau unterlegt.

Die mittleren P-S-Abstände in den beiden unabhängigen $[PS_4]$ -Tetraedern betragen 2.042 Å für die tetradentate $[P(1)S_4]$ -Gruppe und 2.050 Å für die bidentate $[P(2)S_4]$ -Gruppe (Tab. 5.3.3). Diese Werte liegen damit im typischen Bereich von P-S-Einfachbindungen. Die kürzesten P-S-Abstände werden zu den terminalen Schwefelatomen S(7) und S(8) der bidentaten $[P(2)S_4]$ -Gruppe beobachtet. Die $[PS_4]$ -Tetraeder weisen eine Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie auf, was anhand der S-P-S-Winkeln zwischen 97.1(2) und 115.1(2) deutlich wird (Tab. 5.3.4).

Bindungsabstände [Å]	
V – S(1)	2.457(2)
V – S(2)	2.493(2)
V – S(3)	2.512(2)
V – S(4)	2.491(2)
V – S(5)	2.460(2)
V – S(6)	2.359(2)
P(1) – S(1)	2.063(3)
P(1) – S(2)	2.035(3)
P(1) – S(3)	2.025(3)
P(1) – S(4)	2.044(3)
P(2) – S(5)	2.085(3)
P(2) – S(6)	2.099(3)
P(2) – S(7)	2.005(3)
P(2) – S(8)	2.010(3)

Tab. 5.3.3: Ausgewählte Bindungsabstände für $\text{Cs}_{3,17}\text{VP}_2\text{S}_8$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungswinkel [°]	
S(2)-P(1)-S(1)	111.2(2)
S(2)-P(1)-S(4)	101.1(2)
S(3)-P(1)-S(1)	101.9(2)
S(3)-P(1)-S(2)	115.1(2)
S(3)-P(1)-S(4)	113.0(2)
S(4)-P(1)-S(1)	114.7(2)
S(5)-P(2)-S(6)	97.1(2)
S(7)-P(2)-S(5)	112.0(2)
S(7)-P(2)-S(6)	113.3(2)
S(7)-P(2)-S(8)	111.1(2)
S(8)-P(2)-S(5)	113.6(2)
S(8)-P(2)-S(6)	108.8(2)

Tab. 5.3.4: Ausgewählte Bindungswinkel für $\text{Cs}_{3,17}\text{VP}_2\text{S}_8$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Sechs mononukleare $[V(PS_4)_2]$ -Fragmente sind zu dem isolierten hexanuklearen $[V_6(PS_4)_{12}]^{18-}$ -Ringanion verknüpft (Abb. 5.3.3, links). Im Vergleich zu den in Kapitel 1.4.1 beschriebenen isolierten Anionen von bereits bekannten quaternären Thiophosphaten ist dies das bisher größte beobachtete diskrete Anion. Das Ringanion ist nicht eben, sondern zeigt einen gewellten Aufbau. Gegenüberliegende "terminale" $[P(2)S_4]$ -Tetraeder weisen eine trans-Orientierung auf (Abb. 5.3.3, rechts).

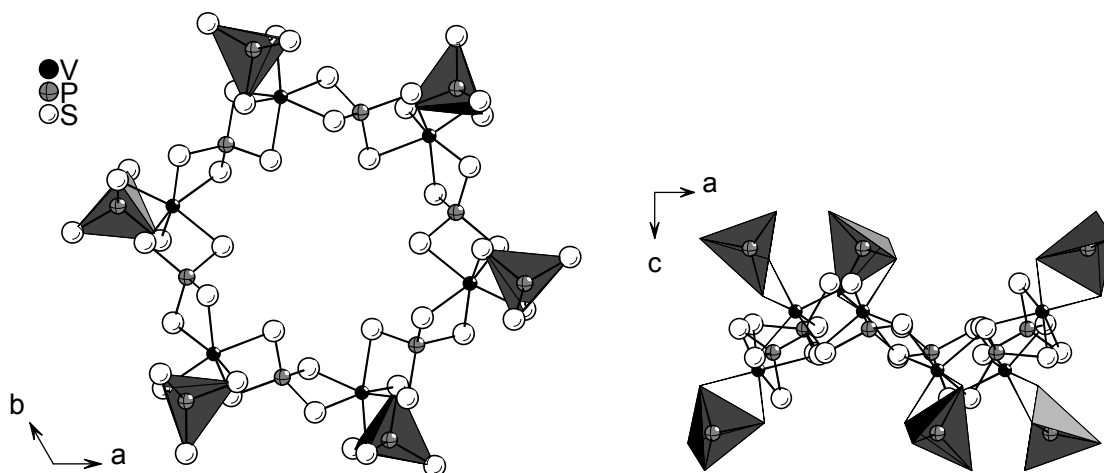


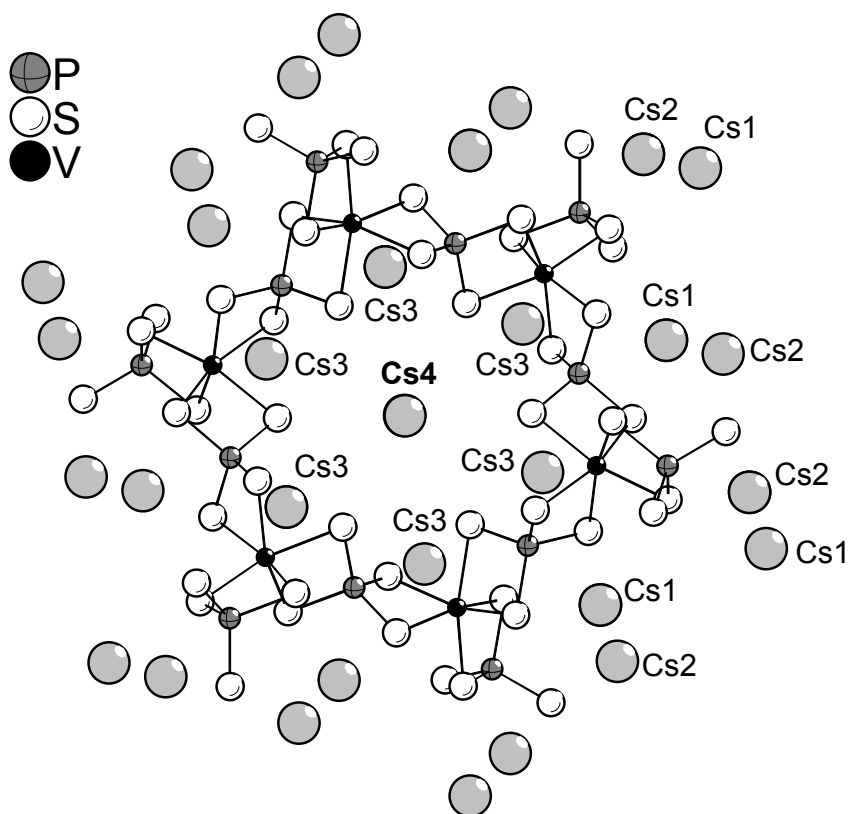
Abb. 5.3.3: Struktur des $[V_6(PS_4)_{12}]^{18-}$ -Anions in der Verbindung $Cs_{3.17}VP_2S_8$ mit Blick entlang der c-Achse (links) und entlang der b-Achse (rechts). Die "terminalen" $[PS_4]$ -Tetraeder sind als Polyeder dargestellt.

Die diskreten Ringanionen sind entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt. Die Cäsiumkationen befinden sich sowohl zwischen den Anionenstapeln, als auch zwischen den Anionen entlang der Stapel.

Bei der Strukturverfeinerung wurde eine hohe Restelektronendichte in der Position 0.6667, 0.3333, 0.3865(4) gefunden. Bei der weiteren Verfeinerung wurde angenommen, dass die Position partiell mit Cs^+ besetzt ist. Die endgültige Verfeinerung ergab dann die Zusammensetzung $Cs_{3.17(1)}VP_2S_8$.

Die vier unabhängigen Cäsiumkationen sind von sechs oder acht Schwefelatomen umgeben. Die Kationen lassen sich dabei, je nach Lage, in drei verschiedene Gruppen einteilen. Die Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) liegen zwischen den Anionenstapeln, die Cs(3)-Kationen liegen zwischen den Ringanionen innerhalb der Stapel und die Cs(4)-Kationen werden in den

Ringanionen beobachtet (Abb. 5.3.4). Die Cs-S-Abstände zeigen eine Lücke bei etwa 3.95 Å, weshalb dieser Wert als Obergrenze, dem sogenannten “cut off“ betrachtet wurde. Es werden Koordinationszahlen von acht für Cs(1) und Cs(2), sowie sechs für Cs(3) und Cs(4) gefunden. Die mittleren Cs-Abstände betragen 3.636, 3.687, 3.737 und 3.768 Å. Diese Abstände sind damit um etwa 0.1 – 0.2 Å länger als die Summe der Ionenradien von Cs⁺ und S²⁻ [$r(\text{Cs}^+)$: 1.74 Å (KZ = 8), 1.67 Å (KZ = 6) ; $r(\text{S}^{2-})$ = 1.84 Å] [100]. Das Cäsiumkation (Cs(4)) befindet sich in dem isolierten Ringanion und kann daher als eine Art interkaliertes Kation angesehen werden. Da noch verbleibende Reste elektronendichten vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Cäsiumkonzentration noch etwas höher ist. Für alle Cäsiumkationen werden hohe anisotrope Auslenkungsparameter beobachtet.



Tab. 5.3.4: Lage der Cs-Kationen in Cs_{3.17}VP₂S₈. Die um 1/6 erhöhte Cs-Konzentration wird durch Cs(4) innerhalb der isolierten Ringanionen verursacht.

5.4 Synthese und Struktur von $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb)

Rote, nadelförmige Kristalle der Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb), welche an Luft und in Wasser stabil sind, wurden erstmals aus A_2S_3 (A = K, Rb), Niobpulver, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 2:1:2:6 dargestellt (Tab. 5.4.1). Die Verbindungen wurden in Ausbeuten von etwa 50% (bezogen auf Niob) erhalten.

	$K_2Nb_2P_2S_{11}$	$Rb_2Nb_2P_2S_{11}$
Edukte	$K_2S_3 + Nb + P_4S_3 + S$	$Rb_2S_3 + Nb + P_4S_3 + S$
Verhältnis	2:1:2:6	
Temperaturprogramm	4d bei 500°C, 4°C/h auf RT	3d bei 500°C, 4°C/h auf RT
Einwaage	250 mg	
Farbe, Habitus	Rote Nadeln	Rote Nadeln

Tab. 5.4.1: Syntheseparameter für die Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb).

Die Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und sind zueinander isostrukturell (Tab. 5.4.2). Da die Verbindung $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$ bereits publiziert wurde, erfolgt die nachfolgende Strukturdiskussion lediglich für die Kaliumverbindung. Eine ausführliche Beschreibung der Verbindung $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$ findet sich in der Publikation auf Seite 90. Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 234 für $K_2Nb_2P_2S_{11}$ und auf Seite 238 für $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$.

Von den 14 Atomen befinden sich 13 auf speziellen Lagen. Das Niobatom befindet sich auf einer allgemeinen Lage. Die Kristallstrukturen der Verbindungen bestehen aus eindimensionalen ${}^1[Nb_2P_2S_{11}]^{2-}$ -Anionenketten, die durch A^+ -Kationen voneinander separiert sind (Abb. 5.4.1). Die elektronische Situation lässt sich mit der Formel $[A^+]_2[Nb^{4+}]_2[PS_4^3]_2[S^2]S_2^{2-}$ beschreiben.

	$K_2Nb_2P_2S_{11}$	$Rb_2Nb_2P_2S_{11}$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	
a [Å]	6.534(2)	6.751(2)
b [Å]	7.014(2)	7.053(2)
c [Å]	18.336(4)	18.437(4)
β [°]	98.98(3)	98.80(3)
V [Å³]	830.1(3)	867.6(3)
Z	2	
R_{int}	0.0663	0.0526
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0806	0.0280
wR2 (alle Reflexe)	0.2316	0.0695
GOOF	1.005	1.006

Tab. 5.4.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse für die Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

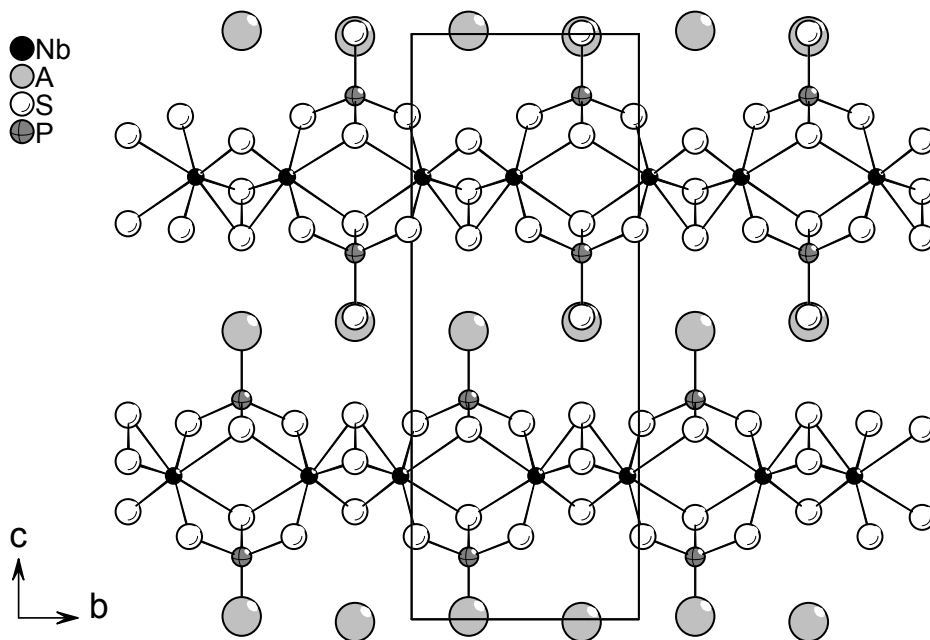


Abb. 5.4.1: Kristallstruktur der Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb) mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Das Nb^{4+} -Ion ist von sieben Schwefelatomen in Form einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung umgeben. Zwei benachbarte Nb-Atome werden durch zwei $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder, die als tridentate Liganden wirken, verknüpft. Diese $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ -Grundbausteine sind über ein $\mu\text{-S}^{2-}$ -Anion und eine S_2^{2-} -Disulfidgruppe zu linearen eindimensionalen ${}^1[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ -Ketten verbunden (Abb. 5.4.2). Durch diese Verknüpfung werden $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten gebildet. Die Verbindungen stellen damit die ersten Niobverbindungen dar, die anstatt aus den typischen $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten aus $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten aufgebaut sind.

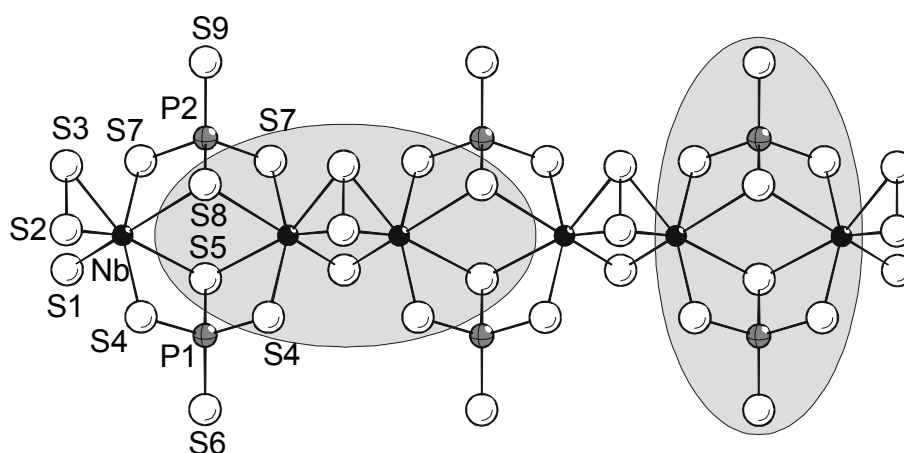


Abb. 5.4.2: Verknüpfung der $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)]$ -Einheiten über ein $\mu\text{-S}^{2-}$ -Anion und eine S_2^{2-} -Disulfidgruppe. Eine $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ - und $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit sind hellgrau unterlegt.

Die $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit setzt sich aus einem $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anion, einem $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Anion und acht terminalen S^{2-} -Anionen zusammen (Abb. 5.4.3). In den $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten sind die Nb-Atome über ein $\mu\text{-S}^{2-}$ -Anion und eine S_2^{2-} -Disulfidgruppe verbunden. Vier der terminal gebundenen S^{2-} -Anionen sind an Nb-Zentren benachbarter $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Bausteine gebunden.

Der kürzeste Nb-S-Abstand wird zum axialen Schwefelatom $\mu_2\text{-S}(1)$ gefunden, während der längste Nb-S-Abstand in der pentagonalen Ebene zum Schwefelatom S(5) beobachtet wird. Die Nb-Zentren sind leicht aus der pentagonalen Ebene, die von den Schwefelatomen S(2)-S(3)-S(4)-S(5)-S(7) gebildet wird, verschoben. Die Auslenkung der Nb-Atome aus der pentagonalen Ebene beträgt in $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ 0.222 Å.

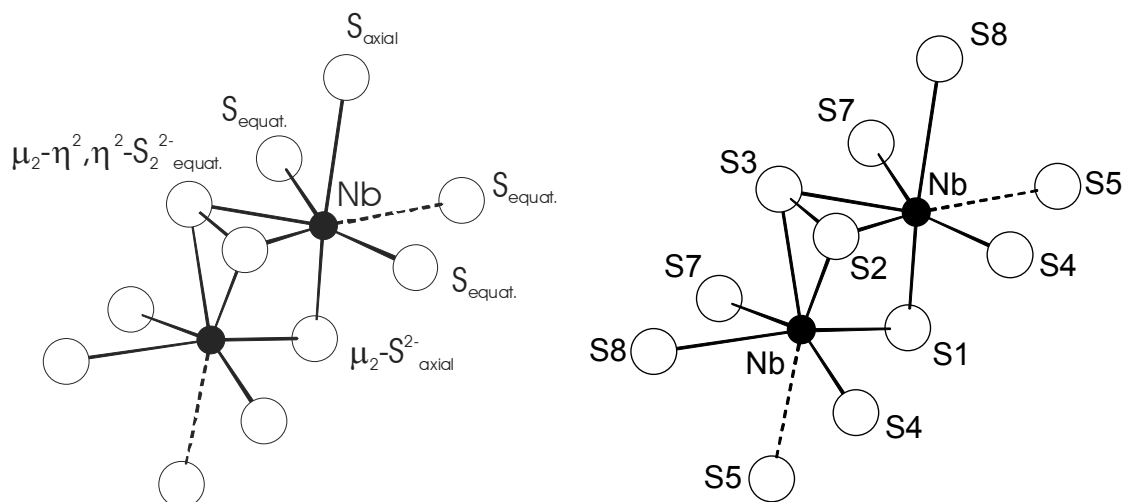


Abb. 5.4.3: Struktur der $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit in $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$). Die längsten Nb-S-Abstände sind gestrichelt dargestellt.

Entlang der anionischen Ketten alternieren kurze und lange Nb-Nb-Abstände. Die kurzen Abstände werden in den $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten beobachtet und liegen mit $2.827(3) \text{ \AA}$ im typischen Bereich für eine Nb(IV)-Nb(IV)-Einfachbindung. Ähnliche Abstände werden z.B. in den ternären Verbindungen $\text{PNb}_2\text{S}_{10}$ (2.869 \AA) [49] und $\text{P}_2\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ (2.871 \AA) [51] beobachtet, in denen ebenfalls Nb(IV)-Zentren (d^1) vorliegen. Die langen Nb-Nb-Abstände in den $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ -Fragmenten sind mit $4.1849(3) \text{ \AA}$ deutlich länger, so dass Nb-Nb-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können (Abb. 5.4.2). Sowohl der mittlere Nb-S-Abstand von 2.549 \AA , als auch alle anderen Abstände und Winkel stimmen gut mit den Daten der Rubidiumverbindung überein (Tab. 5.4.3 und 5.4.4).

Bindungsabstände [Å]	
Nb - S(1)	2.341(3)
Nb - S(2)	2.515(4)
Nb - S(3)	2.460(3)
Nb - S(4)	2.499(3)
Nb - S(5)	2.722(3)
Nb - S(7)	2.601(3)
Nb - S(8)	2.707(2)
Nb - Nb	2.827(3)
S(2) - S(3)	2.002(6)
P(1) – S(4)	2.046(4) (x2)
P(1) – S(5)	2.060(5)
P(1) – S(6)	1.977(6)
P(2) – S(7)	2.037(4) (x2)
P(2) – S(8)	2.102(5)
P(2) – S(9)	1.998(6)

Tab. 5.4.3: Ausgewählte Bindungsabstände in der Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungswinkel [°]	
S(4) – P(1) – S(4)	104.7(3)
S(4) – P(1) – S(5)	103.9(2) (x2)
S(6) – P(1) – S(4)	112.3(2) (x2)
S(6) – P(1) – S(5)	118.4(3)
S(7) – P(2) – S(7)	108.0(3)
S(7) – P(2) – S(8)	105.5(2) (x2)
S(9) – P(2) – S(7)	112.4(2) (x2)
S(9) – P(2) – S(8)	112.5(2)

Tab. 5.4.4: Ausgewählte Bindungswinkel in der Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

5.4.1 Thermische Eigenschaften von $A_2Nb_2P_2S_{11}$ ($A = K, Rb$)

Die thermischen Untersuchungen an den Verbindungen wurden mit der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) durchgeführt. In der Glovebox wurden jeweils 25 mg der Produkte gemörsert und in kleine Glasampullen eingebracht, die mit einem Gummistopfen verschlossen wurden. Vor dem Abschmelzen der Ampullen wurde in diesen mit einer Spritze ein leichter Unterdruck erzeugt. Der Unterdruck soll das Abschmelzen bzw. Verschließen der Ampullen erleichtern, was besonders bei "gasenden" Produkten häufig Schwierigkeiten bereitet.

Die DSC-Kurve von $K_2Nb_2P_2S_{11}$ ist in Abbildung 5.4.4 dargestellt. Während der Aufheizphase treten ein endothermes Signal bei 473.8°C (Onset-Temperatur: 467.7°C) und beim Abkühlen ein exothermes Signal bei etwa 452.9°C (Onset-Temperatur: 448.6°C) auf. Das Produkt wurde nach der thermischen Behandlung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie als $K_2Nb_2P_2S_{11}$ identifiziert. Die thermischen Vorgänge lassen sich beliebig oft wiederholen, so dass das Signal bei etwa 474°C dem Schmelzpunkt und das Signal bei etwa 453°C dem Erstarrungspunkt der Substanz entspricht. Das kleine exotherme Signal in der Abkühlkurve bei ungefähr 180°C lässt sich nicht zuordnen. Da das untersuchte Produkt nicht völlig phasenrein vorlag, kann davon ausgegangen werden, dass das Signal von Verunreinigungen stammt.

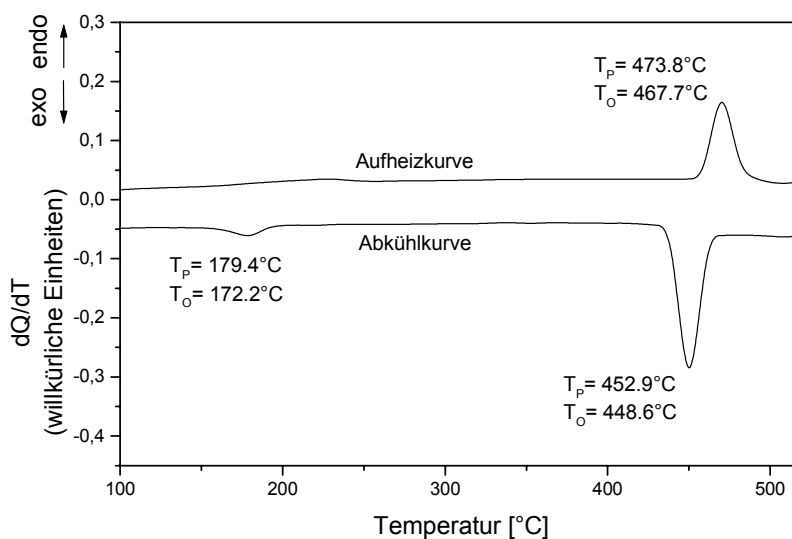


Abb. 5.4.4: DSC-Kurve von $K_2Nb_2P_2S_{11}$ mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_o = Onset-Temperatur; T_p = Peak-Temperatur).

In der DSC-Kurve von $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ wird beim Aufheizen ein endothermes Signal bei 474.5°C (Onset-Temperatur: 462.9°C) beobachtet und beim Abkühlen ein scharfes exothermes Signal bei 437.8°C (Onset-Temperatur: 433.9°C) (Abb. 5.4.5). Diese Vorgänge lassen sich beliebig oft reproduzieren. Das Signal bei etwa 475°C in der Aufheizkurve kann dem Schmelzpunkt und das Signal bei etwa 438°C in der Abkühlkurve dem Erstarrungspunkt der Verbindung zugeordnet werden. Die thermische Stabilität oberhalb von 520°C konnte aus technischen Gründen nicht untersucht werden.

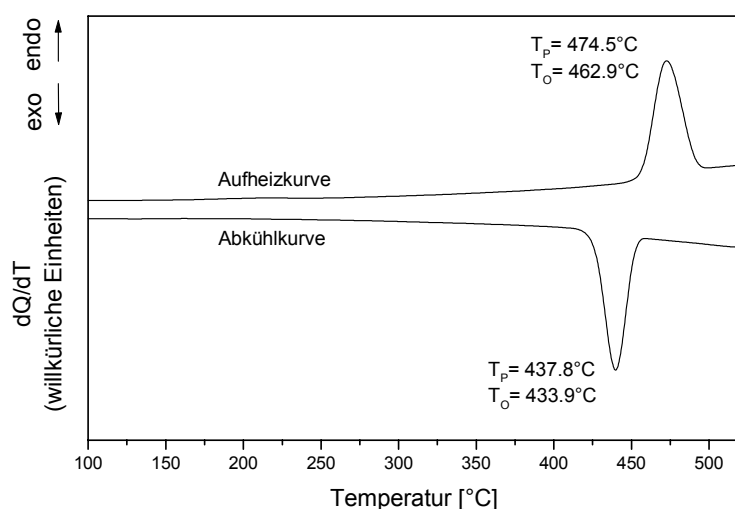


Abb. 5.4.5: DSC-Kurve von $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_o = Onset-Temperatur; T_p = Peak-Temperatur).

5.4.2 Optische Eigenschaften von $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (A = K, Rb)

Für beide Verbindungen $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (A = K, Rb) werden in den MIR-Spektren Schwingungen in einem Bereich von 400 – 700 Wellenzahlen gefunden. Die Spektren der beiden Verbindungen stimmen nahezu überein (Abb. 5.4.6). Die Schwingungen von $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ liegen bei ca. 652, 618, 591, 559, 551, 538 und 439 cm^{-1} . Bei den spektroskopisch relevanten Einheiten handelt es um die $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)\text{S}]$ -Käfige und die $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder. Die Untersuchungen an Disulfidkomplexen von Müller et al. ergaben, dass es sich bei den $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)\text{S}]$ -Fragmenten um Metall-Disulfid-Cluster mit Typ-III-Struktur handelt, in welchen

beide Schwefelatome der Disulfideinheit an beide Metallatome gebunden sind [103]. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an Disulfidkomplexen belegen, dass es sich bei dem schwachen Signal bei 591 cm^{-1} um eine S-S-Schwingungsbande handelt [103]. Die übrigen Absorptionen können P-S-Schwingungen zugeordnet werden, wobei es sich bei der Bande bei 439 cm^{-1} um die symmetrische- und bei 559 cm^{-1} um die asymmetrische Streckschwingung der $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder handelt.

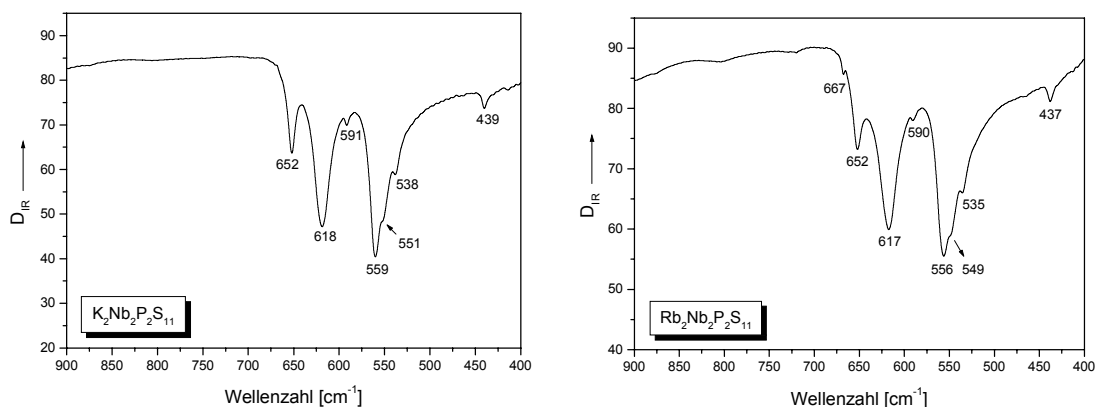


Abb. 5.4.6: MIR-Spektren von $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (links) und $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (rechts).

Das Raman-Spektrum der Verbindung $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ ist in Abbildung 5.4.7 dargestellt. Es zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem MIR-Spektrum. Sehr deutlich zu erkennen ist die intensive S-S-Schwingung bei 592 cm^{-1} . Die intensiven Banden bei 415 , 430 und 441 cm^{-1} sowie die zusätzliche Bande bei 638 cm^{-1} lassen sich P-S-Schwingungen zuordnen. Die Resonanzen bei niedrigeren Energien ($< 400\text{ cm}^{-1}$) können S-P-S-Deformationsschwingungen sowie Nb-Nb- und Nb-(S₂)-Schwingungen zugeordnet werden.

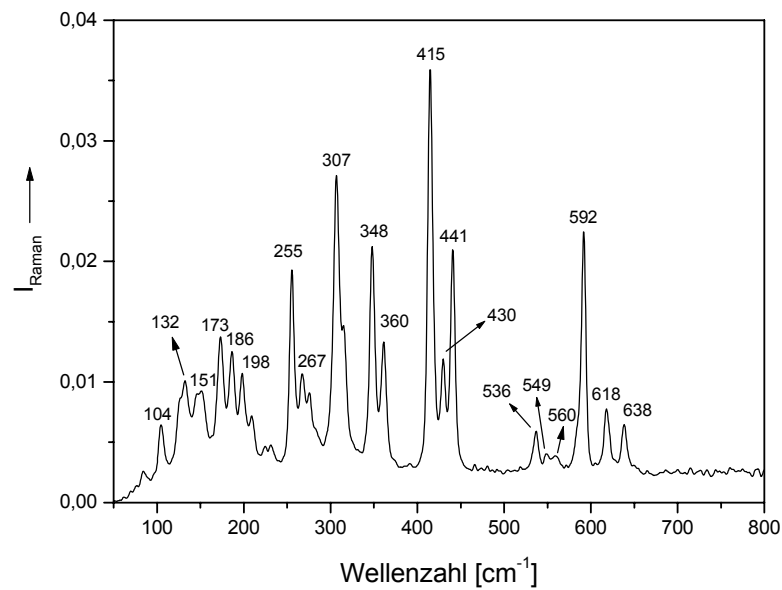


Abb. 5.4.7: Raman-Spektrum von $K_2Nb_2P_2S_{11}$.

Die optische Bandlücke von $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$ wurde aus dem diffusen Reflexionsspektrum bestimmt (Abb. 5.4.8). Die ermittelte optische Bandlücke von 2.13 eV entspricht der Absorption von Licht der Wellenlänge 582 nm und steht damit in Übereinstimmung mit der roten Farbe der Verbindung. Das im Spektrum auftretende Ereignis bei etwa 2.95 eV lässt sich nicht ohne weiteres erklären.

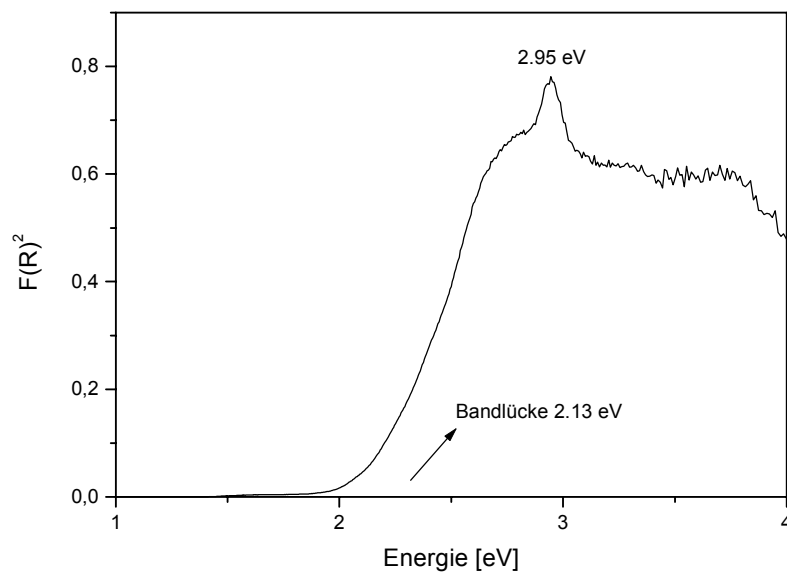


Abb. 5.4.8: Transformiertes Reflexionsspektrum von $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$.



Synthesis and crystal structure of the new quaternary niobium thiophosphate $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$

Andreas Gutzmann, Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel, Germany

Received 13 December 2001; accepted 30 January 2002

Abstract

The new quaternary niobium thiophosphate $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ was synthesized by reacting Nb metal with a molten mixture of Rb_2S_3 , P_4S_3 , and S at 773 K. The compound was obtained as red needles which are air and water stable. $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{m}$ with $a = 6.751(2)$, $b = 7.053(2)$, $c = 18.437(4)$ Å, $\beta = 98.80(3)^\circ$, $V = 867.6(3)$ Å³, and $Z = 2$. The structure consists of well-separated Rb^+ cations and one-dimensional $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chain anions. The dominating motif is the dimeric $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ unit that is linked by a S_2^{2-} disulfide group and a S^{2-} anion to form the one-dimensional $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chains. Within the chains alternating long and short Nb–Nb distances of 4.2132(11) and 2.8400(9) Å are found. © 2002 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: Niobium; Thiophosphates; Crystal structure; One-dimensional compounds

1. Introduction

New quaternary chalcogenophosphates were prepared in the last few years using the low melting alkali metal chalcogenophosphate fluxes. In general, $\text{A}_x[\text{P}_y\text{Q}_z]$ (A = alkali metal; Q = S, Se) fluxes are formed by in-situ fusion of $\text{A}_2\text{Q}_x/\text{P}_2\text{Q}_5/\text{Q}$. It is assumed that the fluxes contain several discrete $[\text{P}_y\text{Q}_z]^{n-}$ anions, which behave as chelating ligands in the presence of metal ions. Applying this technique compounds like ABiP_2S_7 (A = K, Rb) [1], ATiPS_5 (A = K, Rb) [2], A_2AuPS_4 (A = K, Rb, Cs), AAuP_2S_7 (A = K, Rb) [3], $\text{K}_4\text{Pd}(\text{PS}_4)_2$, KPdPS_4 , $\text{K}_2\text{PdP}_2\text{S}_6$ [4], $\text{A}_3(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_8$, $\text{A}_2(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_7$ (A = Rb, Cs; RE = Ce, Gd) [5], and $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{Se}_{10}$ [6] were prepared which contain the anions $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{Q}_8]^{4-}$ and $[\text{P}_2\text{Q}_9]^{4-}$ (Q = S, Se). With group 5 metals ternary thiophosphates have been reported, such as PV_2S_{10} [7], $\text{V}_2\text{P}_4\text{S}_{13}$ [8], $\text{PNb}_2\text{S}_{10}$ [9], $\text{P}_2\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ [10], $\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{29}$ [11] and TaPS_6 [12] which were synthesized at temperatures between 450 and 650 °C. However, only a few quaternary thiophosphates are known and examples are RbVP_2S_7 [13],

$\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ [14] and $\text{CsTa}_4\text{P}_3\text{S}_{19}$ [15]. Characteristic features of the group 5 thiophosphates are low-dimensional anionic building blocks, and only the ternary thiophosphates with the element of low-electronegativity tantalum exhibit a three-dimensional network structure. To enhance the knowledge of quaternary thiophosphates of group 5 metals explorative work was performed using an in-situ formed flux applying a mixture of Rb_2S_3 , P_4S_3 and S. Here we report the synthesis and crystal structure of the first quaternary thiophosphate compound $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ containing Nb(IV) centers.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The compound $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ was prepared by reacting a mixture of Rb_2S_3 (0.4 mmol), Nb (0.2 mmol), P_4S_3 (0.4 mmol) and S (1.2 mmol) in a 2 : 1 : 2 : 6 molar ratio (Nb, 99.97%, Fluka; P_4S_3 , technical, Riedel–de Haën; S, 99.99%, Heraeus). Rb_2S_3 was synthesized by the reaction of stoichiometric amounts of the elements (Rb > 99%, Chempur) in liquid ammonia under argon atmosphere. In a N_2 -filled glove box the starting materials were thoroughly mixed and loaded into a glass ampoule. After evacuation

* Correspondence and reprints.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

Table 1
Technical details of data acquisition and some refinement results for $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$

Crystal system	Monoclinic
a (Å)	6.751(2)
b (Å)	7.053(2)
c (Å)	18.437(4)
β (deg)	98.80(3)
V (Å ³)	867.6(3)
Space group	$P2_1/m$
Z	2
Calc. density (g cm ⁻³)	2.953
Crystal colour	Red
μ (mm ⁻¹)	8.38
$F(000)$	724
Scan range (deg)	$3 \leq 2\theta \leq 56$
Index range	$0 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 4$ $-24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	3635
Independent reflections	2251
Temperature (K)	298
R_{int}	0.0526
Min., max. transm.	0.2817, 0.3394
Ref. with $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1613
Number of parameters	94
x^a	0.0322
R_1 for all $F_0 > 4\sigma(F_0)$	0.0280
wR_2 for all reflections	0.0695
G.o.f.	1.006
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	1.28 and -0.96

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (x \cdot P)^2]; P = (\max(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_0^2)/3.$$

to 10^{-3} mbar the ampoule was flame-sealed and placed in a computer-controlled furnace. The sample was heated to 773 K with 20 K h^{-1} . After three days the sample was cooled down to room temperature with 3 K h^{-1} . The excess $\text{Rb}_x\text{P}_y\text{S}_z$ flux was removed by washing with dry DMF to reveal red needles which are stable in air and water. The yield based on Nb was about 40%. A semi-quantitative EDX analysis indicated the presence of all four elements (Rb, Nb, P, S) in an approximate atomic ratio of 2 : 2 : 2 : 11.

Table 2

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} (Å² $\times 10^3$) for $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$. Estimated standard deviations are given in parentheses. The U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	x	y	z	U_{eq}
Nb	3007(1)	5487(1)	2444(1)	18(1)
Rb(1)	7467(1)	2500	49(1)	36(1)
Rb(2)	7744(1)	2500	4919(1)	39(1)
S(1)	532(2)	7500	1834(1)	24(1)
S(2)	6126(2)	7500	2689(1)	27(1)
S(3)	4418(3)	7500	3486(1)	28(1)
S(4)	4910(2)	4800(2)	1414(1)	29(1)
S(5)	984(2)	2500	1735	20(1)
S(6)	2293(2)	2500	-11(1)	27(1)
S(7)	474(2)	4843(2)	3344(1)	26(1)
S(8)	4631(2)	2500	3244(1)	19(1)
S(9)	2690(2)	2500	4839(1)	28(1)
P(1)	3163(2)	2500	1063(1)	21(1)
P(2)	2045(2)	2500	3748(1)	19(1)

2.2. Crystallography

Single crystal X-ray work was done on a Philips PW1100 four circle diffractometer (Mo K_α radiation; $\lambda = 0.71073$ Å). Structure solution was performed with SHELXS-97 [16]. The data were reduced applying Lorentz, polarization and a numerical absorption correction. Refinement was done against F^2 using SHELXL-97 [16]. All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Technical details of the data acquisition as well as some refinement results are summarized in Table 1, atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are given in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The crystal structure of $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ is built up from isolated Rb^+ cations and one-dimensional $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chains (see Fig. 2). Every Nb atom is in a seven-fold coordination of sulfur atoms to form a distorted pentagonal bipyramidal environment. The second primary building blocks are distorted PS_4 tetrahedra. The two neighbored Nb atoms are bridged by two PS_4 tetrahedra that act as tridentate ligands yielding the dominating structural motif $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$. These units are linked by one $\mu\text{-S}^{2-}$ anion and one S_2^{2-} disulfide group to form the $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chains (see Fig. 1). The S–S distance of the disulfide group S_2^{2-} is 2.001(2) Å and typical for a S–S single bond (Table 3). The average Nb–S distance is 2.552 Å and the trans S1–Nb–S8 angle amounts to $158.85(1)^\circ$. The Nb–S bond lengths scatter over a wide range with two long distances of 2.705(2) Å (Nb–S(8)) and 2.733(2) Å (Nb–S(5)) and one short separation of 2.346(2) (Nb–S(1)) (Table 3). The short Nb–S bond length is established between the Nb atoms and the S(1) atom which connects two neighbored $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ units and the long Nb–S separations are found

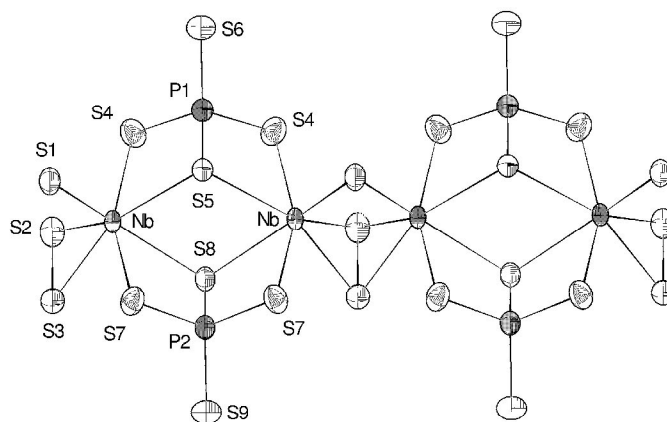


Fig. 1. The $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ units linked by one $\mu\text{-S}^{2-}$ anion and one S_2^{2-} disulfide group forming the $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chains together with the numbering scheme. The ellipsoids are drawn at the 70% probability level.

Table 3
Selected bond distances (Å) for $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$. Estimated standard deviations are given in parentheses

Nb–S(1)	2.346(2)
Nb–S(3)	2.460(2)
Nb–S(5)	2.733(2)
Nb–S(8)	2.705(2)
Nb–S(2)	2.522(2)
Nb–S(4)	2.498(2)
Nb–S(7)	2.598(2)
Nb–Nb	2.8400(9)
S(2)–S(3)	2.001(2)
S(5)–P(1)	2.062(2)
S(7)–P(2)	2.042(2)
S(9)–P(2)	1.993(2)
S(4)–P(1)	2.051(2)
S(6)–P(1)	1.978(2)
S(8)–P(2)	2.099(2)
Rb(1)–S(4)	3.487(2)
Rb(1)–S(5)	3.610(2)
Rb(1)–S(6)	3.478(2)
Rb(2)–S(3)	3.477(2)
Rb(2)–S(8)	3.459(2)
Rb(2)–S(9)	3.393(2)
Rb(1)–S(1)	3.913(2)
Rb(1)–S(4)	3.643(2)
Rb(1)–S(6)	3.277(2)
Rb(1)–S(6)	3.5315(7)
Rb(2)–S(7)	3.747(2)
Rb(2)–S(9)	3.365(2)
Rb(2)–S(9)	3.5724(7)

between one S atom of each $[\text{PS}_4]$ tetrahedron having a bond to both Nb atoms within the $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ building block. We note that Nb–S bond lengths varying from about 2.2 to 2.9 Å are not uncommon and are observed in $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ [17], $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ [18], $\text{A}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ (A = Rb, Cs) [19], and $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{14}$ [20].

Along the linear $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chain short Nb–Nb distances of 2.8400(9) Å and long separations of 4.2132(11) Å

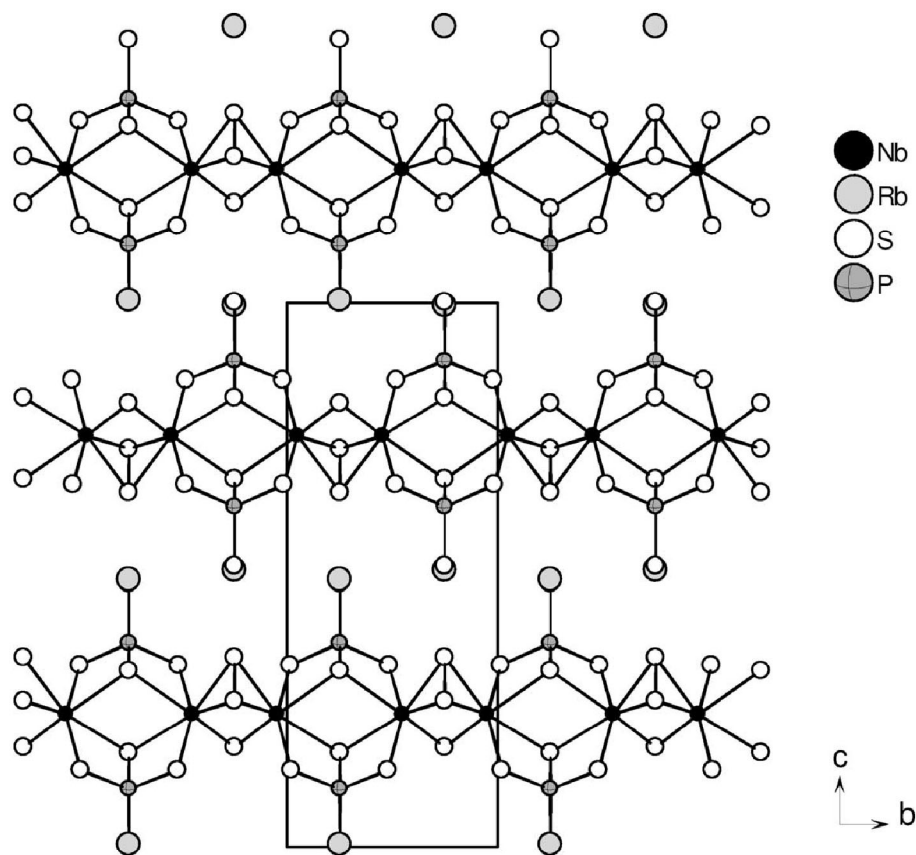
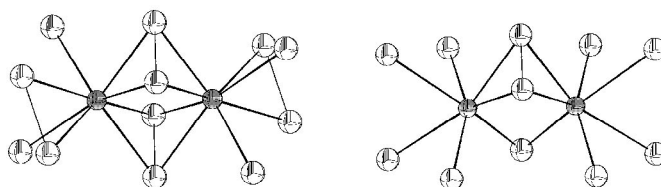
Table 4
Selected angles (deg) for $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$. Estimated standard deviations are given in parentheses

S(4)–P(1)–S(4)	104.52(10)
S(4)–P(1)–S(5)	103.86(6)
S(6)–P(1)–S(4)	112.57(6)
S(6)–P(1)–S(5)	118.12(10)
S(7)–P(2)–S(7)	108.10(9)
S(7)–P(2)–S(8)	105.06(6)
S(9)–P(2)–S(7)	112.89(6)
S(9)–P(2)–S(8)	112.25(9)

alternate. The short Nb–Nb separation is typical for a Nb(IV)–Nb(IV) single bond and is often observed in compounds containing neighbored Nb^{IV} (d^1) atoms. Examples are $\text{PNb}_2\text{S}_{10}$ (2.869 Å) [9], $\text{P}_2\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ (2.871 Å) [10], $\text{Nb}_2\text{Y}_2\text{X}_6$ (Y = Se, Te; X = Br, I) (2.832–2.932 Å) [21] or NbS_2Cl_2 (2.90 Å) [22].

The $[\text{PS}_4]$ tetrahedra are distorted as is evidenced by the S–P–S angles between 103.86(6) and 118.12(10)° (see Table 4). The P–S distances range from 1.978(2) (P–S_t, t = terminal) to 2.099(2) Å (P–S_{br}, br = bridging, average P–S_{br}: 2.064 Å) (see Table 3). The average P–S distance of 2.037 Å is in good agreement with the sum of the ionic radii ($r(\text{S}^{2-}) = 1.84$, $r(\text{P}^{5+}) = 0.17$ Å) [23] and also in agreement with values reported for RbVP_2S_7 [13], $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_7$ [24], and $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ [25].

The two crystallographically independent Rb⁺ cations separating the $[\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chains (see Fig. 2) are in a ten-fold coordination (Rb(1), average Rb(1)–S distance: 3.563 Å) and an eight-fold coordination (Rb(2), average Rb(2)–S distance: 3.502 Å). The average Rb–S distances agree well with the sum of the ionic radii of Rb⁺ and S²⁻ ($r(\text{Rb}^+) = 1.63$, $r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å) [23] (see Table 3). The electronic situation of $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ can be described as $[\text{Rb}^+]_2[(\text{Nb}^{4+})_2(\text{S}^{2-})(\text{S}_2^{2-})(\text{PS}_4^{3-})_2]$.

Fig. 2. Projection of the structure of $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ with view along $[-100]$.Fig. 3. The $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ unit in $\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ [9] (left) and the $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ unit in the title compound (right).

The most significant structural difference to the bicapped biprismatic $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ units observed in the structures of group 5 thiophosphates [9,14] is the bridging of neighbored M atoms. The title compound $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ differs from the typical $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ units because it consists of $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ units where the two Nb atoms are linked by one $\mu\text{-S}^{2-}$ anion and one S_2^{2-} disulfide group (see Fig. 3).

The structure of the title compound exhibits several similarities with that of $\text{Ag}_2\text{Ti}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ [26]. The two neighbored Ti atoms are bridged by one tridentate PS_4 , one bidentate AgS_4 and one $\mu\text{-S}^{2-}$ anion to form a $[\text{Ti}_2(\text{PS}_4)(\text{AgS}_4)\text{S}]$

building block. These blocks are linked by one $\mu\text{-S}_2^{2-}$ group and one $\mu\text{-S}^{2-}$ anion into a one-dimensional chain. But a different topology is observed within the $^\infty[\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$) anionic chains (see Fig. 4). In the title compound neighbored Nb atoms within the basic unit are bridged by two $[\text{PS}_4]$ tetrahedra whereas in the Ti compound the second $[\text{PS}_4]$ tetrahedron is bound to the $\mu\text{-S}^{2-}$ anion which connects neighbored $[\text{Ti}_2(\text{PS}_4)(\text{AgS}_4)\text{S}]$ units. The $[\text{AgS}_4]$ tetrahedra are bidentate and are located on the opposite side of the $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. As a result the $[\text{AgS}_4]$ and $[\text{PS}_4]$ tetrahedra share common corners to form chains being par-

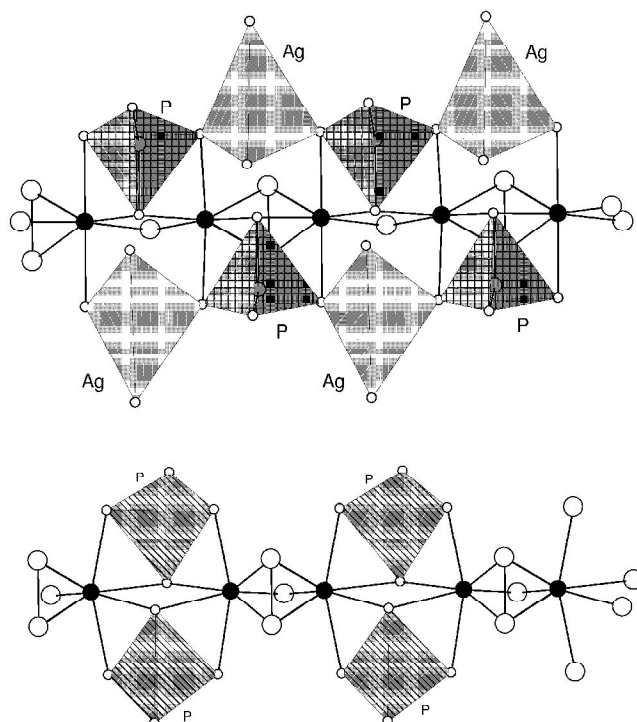


Fig. 4. The arrangement of the $[\text{AgS}_4]$ and $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Ag}_2\text{Ti}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (top) and of the $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (bottom).

allel to the linear ${}_{\infty}^1[\text{Ti}_2\text{P}_2\text{S}_{11}]^{2-}$ chain (see Fig. 4). Within the chain the Ti–Ti distances are nearly equidistant (Ti–Ti: 3.3585(13) and 3.4774(13) Å). Further interconnection into a layered compound is achieved via the $[\text{PS}_4]$ and $[\text{AgS}_4]$ tetrahedra. The $[\text{PS}_4]$ tetrahedron shares common corners with four $[\text{AgS}_4]$ tetrahedra and the $[\text{AgS}_4]$ tetrahedron is corner-linked to four $[\text{PS}_4]$ and two $[\text{AgS}_4]$ tetrahedra. The different topological arrangement of the $[\text{PS}_4]$ unit in the title compound and in $\text{Ag}_2\text{Ti}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ may be simply due to the significantly different M–M interatomic distances preventing the incorporation of a $[\text{PS}_4]$ tetrahedron.

At the end we want to note that the title compound represents the second example of a quaternary niobium thiophosphate containing Nb in the oxidation state +IV. The other compound with Nb(IV) is $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ which was prepared in a KCl/LiCl flux using the elements as starting materials. We are currently investigating how the usage of P_4S_3 influences the in-situ formed flux and the product formation.

Supplementary material

The supplementary material has been sent to the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Abt. PROKA, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, as supplementary material

No. CSD-412277 and can be obtained by contacting the FIZ (quoting the article details and the corresponding CSD number).

Acknowledgements

We thank I. Jess and Dr. C. Näther for the single crystal work. Special thanks to J. Ellermeier for his assistance. Financial support by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

References

- [1] T.J. McCarthy, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1061.
- [2] J. Do, K. Lee, H. Yun, *J. Solid State Chem.* 125 (1996) 30.
- [3] K. Chondroudis, J.A. Hanko, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2623.
- [4] K. Chondroudis, M.G. Kanatzidis, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5859.
- [5] K. Chondroudis, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3792.
- [6] K. Chondroudis, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2098.
- [7] R. Brec, G. Ouvrard, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 174.
- [8] M. Evain, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 12.

- [9] R. Brec, P. Grenouilleau, M. Evain, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 295.
- [10] R. Brec, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 283.
- [11] M. Evain, M. Queignec, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 148.
- [12] S. Fiechter, W.F. Kuhs, R. Nitsche, *Acta Crystallogr., Sect. B* 36 (1980) 2217.
- [13] E. Durand, M. Evain, R. Brec, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 146.
- [14] J. Do, H. Yun, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3729.
- [15] V. Derstroff, W. Tremel, *Chem. Commun.* (1998) 913.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXL97 and SHELXS97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [17] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1233.
- [18] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 527.
- [19] W. Bensch, P. Dürichen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1963.
- [20] W. Bensch, P. Dürichen, *Inorg. Chim. Acta* 261 (1997) 103.
- [21] H.F. Franzen, W. Hönle, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 13.
- [22] H.G. von Schnering, W. Beckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347 (1966) 231.
- [23] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 32 (1976) 751.
- [24] M.Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 445 (1978) 184.
- [25] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallogr., Sect. B* 33 (1977) 1492.
- [26] E. Gaudin, L. Fischer, F. Boucher, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr., Sect. B* 53 (1997) 67.

5.4.3 $K_2Nb_2P_2S_{11}$ oder KNb_2PS_{10} ?

Einfluss der Edukte auf die Produktbildung

Das Problem der Synthesen mit Alkalipolychalkogenid-, als auch Alkalipolythiophosphatschmelzen besteht darin, dass es sich um eine Art "Black Box"-Chemie handelt, bei der die Reaktionsabläufe zwischen den eingesetzten Edukten weitgehend unbekannt sind. Daher ist eine gezielte Synthese kaum durchführbar und die Darstellung neuartiger Verbindungen meist nur auf empirischem Wege möglich. Eine Aufklärung der Reaktionsprozesse ist aufgrund der hohen Temperaturen und der oxidierenden Eigenschaften der Schmelzen analytisch nur schwer durchführbar. Die Untersuchungen beschränken sich daher häufig auf systematische Variation der Syntheseparameter und deren Auswirkung auf die Produkte. Bei der Produktbildung spielt neben der Schmelzzusammensetzung und der Reaktionstemperatur sicherlich auch die Art der eingesetzten Edukte eine wichtige Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit sollte neben der reinen Darstellung von neuen Verbindungen auch der Einfluss von bestimmten Edukten auf die Produktbildung untersucht werden. Im vorliegenden Beispiel geht es um die Verwendung von Alkalipolythiophosphatschmelzen, bei denen Phosphorsesquisulfid (P_4S_3) anstatt von Phosphorpentasulfid (P_2S_5) eingesetzt wurde. Alle in der Literatur bisher beschriebenen quaternären Verbindungen mit Metallen der Gruppen 4 und 5, die durch Verwendung von Alkalipolythiophosphatschmelzen dargestellt wurden, beschränken sich auf die Verwendung von P_2S_5 als Phosphorquelle.

Wie bereits beschrieben, konnte die Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$ durch Reaktion von K_2S_3 , Niobpulver, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 2:1:2:6 bei 500°C dargestellt werden (**Reaktion A**). Um Informationen über Reaktionsprozesse in der Schmelze zu erhalten, wurden DSC-Messungen durchgeführt (Abb. 5.4.9). In der 1. Aufheizkurve lassen sich zwei starke exotherme Ereignisse bei 154.7 und 190.7°C , zwei sehr schwache exotherme bei 251.5 und 272.8°C , sowie zwei endotherme Ereignisse bei 300.3 und 454.3°C beobachten. In der 1. Abkühlkurve tritt ein starkes exothermes Signal bei 450.5 und ein schwaches bei 207.4°C auf. In der 2. Aufheizkurve wird nur ein endothermes Signal bei

472°C und ein exothermes bei 451.3°C beobachtet. Diese Ereignisse stimmen gut mit dem thermischen Verhalten der Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$ überein.

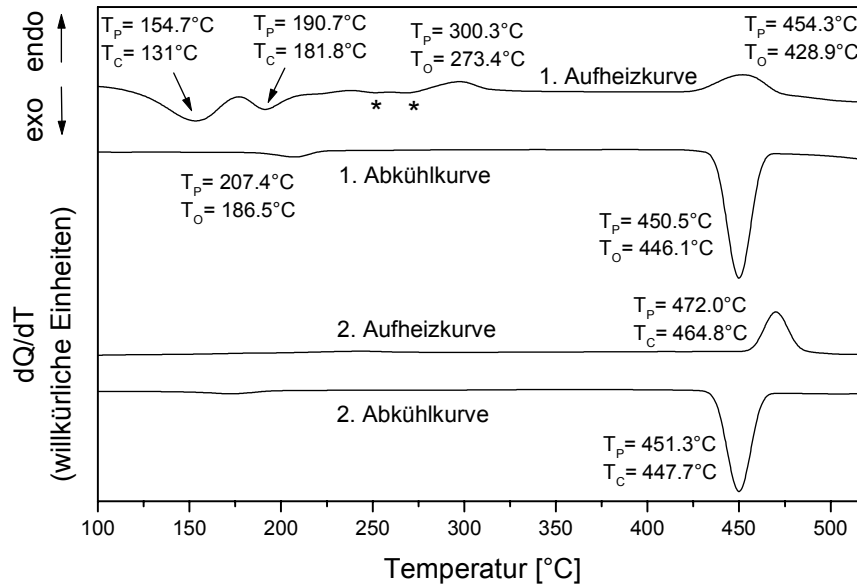


Abb. 5.4.9: DSC-Kurven der **Reaktion A** mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_P = Peak-Temperatur; T_O = Onset-Temperatur). Die Sterne markieren die beiden sehr schwachen exothermen Ereignisse bei 251.5 und 272.8°C.

Um die thermischen Ereignisse im unteren Temperaturbereich besser zuordnen zu können, wurde eine DSC-Untersuchung einer $K_2S_3/P_4S_3/S$ -Mischung im Verhältnis 1:1:3 durchgeführt (Abb. 5.4.10). Die 1. Aufheizkurve zeigt ebenfalls zwei exotherme Ereignisse im unteren Temperaturbereich bei 142.4 und 207°C. Die thermischen Effekte können somit der Reaktion von K_2S_3 mit P_4S_3 und Schwefel unter Bildung einer Alkalipolythiophosphatschmelze zugeordnet werden. Die Temperaturunterschiede im Vergleich zu **Reaktion A** können eventuell mit der Ungenauigkeit bei der Einwaage, der Körnigkeit und dem Kontakt der Edukte erklärt werden. Die Zuordnung der Signale lässt aber einige Fragen offen. Wenn es sich bei den beiden exothermen Signalen im unteren Temperaturbereich in Abbildung 5.4.9 um die Bildung der Alkalipolythiophosphatschmelze handelt, dann stellt sich die Frage, bei welcher Temperatur die Oxidation des Niobs durch die Schmelze stattfindet. In der 1. Aufheizkurve der **Reaktion A** werden noch zwei sehr schwache exotherme Signale bei 251.5 und 272.8°C beobachtet. Ob diese thermischen Ereignisse

der Bildung der Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$ zugeordnet werden können, ist fraglich. Der Schmelzpunkt des verwendeten P_4S_3 wurde zu 171.2°C bestimmt, so dass der endotherme Peak bei 300.3°C nicht zugeordnet werden kann.

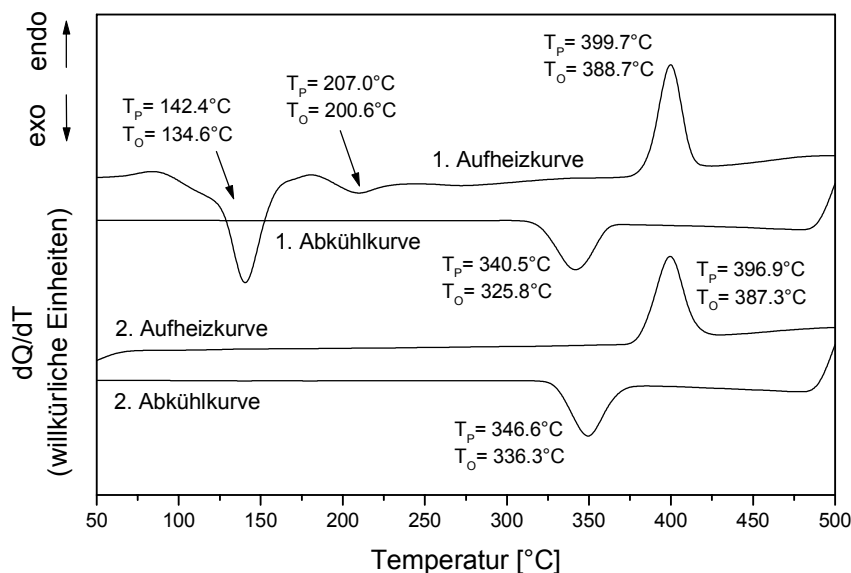


Abb. 5.4.10: DSC-Kurven eines Gemisches aus K_2S_3 , P_4S_3 und S im molaren Verhältnis 1:1:3 mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_P = Peak-Temperatur; T_O = Onset-Temperatur).

Mit den DSC-Untersuchungen alleine ist eine genaue Aussage über die ablaufenden Reaktionsprozesse nicht möglich. Klar ist lediglich, dass es zur vollständigen Umsetzung der Edukte und zur Bildung des Zielproduktes kommt. Das Pulverdiffraktogramm des Produktes nach der DSC-Untersuchung zeigt eindeutig, dass es sich bei dem Produkt um die Verbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$ handelt.

Eine Beobachtung, die während dieser Arbeit gemacht wurde, ist, dass bei Durchführung der Reaktion mit P_2S_5 bei identischen Reaktionsbedingungen die Verbindung KNb_2PS_{10} entsteht (**Reaktion B**). Diese fällt ebenfalls in Form von roten Nadeln an. Die DSC-Kurven der Reaktion sind in Abbildung 5.4.11 dargestellt. Die 1. Aufheizkurve zeigt im unteren Temperaturbereich zwei schwache endotherme Signale bei 111.3°C und 153.5°C , sowie ein intensives exothermes Signal bei 202.3°C . Weiterhin wird ein endothermes Signal bei 400.7°C beobachtet. Die 1. Abkühlkurve weist nur noch ein exothermes Signal

bei 360.7°C auf. Das schwache endotherme Signal bei etwa 111°C wird vermutlich durch das Schmelzen von Schwefel verursacht. Der Schmelzpunkt des verwendeten P_2S_5 wurde zu 287.5°C bestimmt, so dass das Signal bei 153.5°C ohne weitere Untersuchungen nicht erklärt werden kann. Wenn es sich bei dem intensiven exothermen Ereignis im unteren Temperaturbereich um die Bildung der Alkalipolythiophosphatschmelze handelt, dann stellt sich wiederum die Frage, bei welcher Temperatur die Schmelze mit dem Niob reagiert. In der 2. Aufheizkurve wird nur ein endothermes Signal bei 399.3°C und in der 2. Abkühlkurve ein exothermes Signal bei 349.5°C gefunden. In weiteren Aufheiz- und Abkühlkurven werden neben diesen beiden Signalen keine zusätzlichen thermischen Prozesse beobachtet. Anhand des Pulverdiffraktogramms lässt sich die Verbindung KNb_2PS_{10} identifizieren (Abb. 5.4.12), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem endothermen Signal bei ungefähr 400°C um das Schmelzsignal der Verbindung KNb_2PS_{10} handelt. Die DSC-Untersuchung und das Pulverdiffraktogramm zeigen, dass auch bei dieser Reaktion eine vollständige Umsetzung der Edukte stattfindet.

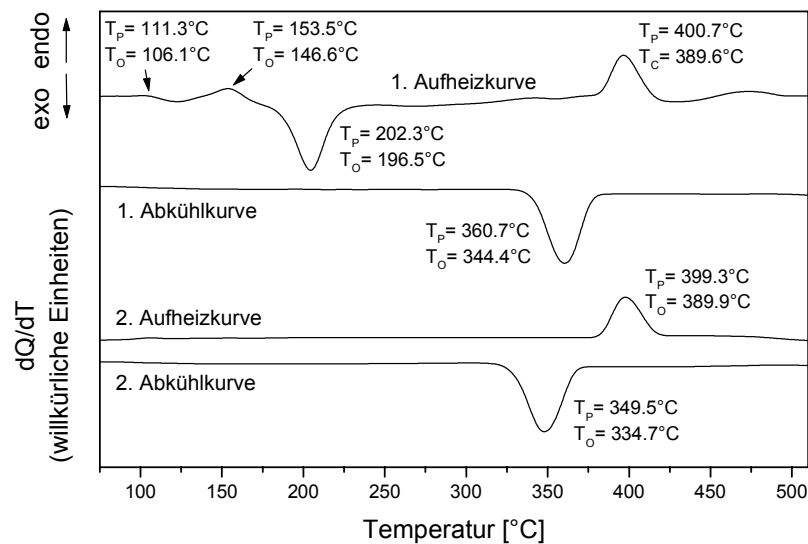


Abb. 5.4.11: DSC-Kurven der **Reaktion B** mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_P = Peak-Temperatur; T_O = Onset-Temperatur).

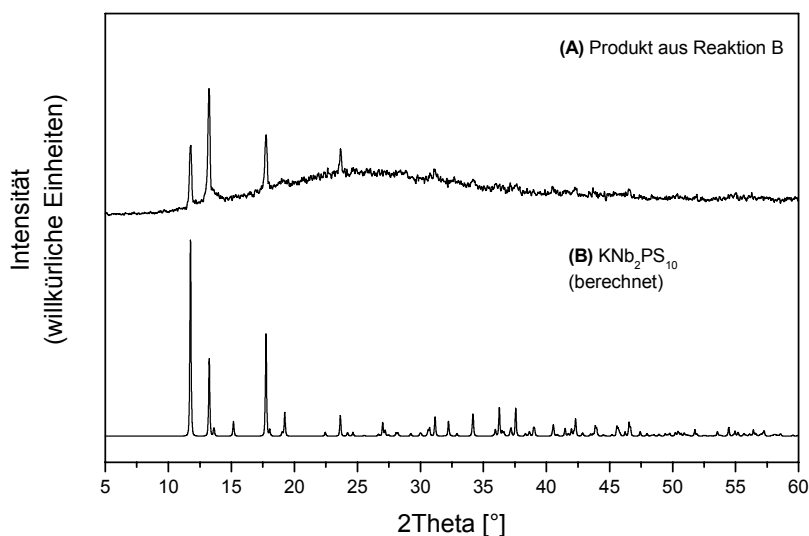


Abb. 5.4.12: Gemessenes Pulverdiffraktogramm vom Produkt aus Reaktion B (A) und das berechnete Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ (B).

Das aufgenommene MIR-Spektrum des Produktes ist in Abbildung 5.4.13 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem MIR-Spektrum von $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$, welche im folgenden Kapitel 5.5 eingehend vorgestellt wird. Die S-S-Schwingung wird bei 550 cm^{-1} beobachtet. Des weiteren ist in Abbildung 5.4.13 das Raman-Spektrum gezeigt. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an ternären Niobthiophosphaten von Queignec et al. [71] ergeben, dass die Banden bei 564 und 545 cm^{-1} S-S- und bei 630 , 525 und 425 cm^{-1} P-S-Schwingungen zugeordnet werden können. Bei der sehr intensiven Bande bei 331 cm^{-1} handelt es sich um eine Nb-(S₂)₂-Schwingung.

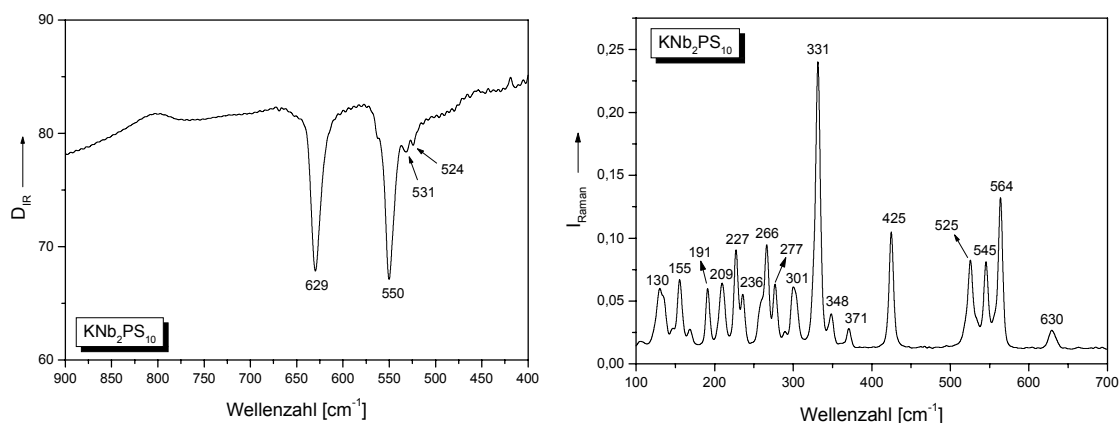


Abb. 5.4.13: MIR-Spektrum (links) und Raman-Spektrum (rechts) von $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$.

Da die **Reaktionen A** und **B** in den angegebenen Verhältnissen unterschiedliche theoretische Schmelzzusammensetzungen aufweisen (Reaktion A: " $\text{K}_4\text{P}_8\text{S}_{18}$ "; Reaktion B: " $\text{K}_4\text{P}_4\text{S}_{22}$ "), wurde ein weiterer Versuch mit P_4S_3 unter Beibehaltung der Schmelzzusammensetzung von **Reaktion B** unternommen. Damit sollte die Vermutung überprüft werden, ob sich P_4S_3 während der Aufheizphase mit dem überschüssigen Schwefel bereits zum P_2S_5 umsetzt.

Eine Mischung aus K_2S_3 , Niobpulver, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 2:1:1:13 wurde mit Hilfe der DSC untersucht (**Reaktion C**; Schmelzzusammensetzung: " $\text{K}_4\text{P}_4\text{S}_{22}$ "). In Abbildung 5.4.14 sind die ersten beiden Aufheiz- und Abkühlkurven dargestellt. In der ersten Aufheizkurve lassen sich zwei exotherme Signale bei 146.6 und 188.5°C, sowie ein endothermes Signal bei 389.3°C beobachten. Die 1. Abkühlkurve zeigt nur noch ein exothermes Signal bei 347.6°C. Alle weiteren Aufheiz- und Abkühlkurven weisen lediglich ein endothermes Signal bei etwa 391°C und ein exothermes Signal bei etwa 342°C auf. Bei der **Reaktion C** werden im unteren Temperaturbereich ähnliche thermische Ereignisse wie bei der **Reaktion A** beobachtet. Die endo- und exothermen Signale im zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus deuten allerdings mit 391.5 bzw. 342°C eher auf die Bildung der Verbindung $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ hin, welche bei **Reaktion B** entsteht.

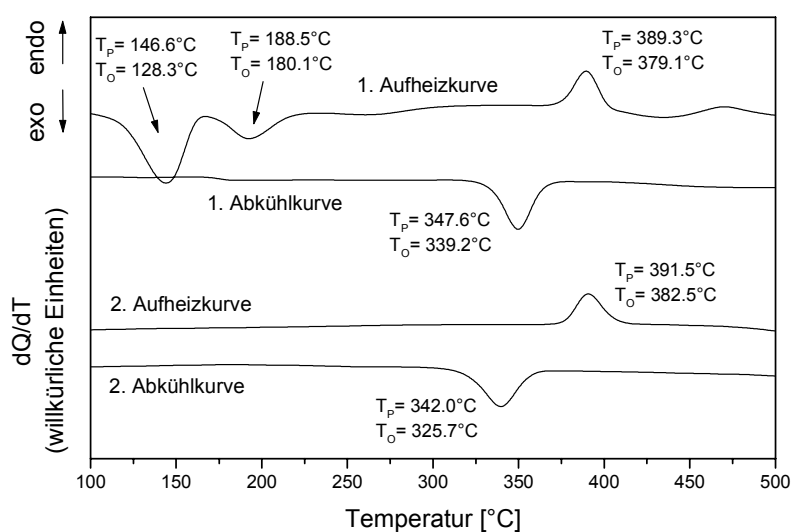


Abb. 5.4.14: DSC-Kurven der **Reaktion C** mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_P = Peak-Temperatur; T_O = Onset-Temperatur).

Erstaunlicherweise bestand das Produkt der **Reaktion C** nicht aus roten Nadeln, sondern aus schwarzen Mikrokristallen (Abb. 5.4.15). Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine ungefähre Zusammensetzung der Elemente K/Nb/P/S im Verhältnis 1:2:2:12.

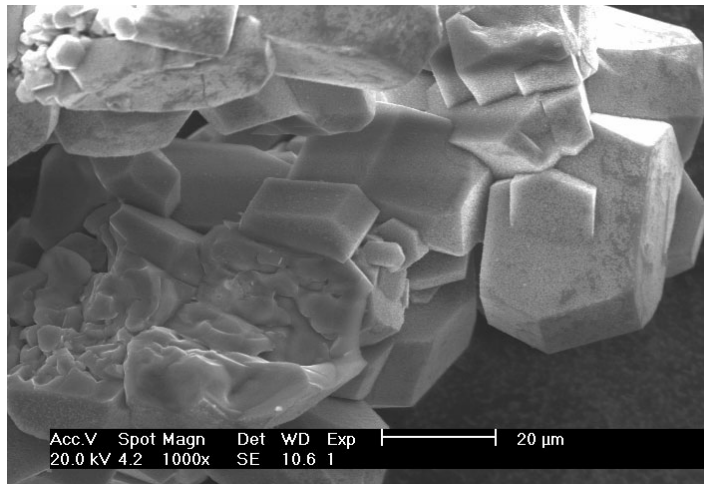


Abb. 5.4.15: SEM-Bild der schwarzen Mikrokristalle aus **Reaktion C**.

Dies deutet auf die Verbindung $\text{KNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ hin, die damit zu der in Kapitel 6.1 beschriebenen Inklusionsverbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ isotyp wäre. Da der Einbau der Alkalimetalle in die dreidimensionale Netzwerkstruktur nur einen sehr geringen Einfluss auf die Zellparameter zur Folge hat, sollten die Pulverdiffraktogramme dieser beiden Verbindungen nahezu identisch sein. Der Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ ergibt eindeutig, dass es sich bei der Verbindung um $\text{KNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ handelt (Abb. 5.4.16). Das erhaltene Produkt der **Reaktion C** ist nicht phasenrein. Im Pulverdiffraktogramm werden zwei zusätzliche intensive Reflexe bei ungefähr 38° und 55° 2θ beobachtet, die elementarem Niob zugeordnet werden können.

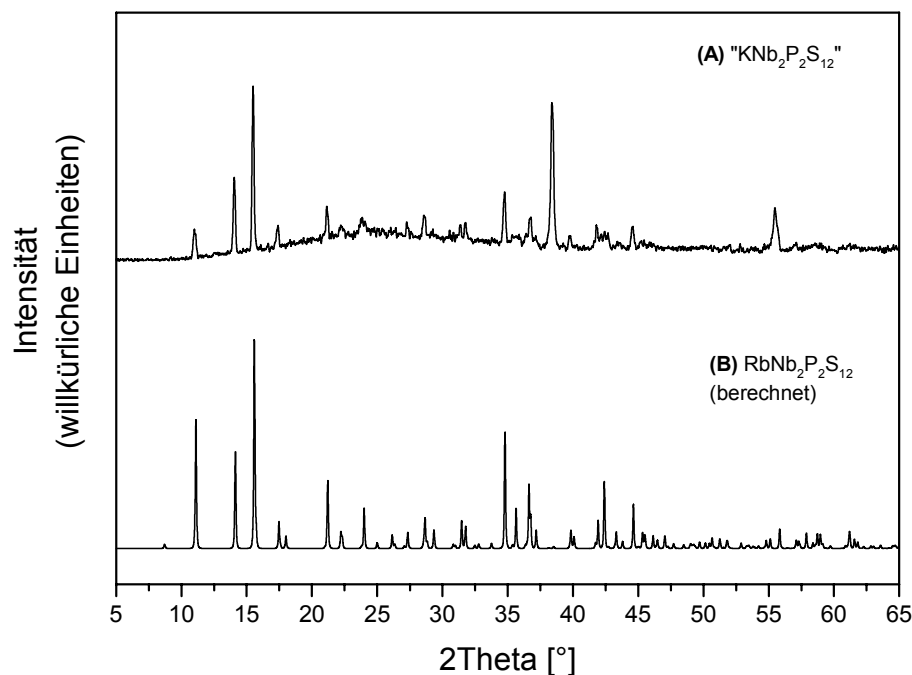


Abb. 5.4.16: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{KNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (A) und das berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (B).

Auch das MIR-Spektrum ist nahezu identisch mit dem MIR-Spektrum der Verbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ aus Kapitel 6.1.1 (Vergleich Abb. 5.4.17 und 6.1.4). Es werden zwei intensive Banden bei 590 und 565 cm^{-1} beobachtet.

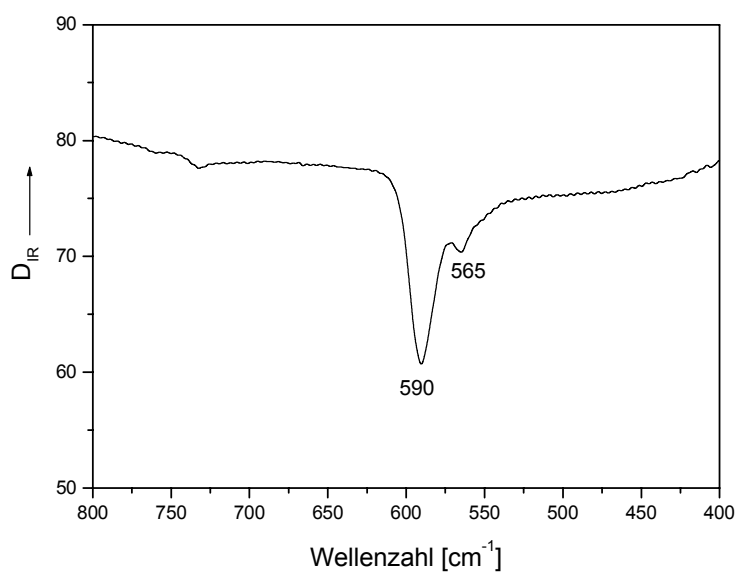


Abb. 5.4.17: MIR-Spektrum der Verbindung $\text{KNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$.

Diese Ergebnisse belegen deutlich, wie schwer es im Bereich der Alkalipolythiophosphatschmelzen ist, eine gezielte Syntheseplanung durchzuführen. Allerdings wird auch deutlich, dass sowohl die Edukte als auch die Schmelzzusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf die Produktbildung haben. Die genauen Reaktionsprozesse in den Schmelzen konnten aber mit Hilfe der DSC-Experimente nicht aufgeklärt werden. Hier müssen ergänzende Untersuchungen nach definierten Abbruchexperimenten eine Aufklärung bringen.

5.5 Synthese und Struktur von $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$

Die quaternäre Verbindung $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$ wurde aus Cs_2S_3 , NbS_2 , P_2S_5 und Schwefel im Verhältnis 2:1:2:6 bei 600°C dargestellt (Tab. 5.5.1). Die Verbindung wird bei dem Temperaturprogramm auch bei einem Verhältnis von 2:1:3:10 gebildet. Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von etwa 60% (bezogen auf Niob) erhalten. Das binäre Niobsulfid NbS_2 wurde durch Reaktion von stöchiometrischen Gemischen der Elemente in einer Quarzampulle nach zweitägigem Tempern bei 800°C erhalten. $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc und ist eng verwandt mit den bereits bekannten Verbindungen $\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ [49], $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ [93] und $\text{RbNb}_2\text{PS}_{10}$ [94]. Da der für die Einkristallstrukturbestimmung ausgewählte Kristall verzwillingt war, wurde eine Zwillingsverfeinerung unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.73(4) : 0.27. Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 5.5.2 aufgeführt. Detaillierte Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 242.

	$\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$
Edukte	$\text{Cs}_2\text{S}_3 + \text{NbS}_2 + \text{P}_2\text{S}_5 + \text{S}$
Verhältnis	2:1:2:6
Temperaturprogramm	4d bei 600°C , mit $5^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 250°C , in 10h auf RT
Einwaage	300 mg
Farbe, Habitus	Rote Nadeln

Tab. 5.5.1: Syntheseparameter für die Verbindung $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$.

Alle 28 Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen. Die Struktur ist aus eindimensionalen ${}^1_{\infty}[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]^-$ -Anionenketten, die sich entlang [001] erstrecken, und ladungskompensierenden Cäsiumkationen aufgebaut. Die Cäsiumkationen liegen dabei zwischen den Anionenketten (Abb. 5.5.1 und

5.5.2). Die elektronische Situation lässt sich mit der Formel $[\text{Cs}^+][\text{Nb}^{4+}]_2[\text{PS}_4^{3-}][\text{S}_2^{2-}]_3$ beschreiben.

CsNb₂PS₁₀	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Pc (Nr. 7)
a [Å]	14.101(3)
b [Å]	7.561(3)
c [Å]	13.015(3)
β [°]	95.85(3)
V [Å³]	1380.6(5)
Z	4
R_{int}	0.0715
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0699
wR2 (alle Reflexe)	0.2297
GOOF	1.059

Tab. 5.5.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse für CsNb₂PS₁₀. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

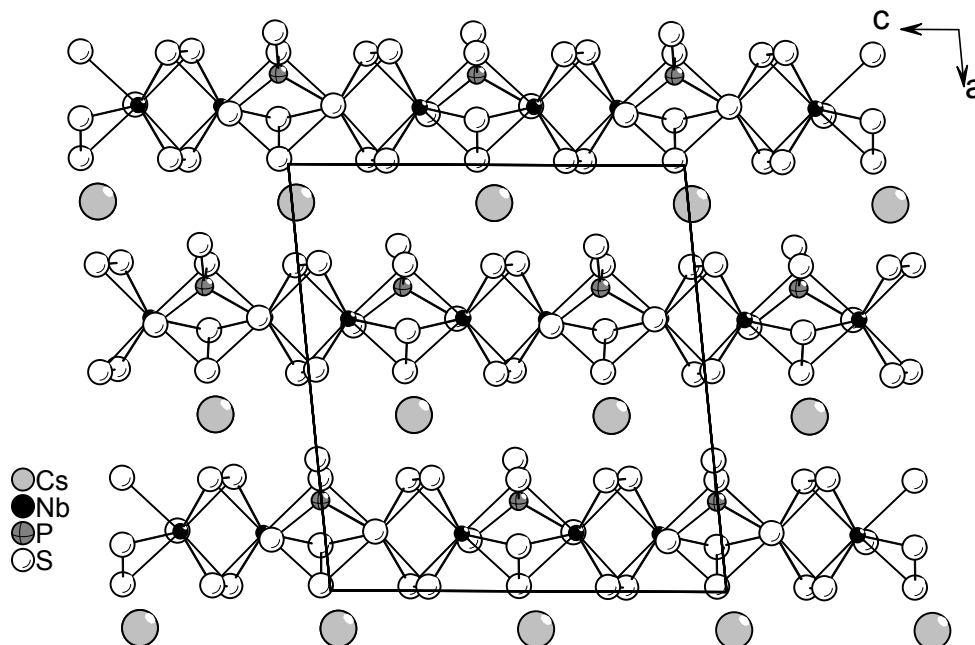


Abb. 5.5.1: Kristallstruktur der Verbindung CsNb₂PS₁₀ mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

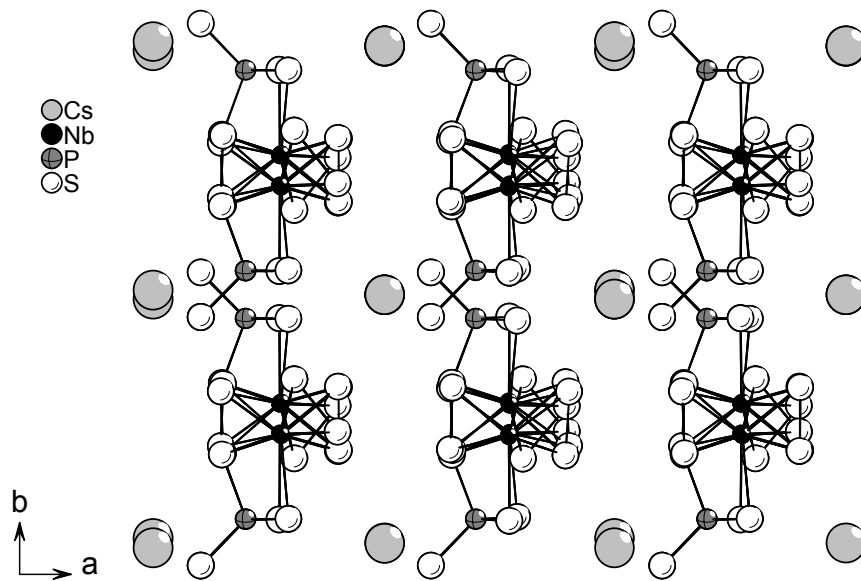


Abb. 5.5.2: Kristallstruktur der Verbindungen $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

Die dominierenden Fragmente der eindimensionalen Anionenketten sind zweifach-überkappte biprismatische $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten und $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder. Jedes der vier kristallographisch unabhängigen Nb^{4+} -Ionen ist von acht Schwefelatomen in einem zweifach-überkappten trigonalen Prisma umgeben. Zwei Prismen sind über eine gemeinsame rechteckige Fläche zur biprismatischen $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit verknüpft (Abb. 5.5.3). In der $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit befinden sich zwei $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anionen, zwei $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anionen und vier terminale S^{2-} -Anionen. Zwei terminale S^{2-} -Anionen und die beiden $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anionen sind zu Nb-Zentren benachbarter $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Bausteine verbrückt.

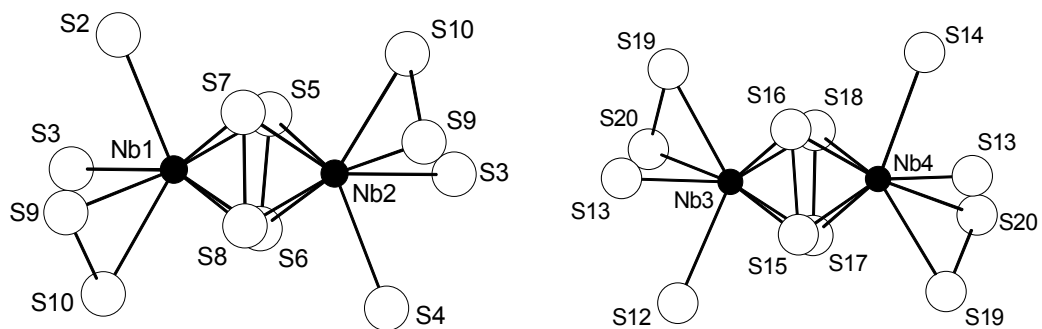


Abb. 5.5.3: Struktur der zwei dimeren $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten in $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$.

Die Nb-S-Abstände liegen zwischen 2.463(5) und 2.670(5) Å (Tab. 5.5.3). Sowohl die S-S-Abstände in den S_2^{2-} -Anionen in den beiden $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten von 2.046(7) Å (S(5)-S(6)), 2.025(8) Å (S(7)-S(8)), 2.043(7) Å (S(15)-S(16)) und 2.034(8) Å (S(17)-S(18)), als auch die S-S-Abstände der endständigen Disulfidgruppen von 2.070(7) Å (S(9)-S(10)) und 2.066(7) Å (S(19)-S(20)) liegen im typischen Bereich von S-S-Einfachbindungen (Abb. 5.5.3; Tab. 5.5.3). Wie in den in Kapitel 5.4 beschriebenen Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ (A = K, Rb) werden auch in dieser Verbindung entlang der Ketten alternierende lange und kurze Nb-Nb-Abstände beobachtet. Die kurzen Abstände werden in den $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten gefunden und sind mit 2.894(2) Å typisch für Nb(IV)-Nb(IV)-Einfachbindungen. Die langen Nb-Nb-Abstände treten in den $[Nb_2(S_2)(PS_4)]$ -Fragmenten auf und betragen 3.775(3) bzw. 3.774(3) Å (Abb. 5.5.4). Die $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten sind über die endständigen Disulfidgruppen zu linearen $[Nb_2S_9]$ -Ketten verbunden. Des Weiteren werden die biprismatischen Einheiten über die Schwefelatome S(3) bzw. S(13) verknüpft, die Teil von verbrückenden, tridentaten $[PS_4]$ -Tetraedern sind.

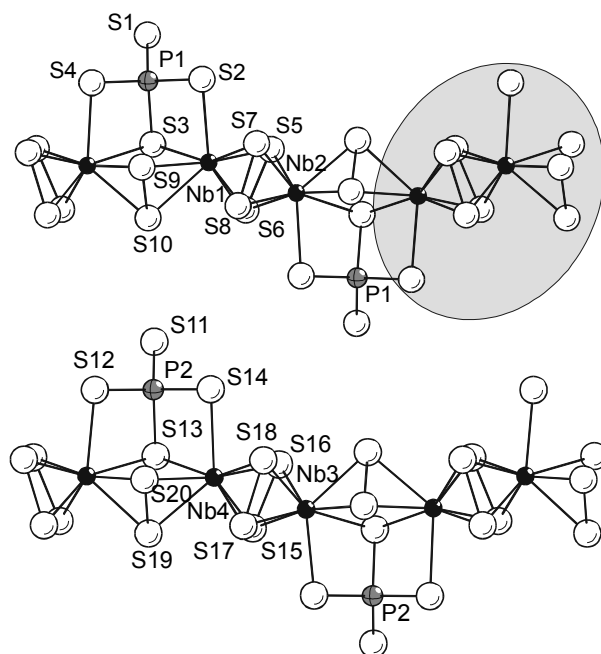


Abb. 5.5.4: Verknüpfung der $[Nb(1,2)S_{12}]$ -Einheiten über $P(1)S_4$ -Tetraeder (oben) bzw. der $[Nb(3,4)S_{12}]$ -Einheiten über $P(2)S_4$ -Tetraeder (unten) und Disulfideinheiten. Ein $[Nb_2S_9]$ -Fragment ist hellgrau unterlegt.

Bindungsabstände [Å]			
Nb(1) – S(2)	2.591(5)	Nb(3) – S(12)	2.570(5)
Nb(1) – S(3)	2.656(5)	Nb(3) – S(13)	2.648(5)
Nb(1) – S(5)	2.546(5)	Nb(3) – S(15)	2.553(5)
Nb(1) – S(6)	2.463(5)	Nb(3) – S(16)	2.473(5)
Nb(1) – S(7)	2.477(5)	Nb(3) – S(17)	2.469(5)
Nb(1) – S(8)	2.529(5)	Nb(3) – S(18)	2.528(6)
Nb(1) – S(9)	2.597(5)	Nb(3) – S(19)	2.563(5)
Nb(1) – S(10)	2.560(5)	Nb(3) – S(20)	2.560(5)
Nb(2) – S(3)	2.650(5)	Nb(4) – S(13)	2.670(5)
Nb(2) – S(4)	2.580(6)	Nb(4) – S(14)	2.605(5)
Nb(2) – S(5)	2.473(5)	Nb(4) – S(15)	2.488(5)
Nb(2) – S(6)	2.531(5)	Nb(4) – S(16)	2.528(6)
Nb(2) – S(7)	2.521(5)	Nb(4) – S(17)	2.515(5)
Nb(2) – S(8)	2.473(6)	Nb(4) – S(18)	2.483(5)
Nb(2) – S(9)	2.553(5)	Nb(4) – S(19)	2.561(5)
Nb(2) – S(10)	2.563(5)	Nb(4) – S(20)	2.574(5)
Nb(1) – Nb(2)	2.894(2)	Nb(3) – Nb(4)	2.894(2)
S(5) – S(6)	2.046(7)	S(15) – S(16)	2.043(7)
S(7) – S(8)	2.025(8)	S(17) – S(18)	2.034(8)
S(9) – S(10)	2.070(7)	S(19) – S(20)	2.066(7)
P(1) – S(1)	1.970(7)	P(2) – S(11)	1.966(7)
P(1) – S(2)	2.067(7)	P(2) – S(12)	2.062(7)
P(1) – S(3)	2.089(6)	P(2) – S(13)	2.093(6)
P(1) – S(4)	2.048(7)	P(2) – S(14)	2.069(7)

Tab. 5.5.3: Ausgewählte Bindungsabstände in CsNb₂PS₁₀. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die durchschnittlichen P-S-Bindungsabstände betragen 2.044 Å für [P(1)S₄] und 2.048 Å für [P(2)S₄]. Die kürzesten P-S-Abstände werden zu den terminalen Schwefelatomen S(1) und S(11) gefunden, was auf den partiellen Doppelbindungscharakter zu den terminalen Schwefelatomen deutet. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei binären Phosphorsulfiden mit terminalen Schwefelatomen gemacht [104, 105]. Die Nb-S-, P-S- und S-S-Abstände sind in

guter Übereinstimmung mit den Daten von $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ [93] und $\text{RbNb}_2\text{PS}_{10}$ [94]. Beide $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder sind verzerrt, was durch die S-P-S-Winkel deutlich wird. Die S-P-S-Winkel liegen zwischen $99.7(3)$ und $115.7(3)^\circ$ im $[\text{P}(1)\text{S}_4]$ - und zwischen $100.1(3)$ und $115.9(3)^\circ$ im $[\text{P}(2)\text{S}_4]$ -Tetraeder (Tab. 5.5.4).

Bindungswinkel [°]	
S(1)-P(1)-S(2)	112.9(3)
S(1)-P(1)-S(3)	115.7(3)
S(1)-P(1)-S(4)	112.7(3)
S(2)-P(1)-S(3)	99.7(3)
S(4)-P(1)-S(2)	111.9(3)
S(4)-P(1)-S(3)	102.7(3)
S(11)-P(2)-S(12)	113.2(3)
S(11)-P(2)-S(13)	115.9(3)
S(11)-P(2)-S(14)	112.9(3)
S(12)-P(2)-S(13)	102.0(3)
S(12)-P(2)-S(14)	111.6(3)
S(14)-P(2)-S(13)	100.1(3)

Tab. 5.5.4: Ausgewählte Bindungswinkel in $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die zwei unabhängigen Cäsiumkationen sind jeweils von zehn Schwefelatomen umgeben. Da die Cs-S-Abstände oberhalb von etwa 4.15 \AA eine Lücke aufweisen, wurde dieser Wert als Obergrenze für die Berechnung mittlerer Abstände gewählt. Die mittleren Cs-S-Abstände betragen 3.738 \AA für Cs(1) und 3.701 \AA für Cs(2). Diese Werte sind gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien von Cs^+ und S^{2-} [$r(\text{Cs}^+) = 1.81 \text{ \AA}$ (KZ = 10), $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$] [100].

5.5.1 Optische Eigenschaften von $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$

Das MIR-Spektrum der Verbindung $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$ zeigt zwei intensive Banden bei 629 und 550 cm^{-1} , sowie zwei schwächere Banden bei 529 und 520 cm^{-1} (Abb. 5.5.5). Die intensive Absorption bei 550 cm^{-1} kann einer S-S-Schwingung zugeordnet werden [103]. Die übrigen Banden gehören zu P-S-Schwingungen.

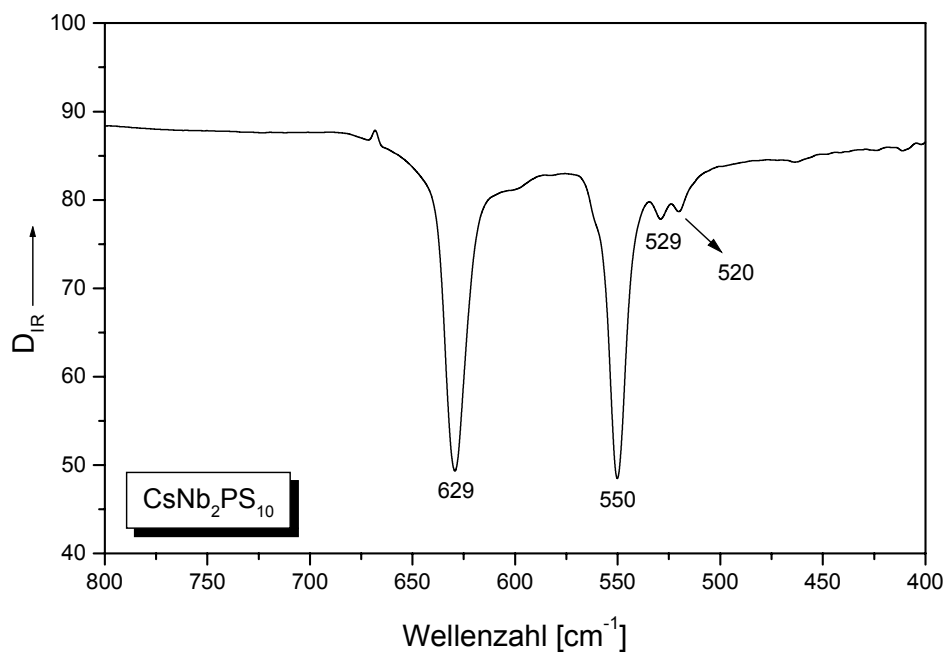


Abb. 5.5.5: MIR-Spektrum von $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$.

5.6 Synthese und Struktur von $A_4Ta_4P_4S_{24}$ (A = K, Rb, Cs)

Die Reaktion von A_2S_3 (A = K, Rb, Cs), Tantalpulver oder TaS_2 , P_2S_5 und Schwefel im Verhältnis 1:1:1:7 führte bei 500°C zur Bildung der Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ (A = K, Rb, Cs). Die Verbindungen wurden sowohl bei Verwendung von elementarem Tantalpulver als auch bei Einsatz von TaS_2 in Ausbeuten von bis zu 80% (bezogen auf Tantal) erhalten. Das binäre Tantalsulfid TaS_2 wurde durch Reaktion von stöchiometrischen Gemischen der Elemente in einer Quarzampulle bei zweitägigem Tempern bei 800°C dargestellt [106]. Werden die Edukte im Verhältnis 1:2:1:4 eingesetzt, können die Verbindungen ebenfalls in hohen Ausbeuten dargestellt werden. In Tabelle 5.6.1 sind die Syntheseparameter für die Darstellungen angegeben. Die Produkte waren durch elementaren Schwefel und durch eine schwarze Substanz, die nicht näher charakterisiert werden konnte, verunreinigt.

	$K_4Ta_4P_4S_{24}$	$Rb_4Ta_4P_4S_{24}$	$Cs_4Ta_4P_4S_{24}$
Edukte	$K_2S_3 + Ta + P_2S_5 + S$	$Rb_2S_3 + TaS_2 + P_2S_5 + S$	$Cs_2S_3 + Ta + P_2S_5 + S$
Verhältnis	1:1:1:7		
Temperaturprogramm	4d bei 500°C, 2°C/h auf 250°C, in 10h auf RT	6d bei 500°C, in 140h auf RT	6d bei 500°C, in 140h auf RT
Einwaage	250 mg		
Farbe, Habitus	Orange Blöcke	Orange Blöcke	Orange Blöcke

Tab. 5.6.1: Syntheseparameter für die Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ (A = K, Rb, Cs).

In den Strukturen gibt es 36 unabhängige Atome, die sich alle auf allgemeinen Lagen befinden. Die Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ (A = K, Rb, Cs) sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 5.6.2). Da die Synthesen und Strukturen der Verbindungen $Rb_4Ta_4P_4S_{24}$ und $Cs_4Ta_4P_4S_{24}$ bereits publiziert bzw. zur Publikation angenommen wurden, erfolgt die nachfolgende Strukturbeschreibung nur für die Kaliumverbindung. Nähere Informationen zu den beiden anderen Verbindungen finden sich in der Publikation auf Seite 122

(Rb₄Ta₄P₄S₂₄) und in Kapitel 5.7 auf Seite 131 für Cs₄Ta₄P₄S₂₄. Ausführliche Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 248 für K₄Ta₄P₄S₂₄, auf Seite 254 für Rb₄Ta₄P₄S₂₄ und auf Seite 260 für Cs₄Ta₄P₄S₂₄.

	K ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	Rb ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	Cs ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)		
a [Å]	13.619(3)	13.849(3)	14.298(3)
b [Å]	17.731(4)	17.647(4)	17.730(4)
c [Å]	15.808(3)	15.900(3)	16.058(3)
β [°]	108.36(3)	106.81(3)	106.19(3)
V [Å³]	3623.0(13)	3720.1(13)	3909.2(14)
Z	4		
R_{int}	0.0537	0.0948	0.0582
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0265	0.0511	0.0352
wR2 (alle Reflexe)	0.0552	0.1442	0.0891
GOOF	0.968	1.056	1.014

Tab. 5.6.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse der Verbindungen A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs) bestehen aus ∞^2 [Ta₄P₄S₂₄]⁴⁻-Anionenschichten, die durch Verknüpfung von dimeren [Ta₂S₁₁]-Einheiten und [PS₄]-Tetraedern gebildet werden. Die Alkalimetallkationen liegen zwischen den Schichten (Abb. 5.6.1). Die Verbindungen lassen sich mit der Konstitutionsformel [A⁺]₄[Ta⁵⁺]₄[PS₄³⁻]₄[S₂²⁻]₂[S²⁻]₄ beschreiben.

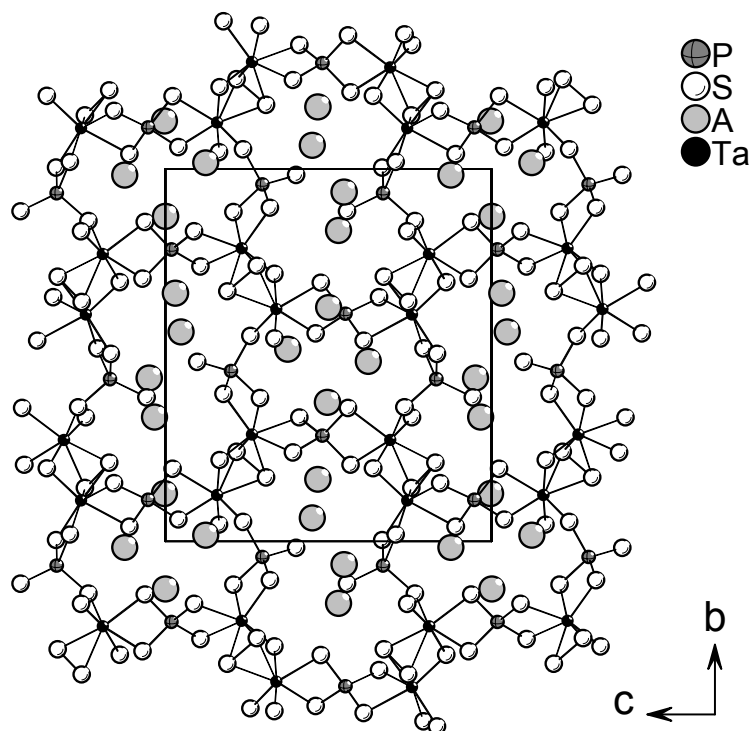


Abb. 5.6.1: Kristallstruktur der Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Jedes der vier kristallographisch unabhängigen Ta^{5+} -Ionen ist von sieben Schwefelatomen in Form einer pentagonalen Bipyramide umgeben. Die Auslenkung der vier Ta-Zentren aus den pentagonalen Ebenen in $K_4Ta_4P_4S_{24}$ beträgt: 0.294 Å für Ta(1) (Ebene aus S(1)-S(7)-S(12)-S(14)-S(17)), -0.321 Å für Ta(2) (Ebene aus S(1)-S(2)-S(10)-S(12)-S(13)), 0.370 Å für Ta(3) (Ebene aus S(4)-S(6)-S(9)-S(11)-S(16)) und 0.235 Å für Ta(4) (Ebene aus S(3)-S(6)-S(9)-S(20)-S(21)). Der Winkel zwischen den Ebenen um Ta(1) und Ta(2) beträgt 82.9° , der zwischen den Ebenen um Ta(3) und Ta(4) 92.4° . Jedes Ta-Atom ist von einem $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anion, einem $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Ion und vier terminalen S^{2-} -Anionen umgeben. Zwei $[TaS_7]$ -Polyeder sind über eine gemeinsame Dreiecksfläche zu den dimeren $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten verknüpft. Die $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten lassen sich daher als $[Ta_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2)(S)_8]^{4-}$ -Anion beschreiben (Abb. 5.6.2, links).

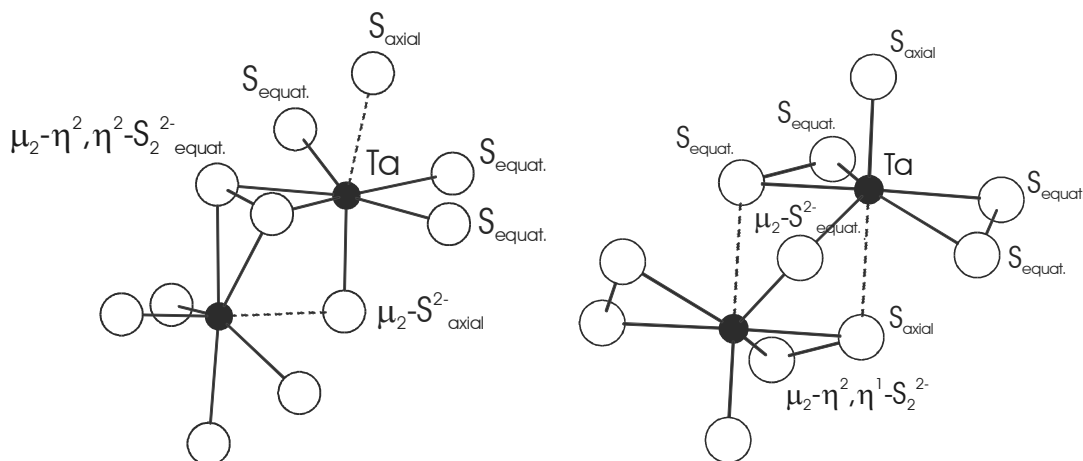


Abb. 5.6.2: Struktur des $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ -Anions in $\text{K}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (links) und in $\text{A}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ (A = Alkalimetall, TI) (rechts). Die gestrichelten Linien stellen die längsten Ta-S-Bindungen dar.

Die Ta-S-Abstände in den zwei unterschiedlichen $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten liegen zwischen 2.179(2) und 2.758(2) Å (mittlerer Ta-S-Abstand: 2.513 Å). Jedes der Tantalatome hat eine kurze Bindung zu einem Schwefelatom (S(19), S(8), S(22) und S(5)) von etwa 2.2 Å. Die längsten Ta-S-Bindungen werden in *trans*-Position zu den kurzen Abständen gefunden (Abb. 5.6.3; Tab. 5.6.3). Ähnliche Verhältnisse werden auch in den ternären Verbindungen $\text{A}_4\text{M}_2\text{S}_{11}$ (A = K, Rb, Cs, TI; M = Nb, Ta) [107-111] beobachtet, in denen das komplexe Anion $[\text{M}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ vorliegt. Die Metallzentren in den ternären Verbindungen zeigen allerdings eine völlig andere Koordination. Jedes Metallatom ist von einem μ_2 - η^2, η^1 - S_2^{2-} -Anion, einem η^2 - S_2^{2-} -Anion, einem μ_2 - S^{2-} -Anion und zwei terminalen S^{2-} -Anionen umgeben. Damit lässt sich das Anion als $[\text{M}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-S}_2)_2(\eta^2\text{-S}_2)_2(\text{S})_2]^{4-}$ beschreiben (Abb. 5.6.2, rechts).

Die S-S-Bindungsabstände in den S_2^{2-} -Anionen liegen mit 2.050(2) (S(1)-S(12)) und 2.058(2) Å (S(6)-S(9)) im typischen Bereich einer S-S-Einfachbindung (Abb. 5.6.3; Tab. 5.6.3). Die Ta-Ta-Abstände in den dimeren $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten sind mit 3.4725(6) (Ta(1)-Ta(2)) und 3.4417(6) Å (Ta(3)-Ta(4)) zu lang für Ta(V)-Ta(V)-Wechselwirkungen.

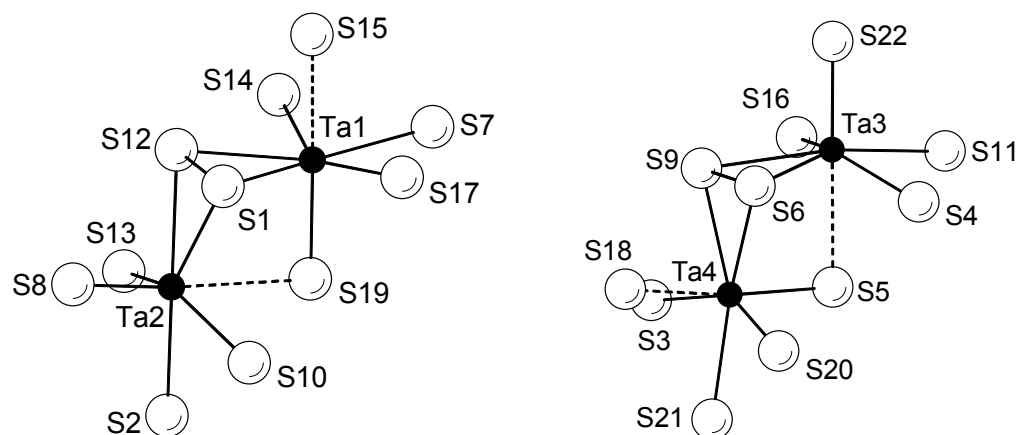


Abb. 5.6.3: Struktur der zwei dimeren $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten. Die langen Ta-S-Abstände sind gestrichelt dargestellt.

Bindungsabstände [Å]			
Ta(1) - S(1)	2.556(3)	Ta(2) - S(1)	2.492(2)
Ta(1) - S(7)	2.505(3)	Ta(2) - S(2)	2.541(3)
Ta(1) - S(12)	2.514(3)	Ta(2) - S(8)	2.184(3)
Ta(1) - S(14)	2.487(3)	Ta(2) - S(10)	2.572(2)
Ta(1) - S(15)	2.664(3)	Ta(2) - S(12)	2.545(2)
Ta(1) - S(17)	2.597(3)	Ta(2) - S(13)	2.532(2)
Ta(1) - S(19)	2.261(3)	Ta(2) - S(19)	2.758(3)
Ta(3) - S(4)	2.550(2)	Ta(4) - S(3)	2.488(2)
Ta(3) - S(5)	2.679(2)	Ta(4) - S(5)	2.248(3)
Ta(3) - S(6)	2.497(3)	Ta(4) - S(6)	2.589(2)
Ta(3) - S(9)	2.551(2)	Ta(4) - S(9)	2.531(3)
Ta(3) - S(11)	2.574(3)	Ta(4) - S(18)	2.667(3)
Ta(3) - S(16)	2.537(3)	Ta(4) - S(20)	2.577(3)
Ta(3) - S(22)	2.179(3)	Ta(4) - S(21)	2.463(3)
S(1) - S(12)	2.050(3)		
S(6) - S(9)	2.058(3)		

Tab. 5.6.3: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindung $\text{K}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Ein interessantes Strukturmerkmal stellt die Verknüpfung der $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten durch die $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder dar. Jede $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit ist über eine gemeinsame Ecke und Kante mit zwei tridentaten $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern unter Ausbildung von $[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{16}]$ -Baueinheiten verknüpft. Die tridentaten $[\text{P}(1)\text{S}_4]$ -Tetraeder verbinden dabei die $[\text{Ta}(3,4)\text{S}_{11}]$ -Einheiten, während die $[\text{P}(2)\text{S}_4]$ -Tetraeder die $[\text{Ta}(1,2)\text{S}_{11}]$ -Einheiten verknüpfen (Abb. 5.6.4 und 5.6.5).

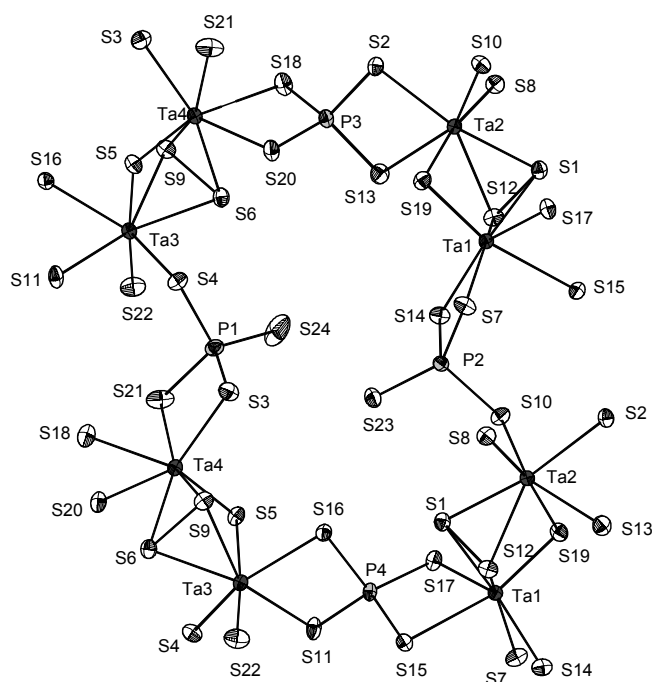


Abb. 5.6.4: Verknüpfung der $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten über $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder. Die Ellipsoide sind auf dem 50%igen Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt.

Benachbarte $[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{16}]$ -Fragmente sind weiterhin über eine gemeinsame Ecke und Kante zu zwei individuellen Ketten entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft. Entlang der Ketten wechseln die $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten ihre Orientierung. Die terminalen Schwefelatome der $[\text{P}(2)\text{S}_4]$ -Tetraeder zeigen entlang der b -Achse eine links-rechts-links-Orientierung, während sie in den $[\text{P}(1)\text{S}_4]$ -Tetraedern eine rechts-links-rechts-Orientierung aufweisen (Abb. 5.6.5).

Die individuellen Ketten werden durch tetradentat agierende $[\text{P}(3)\text{S}_4]$ - und $[\text{P}(4)\text{S}_4]$ -Tetraeder zum ${}_{\infty}^2[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ -Schichtanion in der (001) -Ebene

verknüpft. Die tetradentaten $[P(3)S_4]$ -Tetraeder verknüpfen über gemeinsame Kanten die $[Ta(2)S_7]$ - und $[Ta(4)S_7]$ -Polyeder, während die $[P(4)S_4]$ -Tetraeder die $[Ta(1)S_7]$ - und $[Ta(3)S_7]$ -Polyeder verbinden.

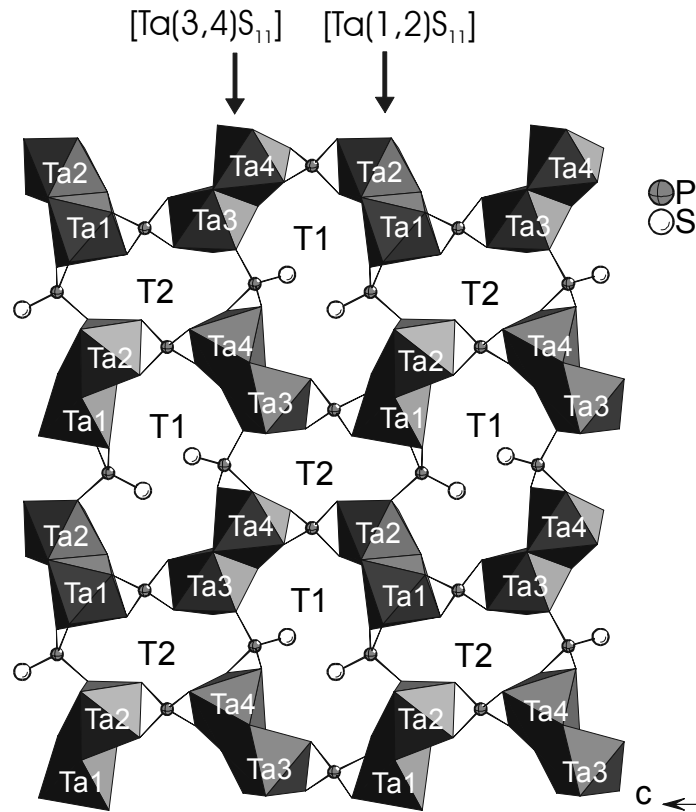


Abb. 5.6.5: Verknüpfung der $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten über tridentate $[PS_4]$ -Tetraeder parallel zur kristallographischen b -Achse und die Verknüpfung der individuellen Ketten durch tetradentate $[PS_4]$ -Tetraeder. T1 und T2 markieren die unterschiedlichen Löcher in den Schichten.

Dieses interessante Verknüpfungsschema führt zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Löchern in den Schichten (T1, T2) (Abb. 5.6.5). Die größeren ellipsoidalen Löcher (T1) haben einen Durchmesser von ungefähr $4 \cdot 9.7 \text{ \AA}$, während die kleineren, nahezu rechteckigen Löcher, einen Durchmesser von ungefähr $3.8 \cdot 8.1 \text{ \AA}$ besitzen (gemessen von Koordinate zu Koordinate).

Die P-S-Abstände in den vier $[PS_4]$ -Tetraedern liegen zwischen $1.961(2)$ (P-S_t, t = terminal, mittlerer P-S_t-Abstand: 1.967 \AA) und $2.091(2) \text{ \AA}$ (P-S_{br}, br = verbrückend, mittlerer P-S_{br}-Abstand: 2.057 \AA) (Tab. 5.6.4). Die Tetraeder sind stark verzerrt, was anhand der S-P-S-Winkel zu erkennen ist, die von $96.61(8)$ bis $118.3(2)^\circ$ variieren (Tab. 5.6.5).

Bindungsabstände [Å]			
P(1) - S(3)	2.091(2)	P(2) - S(7)	2.071(3)
P(1) - S(4)	2.066(2)	P(2) - S(10)	2.077(2)
P(1) - S(21)	2.057(2)	P(2) - S(14)	2.079(2)
P(1) - S(24)	1.961(2)	P(2) - S(23)	1.973(2)
P(3) - S(2)	2.047(3)	P(4) - S(11)	2.033(3)
P(3) - S(13)	2.039(2)	P(4) - S(15)	2.041(3)
P(3) - S(18)	2.032(3)	P(4) - S(16)	2.063(2)
P(3) - S(20)	2.049(2)	P(4) - S(17)	2.044(2)

Tab. 5.6.4: Ausgewählte Bindungsabstände in der Verbindung $K_4Ta_4P_4S_{24}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungswinkel [°]			
S(4) – P(1) – S(3)	103.59(9)	S(7) – P(2) – S(10)	112.71(8)
S(21) – P(1) – S(3)	97.09(9)	S(7) – P(2) – S(14)	96.61(8)
S(21) – P(1) – S(4)	110.25(8)	S(10) – P(2) – S(14)	101.94(9)
S(24) – P(1) – S(3)	115.01(9)	S(23) – P(2) – S(7)	115.2(2)
S(24) – P(1) – S(4)	110.9(2)	S(23) – P(2) – S(10)	113.85(9)
S(24) – P(1) – S(21)	118.3(2)	S(23) – P(2) – S(14)	114.54(8)
S(2) – P(3) – S(20)	111.28(9)	S(11) – P(4) – S(15)	114.52(9)
S(13) – P(3) – S(2)	101.25(7)	S(11) – P(4) – S(16)	100.42(7)
S(13) – P(3) – S(20)	111.98(9)	S(11) – P(4) – S(17)	114.43(9)
S(18) – P(3) – S(2)	113.69(9)	S(15) – P(4) – S(16)	112.58(9)
S(18) – P(3) – S(13)	113.03(9)	S(15) – P(4) – S(17)	104.00(7)
S(18) – P(3) – S(20)	105.79(8)	S(17) – P(4) – S(16)	111.20(9)

Tab. 5.6.5: Ausgewählte Bindungswinkel in der Verbindung $K_4Ta_4P_4S_{24}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die vier kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen befinden sich zwischen den Schichten ober- und unterhalb der Löcher. Die Kaliumkationen sind entweder von 9 oder 10 Schwefelatomen koordiniert ("cut off": 4.2 Å). Die durchschnittlichen K-S-Abstände betragen: K(1)-S = 3.473 Å (KZ 10); K(2)-S = 3.649 Å (KZ 10); K(3)-S = 3.653 Å (KZ 10); K(4)-S = 3.464 Å (KZ 9).

Die Schichten in den Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) weisen eine alternierende Stapelabfolge $\cdots ABAB \cdots$ entlang der kristallographischen a -Achse auf (Abb. 5.6.6).

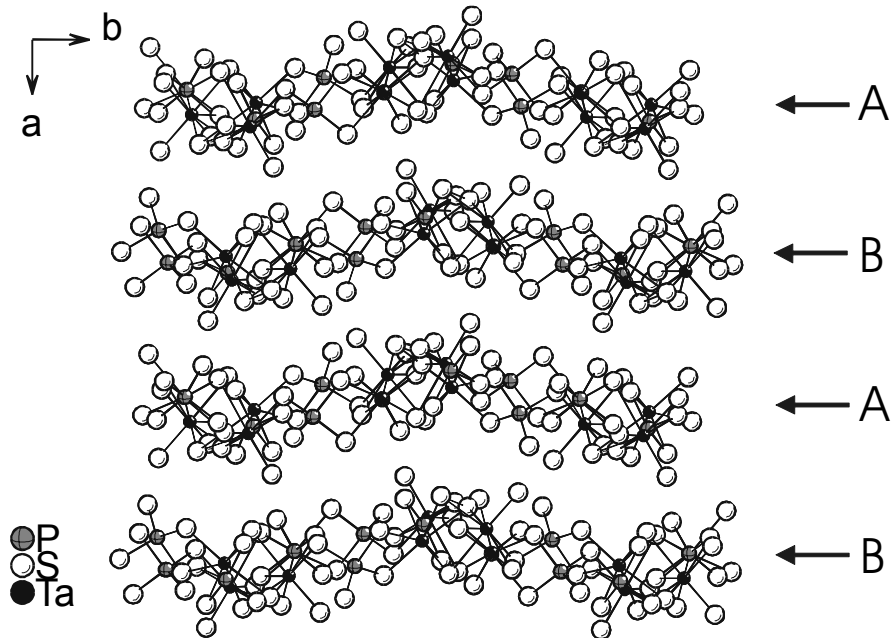


Abb. 5.6.6: Kristallstruktur der Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse, Stapelabfolge $\cdots ABAB \cdots$ entlang $[100]$.

Ein Vergleich der geometrischen Parameter der isostrukturellen Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) zeigt nur einen geringen Einfluss der Alkalimetallkationen auf die geometrischen Parameter des Schichtanions. Durch den größer werdenden Ionenradius von K^+ zu Cs^+ ist eine Vergrößerung des Zellvolumens und der Zellparameter a und c zu beobachten.

5.6.1 Optische Eigenschaften von $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$)

Die drei Verbindungen mit der allgemeinen Formel $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) zeigen sowohl im MIR- als auch im Raman-Spektrum nahezu identische Schwingungen. Bei den spektroskopisch relevanten Einheiten handelt es um die $[Ta_2(S_2)S]$ -Käfige und $[PS_4]$ -Tetraeder. Im MIR-Spektrum von $K_4Ta_4P_4S_{24}$ werden Absorptionen bei 638, 630, 591, 565, 551, 541, 519, 484, 434 und 424 cm^{-1} beobachtet (Abb. 5.6.7). Die intensive Bande bei 591 und die schwächere bei 541 cm^{-1} können S-S-Schwingungen zugeordnet werden. Die restlichen Absorptionen werden von Schwingungen der $[PS_4]$ -Tetraeder verursacht.

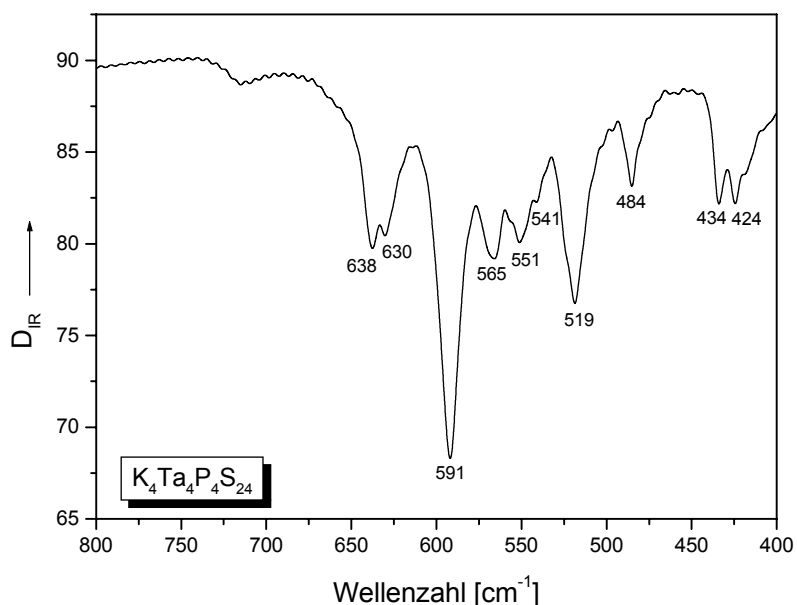


Abb. 5.6.7: MIR-Spektrum von $K_4Ta_4P_4S_{24}$.

Die MIR-, Raman- und UV-Spektren von $A_4Ta_4P_4S_{24}$ mit $A = Rb, Cs$ befinden sich in den jeweiligen Publikationen.

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Sciences 5 (2003) 1271–1276

www.elsevier.com/locate/ssscie

Synthesis, crystal structure and optical properties of the new layered quaternary tantalum thiophosphate $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ based on the interconnection of Ta_2S_{11} units by PS_4 tetrahedra

Andreas Gutzmann, Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstrasse 40, 24098 Kiel, Germany

Received 25 March 2003; received in revised form 4 June 2003; accepted 10 June 2003

Abstract

The new quaternary tantalum thiophosphate $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ was synthesized by reacting TaS_2 with a molten polythiophosphate flux formed by Rb_2S_3 , P_2S_5 and S at 773 K. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 13.849(3)$, $b = 17.647(4)$, $c = 15.900(3)$ Å, $\beta = 106.81(3)^\circ$, $V = 3720.1(13)$ Å³ and $Z = 4$. The structure is composed of dimeric $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units which are linked by $[\text{PS}_4]$ tetrahedra to form ${}^2_2[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ layers. The significant structural difference of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ to the known ternary and quaternary group 5 thiophosphates is the connection mode of the $[\text{M}_2\text{Q}_{11}]$ units via $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. In the title compound the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ moieties are bridged by two tetradentate and two tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. Two types of cavities are observed in the ${}^2_2[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ layers with approximate diameters of 3.9–9.7 and 3.7–8.1 Å. The Rb^+ ions are located between the layers above and below the cavities. The compound was characterized with MIR, Raman spectroscopy and UV–vis diffuse reflectance spectroscopy.

© 2003 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: Tantalum; Thiophosphates; Crystal structure; Flux reaction; Optical properties

1. Introduction

During the last 20 years a large number of new compounds in the M–P–S systems (M = transition metal) were prepared and have been extensively investigated because of their interesting chemical and physical properties. Most compounds are characterized by low-dimensional building units. In the M–P–S family with group 5 metals the dimensionality of the structures varies from one-dimensional chains to three-dimensional interconnected networks. Several ternary group 5 compounds were reported, like $\text{P}_{0.2}\text{VS}_2$ [1], PV_2S_{10} [2], $\text{V}_2\text{P}_4\text{S}_{13}$ [3], P_2NbS_8 [4], $\text{PNb}_2\text{S}_{10}$ [5], $\text{P}_2\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ [6], TaPS_6 [7], $\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{29}$ [8] and $\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ [9]. During the last years a few new quaternary group 5 thiophosphates have been prepared using alkali metal halides or the low melting alkali metal polychalcogenophosphate fluxes. Most compounds contain niobium as the transition metal and examples are $\text{ANb}_2\text{PS}_{10}$ (A = Na, Ag, K, Rb) [10–12], $\text{Au}_{0.5}\text{Nb}_2\text{PS}_{10}$ [13], $\text{ANb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

(A = alkali) [14] and $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ [15]. For tantalum only $\text{CsTa}_4\text{P}_3\text{S}_{19}$ was reported [16].

In the last few years we have demonstrated that a systematic variation of the reaction conditions, e.g., temperature, stoichiometry, and composition of alkali polychalcogenide melts leads to the formation of a large number of new transition metal chalcogenides. In many of these compounds $[\text{M}_2\text{Q}_{11}]$ building units (M = Nb, Ta; Q = S, Se) are found as the general structural motif [17a–f]. Analyzing the structures of these compounds the interesting observation is that the fundamental building units occur either as isolated anions or are interconnected by additional chalcogenide anions. In the $[\text{M}_2\text{Q}_{11}]$ unit Q_2^{2-} anions are found which are in principal reactive sites for a redox reaction. Hence, it should be possible to generate new networks connecting neighbored $[\text{M}_2\text{Q}_{11}]$ building blocks introducing for instance an element that prefers a tetrahedral environment. Phosphorous is a good candidate because it forms the stable $[\text{PS}_4]^{3-}$ anion under the synthesis condition applied in our experiments.

During our syntheses of new group 5 metal thiophosphates we obtained the new compound $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$. Here we report the synthesis, the crystal structure and the optical properties of this new quaternary thiophosphate.

* Corresponding author.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

1272

A. Gutzmann, W. Bensch / Solid State Sciences 5 (2003) 1271–1276

2. Experimental

2.1. Synthesis

The compound $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ was prepared by reacting a mixture of Rb_2S_3 (0.26 mmol), TaS_2 (0.26 mmol), P_2S_5 (0.26 mmol) and S (1.8 mmol) in a 1:1:1:7 molar ratio (P_2S_5 , 99.99% purity, Alfa; S, 99.99%, Hcracus). Rb_2S_3 was synthesized by the reaction of stoichiometric amounts of the elements (Rb > 99%, Chempur) in liquid ammonia under argon atmosphere. The starting material TaS_2 was prepared by heating stoichiometric amounts of the elements (Ta, 99.97%, Fluka) at 1123 K in an evacuated silica tube. The reaction mixture was thoroughly mixed in a N_2 -filled glovebox and loaded into a glass ampoule. After evacuation to 10^{-3} mbar the ampoule was flame-sealed and placed in a computer-controlled furnace. The sample was heated to 773 K with 20 K h^{-1} . After six days the sample was cooled down to room temperature with 3 K h^{-1} . The residual $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{S}_6$ flux was removed with dry DMF and after washing with ether orange crystals were obtained. The compound (yield: ~ 80% based on Ta) is stable in air and water. A semi-quantitative EDX analysis indicated the presence of all four elements (Rb, Ta, P, S) in an approximate atomic ratio of 1:1:1:6.

2.2. Crystallography

Single crystal X-ray work was performed using a STOE Image Plate Diffraction System (IPDS) (Mo- K_α radiation; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) equipped with a low temperature device from Oxford Cryosystems. The raw intensities were treated in the usual way applying a Lorentz, polarization and a numerical absorption correction. Structure solution was performed with SHELXS-97 [18]. Refinement was done against F^2 using SHELXL-97 [18]. All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Technical details of the data acquisition as well as some refinement results are summarized in Table 1, atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are given in Table 2.

2.3. Optical property measurements

MIR spectra ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, 2 cm^{-1} resolution) were collected on a Genesis FT-spectrometer (ATI Mattson). The compound was ground with KBr and pressed into a transparent pellet. Raman spectra ($3250\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$, 2 cm^{-1} resolution) were recorded with a ISF-66-spectrometer (Bruker) equipped with a Nd:YAG laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). UV-vis-spectroscopic investigations were conducted at room temperature using a UV-VIS-NIR two-channel spectrometer Cary 5 from Varian Techtron Pty., Darmstadt. The optical properties of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ were investigated by studying the UV-vis reflectance spectrum of the powdered sample. The absorption data were calculated using the Kubelka-Munk re-

Table 1

Technical details of data acquisition and some refinement results for $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$

Crystal system	Monoclinic
<i>a</i> (Å)	13.849(3)
<i>b</i> (Å)	17.647(4)
<i>c</i> (Å)	15.900(3)
β (deg)	106.81(3)
<i>V</i> (Å ³)	3720.1(13)
Space group	$P2_1/n$ (No. 14)
<i>Z</i>	4
Calc. density (g cm ⁻³)	3.489
Crystal color	Orange
μ (mm ⁻¹)	32.45
<i>F</i> (000)	3536
Scan range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$
Index range	$-19 \leq h \leq 19$ $-25 \leq k \leq 25$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	45660
Independent reflections	10616
Temperature (K)	293
<i>R</i> _{int}	0.0948
Min/max transm.	0.0143/0.0630
Refl. with $F_0 > 4\sigma(F_0)$	9602
Number of parameters	326
<i>x</i> ^a	0.0892
<i>R</i> ₁ for $F_0 > 4\sigma(F_0)$	0.0511
<i>wR</i> ₂ for all reflections	0.1442
GOOF	1.056
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	4.01/−4.12

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (x \cdot P)^2]; P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_0^2)/3.$$

lation for diffuse reflectance data:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

where *R* is the reflectance. BaSO_4 powder was used as reference material. Semiquantitative microprobe analysis was performed with a Philips ESEM XL 30 scanning electron microscope equipped with an EDAX analyzer.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The crystal structure of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ is shown in Fig. 1. All atoms of the title compound are on general positions. The structure is formed by the interconnection of dimeric $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units and $[\text{PS}_4]$ tetrahedra yielding $[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ anionic layers. The Rb^+ cations are situated between the layers. Each of the four crystallographically independent Ta^{5+} ions is surrounded by seven sulfur atoms in a distorted pentagonal bipyramidal environment. Two TaS_7 polyhedra share a triangular face to build a $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ unit. The Ta–S bond lengths range from 2.172(2) to 2.770(2) Å (average 2.508 Å) (Table 3). Each Ta atom has a short bond to a sulfur atom (S(8), S(19), S(5) and S(22)) of about 2.2 Å (see Fig. 2 and Table 3). These short distances

Table 2

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$. Estimated standard deviations are given in parentheses. The U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ta(1)	1353(1)	2227(1)	8045(1)	20(1)
Ta(2)	2490(1)	3869(1)	7548(1)	20(1)
Ta(3)	2080(1)	2139(1)	12311(1)	22(1)
Ta(4)	1704(1)	3789(1)	13344(1)	20(1)
Rb(1)	4901(1)	5145(1)	6264(1)	38(1)
Rb(2)	-1419(1)	3282(1)	10251(1)	53(1)
Rb(3)	3522(1)	4333(1)	10450(1)	57(1)
Rb(4)	-542(1)	3733(1)	4910(1)	72(1)
P(1)	2871(2)	438(1)	13037(2)	28(1)
P(2)	3076(2)	5598(1)	8342(1)	23(1)
P(3)	1592(2)	2124(1)	10153(1)	25(1)
P(4)	2518(2)	3899(1)	15489(1)	21(1)
S(1)	1357(2)	2847(1)	6647(1)	25(1)
S(2)	2041(2)	1378(1)	9361(1)	25(1)
S(3)	1667(2)	1083(1)	13183(2)	30(1)
S(4)	2827(2)	4483(1)	12584(1)	27(1)
S(5)	3198(2)	2820(1)	13329(1)	25(1)
S(6)	974(2)	3315(1)	11819(1)	28(1)
S(7)	3915(2)	4802(1)	7906(2)	29(1)
S(8)	3(2)	1596(1)	7371(1)	28(1)
S(9)	570(2)	2655(1)	12726(1)	26(1)
S(10)	2631(2)	1371(1)	7618(1)	26(1)
S(11)	3065(2)	4427(1)	14587(1)	27(1)
S(12)	693(2)	3506(1)	7382(1)	27(1)
S(13)	847(2)	2905(1)	9256(1)	30(1)
S(14)	1883(2)	4890(1)	8347(1)	27(1)
S(15)	1708(2)	4598(1)	6046(1)	25(1)
S(16)	1670(2)	3067(1)	14706(1)	26(1)
S(17)	3574(1)	3447(1)	6540(1)	24(1)
S(18)	721(2)	1652(1)	10840(1)	33(1)
S(19)	3165(2)	3005(1)	8594(1)	25(1)
S(20)	2799(2)	2586(1)	11071(1)	31(1)
S(21)	3259(2)	1144(1)	12158(2)	40(1)
S(22)	508(2)	4600(1)	13292(2)	35(1)
S(23)	3774(2)	6054(1)	9486(2)	37(1)
S(24)	3902(3)	195(2)	14133(2)	65(1)

are very similar to those found in compounds containing the complex anion $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ like in $t\text{-K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ [19], $\text{A}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ (A = Rb, Cs) [17d], and $\text{Tl}_4\text{M}_2\text{S}_{11}$ (M = Nb, Ta) [20]. The longest Ta–S distances are always in *trans* position to the short Ta–S bonds (see Table 3 and Fig. 2). The S–S bond lengths in the S_2^{2-} anions of 2.047(3) and 2.052(3) Å are typical for a S–S single bond (Table 3). The geometrical parameters (Ta–S bond lengths and angles) of the two distinct $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units show only small differences (Table 3). The Ta–Ta separations within the units amount to 3.4953(7) and 3.4561(7) Å for Ta(1)–Ta(2) and Ta(3)–Ta(4), respectively. In other compounds with the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ moiety [9,16,17d–e,21] similar values were found, and obviously these distances are too long for Ta(V)–Ta(V) interactions [$r(\text{Ta}^{5+}) = 0.69$ Å] [22]. The $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ unit may be derived from the typical bicapped bipyramidal $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ units found in other phases of the M–P–S family (M = V, Nb, Ta) [2,6,7] by replacing a S_2^{2-} disulfide group by a $\mu\text{-S}^{2-}$ anion.

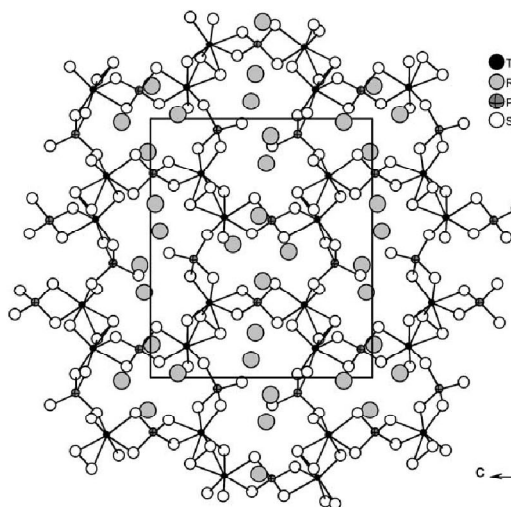
Fig. 1. Crystal structure of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ with view along $[1\ 0\ 0]$.

Table 3

Selected bond distances (Å) for $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$. Estimated standard deviations are given in parentheses

Ta(1)–S(1)	2.479(2)	Ta(1)–S(2)	2.525(2)
Ta(1)–S(8)	2.175(2)	Ta(1)–S(10)	2.563(2)
Ta(1)–S(12)	2.546(2)	Ta(1)–S(13)	2.532(2)
Ta(1)–S(19)	2.770(2)	Ta(2)–S(1)	2.544(2)
Ta(2)–S(7)	2.507(2)	Ta(2)–S(12)	2.510(2)
Ta(2)–S(14)	2.488(2)	Ta(2)–S(15)	2.652(2)
Ta(2)–S(17)	2.602(2)	Ta(2)–S(19)	2.251(2)
Ta(3)–S(3)	2.486(2)	Ta(3)–S(5)	2.239(2)
Ta(3)–S(6)	2.563(2)	Ta(3)–S(9)	2.537(2)
Ta(3)–S(18)	2.684(2)	Ta(3)–S(20)	2.577(2)
Ta(3)–S(21)	2.458(2)	Ta(4)–S(4)	2.542(2)
Ta(4)–S(5)	2.690(2)	Ta(4)–S(6)	2.487(2)
Ta(4)–S(9)	2.558(2)	Ta(4)–S(11)	2.563(2)
Ta(4)–S(16)	2.526(2)	Ta(4)–S(22)	2.172(2)
S(1)–S(12)	2.047(3)	S(6)–S(9)	2.052(3)
P(1)–S(3)	2.086(3)	P(1)–S(4)	2.049(3)
P(1)–S(21)	2.056(3)	P(1)–S(24)	1.955(4)
P(2)–S(7)	2.065(3)	P(2)–S(10)	2.070(3)
P(2)–S(14)	2.073(3)	P(2)–S(23)	1.969(3)
P(3)–S(2)	2.039(3)	P(3)–S(13)	2.036(3)
P(3)–S(18)	2.024(3)	P(3)–S(20)	2.044(3)
P(4)–S(11)	2.032(3)	P(4)–S(15)	2.035(3)
P(4)–S(16)	2.059(3)	P(4)–S(17)	2.038(3)

Comparing the configuration in $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units in compounds with isolated $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anions [17d,19,20] with that in the title compound interesting differences are obvious. In the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anions each Ta atom is surrounded by one $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^1\text{-S}_2^{2-}$ anion, one $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ anion, one $\mu_2\text{-S}^{2-}$ anion and one terminal S^{2-} ion. Hence, the binding mode in the anion may be described as $[\text{Ta}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-S}_2)_2(\eta^2\text{-S}_2)_2(\text{S})_2]^{4-}$. In the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ groups of the title compound each Ta atom is surrounded by one $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ anion, one $\mu_2\text{-S}^{2-}$ ion and four terminal S^{2-} anions.

1274

A. Gutzmann, W. Bensch / Solid State Sciences 5 (2003) 1271–1276

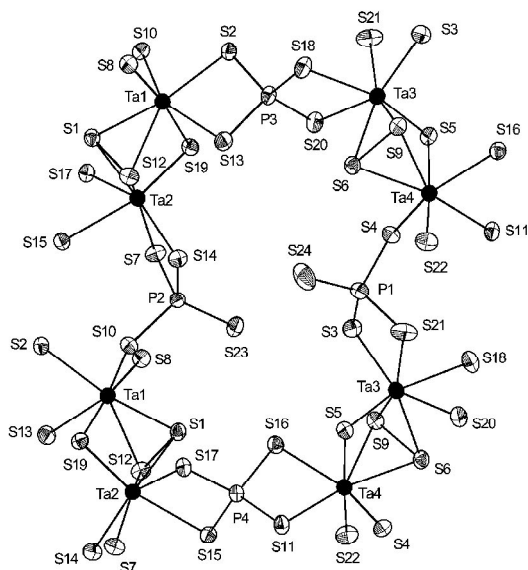


Fig. 2. Interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via $[\text{PS}_4]$ tetrahedra with atomic labeling. The ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The binding mode can be formulated as $[\text{Ta}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2)(\text{S})_8]^{4-}$.

An interesting feature of the structure is the connection mode between the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ and $[\text{PS}_4]$ groups. Each $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ group shares a common corner and an edge with two tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra yielding $[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{16}]$ moieties. In this way the tridentate $[\text{P}(1)\text{S}_4]$ tetrahedron joins the $[\text{Ta}(3,4)\text{S}_{11}]$ unit whereas the $[\text{P}(2)\text{S}_4]$ tetrahedron connects the $[\text{Ta}(1,2)\text{S}_{11}]$ blocks (Fig. 2). Neighbored $[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{16}]$ moieties are further joined via a common edge and a common corner to form two individual chains running parallel to the crystallographic b -axis (see Fig. 3). Neighbored chains are then interconnected into the final layered anion within the (100) plane by the tetradentate $[\text{P}(3)\text{S}_4]$ and $[\text{P}(4)\text{S}_4]$ tetrahedra (Fig. 3). The former tetrahedron shares edges with the $\text{Ta}(1)\text{S}_7$ and $\text{Ta}(3)\text{S}_7$ polyhedra and the latter with $\text{Ta}(2)\text{S}_7$ and $\text{Ta}(4)\text{S}_7$. The P–S bond lengths range from 1.955(4) Å (P–S_t, t = terminal, average P–S_t: 1.962 Å) to 2.086(2) Å (P–S_{br}, br = bridging, average P–S_{br}: 2.050 Å) (see Table 3). The average P–S distances of 1.962 and 2.050 Å are in good agreement with values reported for $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ [15] and $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ [23]. The $[\text{PS}_4]$ tetrahedra exhibit a strong distortion as is evidenced by the S–P–S angles between 96.8(2) and 118.2(2)° (see Table 4).

The connection scheme of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via $[\text{PS}_4]$ tetrahedra leads to layers with two types of cavities (T1, T2) (see Fig. 4). The larger cavity (T1) with an ellipsoidal shape has a diameter of about 3.93–9.71 Å (measured from coordinate to coordinate) and the smaller is nearly rectangular (T2) with dimensions of about 3.73–8.09 Å. Because the layers

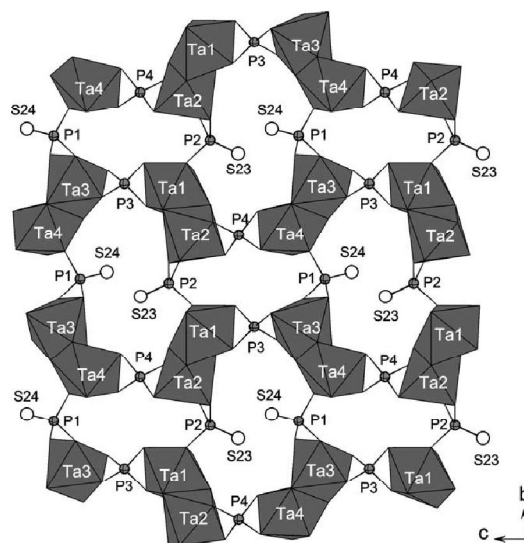


Fig. 3. Interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via tridentate $[\text{P}(1,2)\text{S}_4]$ tetrahedra parallel to the crystallographic b -axis and the interconnection of the individual chains by the tetradentate $[\text{P}(3,4)\text{S}_4]$ tetrahedra. Rb cations are omitted for clarity.

Table 4

Selected angles (deg) for $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$. Estimated standards deviations are given in parentheses

S(4)–P(1)–S(3)	102.8(2)
S(4)–P(1)–S(21)	110.5(2)
S(21)–P(1)–S(3)	96.9(2)
S(24)–P(1)–S(3)	114.9(2)
S(24)–P(1)–S(4)	111.7(2)
S(24)–P(1)–S(21)	118.2(2)
S(7)–P(2)–S(10)	113.2(2)
S(7)–P(2)–S(14)	96.8(2)
S(10)–P(2)–S(14)	101.1(2)
S(23)–P(2)–S(7)	114.5(2)
S(23)–P(2)–S(10)	114.4(2)
S(23)–P(2)–S(14)	114.9(2)
S(2)–P(3)–S(20)	111.5(2)
S(13)–P(3)–S(2)	100.8(2)
S(13)–P(3)–S(20)	111.9(2)
S(18)–P(3)–S(2)	113.8(2)
S(18)–P(3)–S(13)	113.3(2)
S(18)–P(3)–S(20)	105.7(2)
S(11)–P(4)–S(15)	113.2(2)
S(11)–P(4)–S(16)	99.5(2)
S(11)–P(4)–S(17)	115.6(2)
S(15)–P(4)–S(16)	113.9(2)
S(15)–P(4)–S(17)	103.6(2)
S(17)–P(4)–S(16)	111.4(2)

are stacked perpendicular to [100] tunnels are formed that are directed along the a -axis.

The four crystallographically independent rubidium cations are either nine-fold coordinated (Rb(1), average Rb(1)–S distance: 3.469 Å; Rb(3), average Rb(3)–S dis-

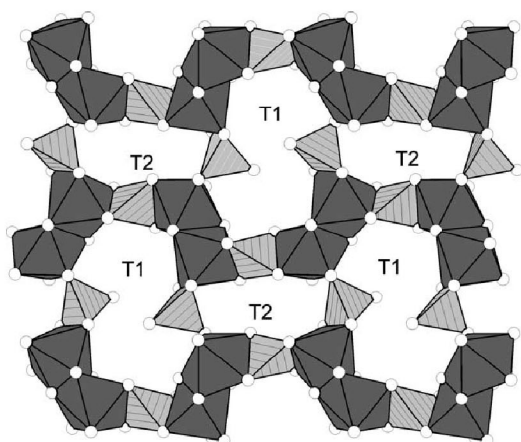


Fig. 4. Polyhedral representation of the interconnection of [Ta₂S₁₁] units and [PS₄] tetrahedra with view along [100] showing the two types of cavities (T1, T2). Rb cations are not shown.

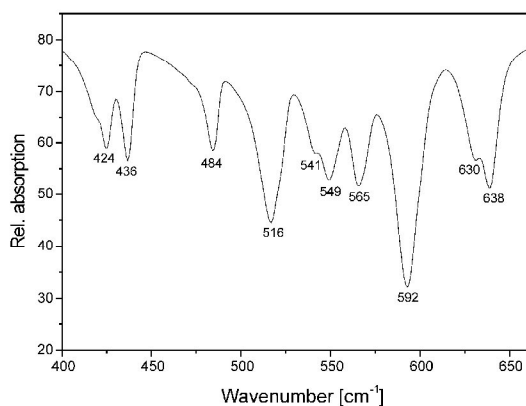


Fig. 5. MIR spectrum of Rb₄Ta₄P₄S₂₄.

tance: 3.676 Å; Rb(4), average Rb(4)–S distance: 3.582 Å) or in an eight-fold coordination (Rb(2), average Rb(2)–S distance: 3.605 Å). The average Rb–S distances match well with the sum of the ionic radii [22]. The Rb(2) and Rb(3) cations are located above and below the larger hole T1 and the two other cations (Rb(1)/Rb(4)) are above and below T2. The electronic situation of Rb₄Ta₄P₄S₂₄ may be represented as [Rb⁺]₄[Ta⁵⁺]₄[PS₄³⁻]₄[S₂²⁻]₂[S²⁻]₄. Thus, the title compound represents the second example of a quaternary tantalum thiophosphate containing Ta in the oxidation state +V.

3.2. Optical properties

The MIR spectrum (see Fig. 5) shows absorptions at 424, 436, 484, 516, 541, 549, 565, 592, 630 and 638 cm⁻¹. The comparison with the data reported for TaPS₆(Se) [24],

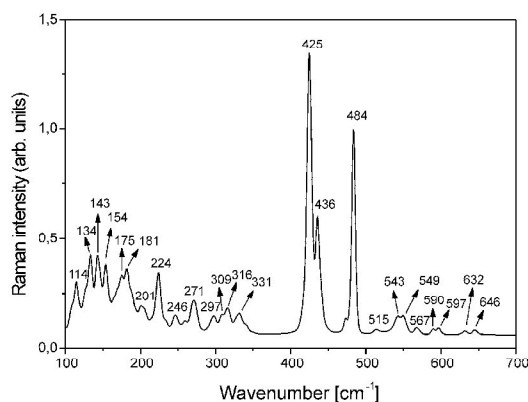


Fig. 6. Raman spectrum of Rb₄Ta₄P₄S₂₄.

Cs₈U₅P₁₂S₄₄, A₅An(PS₄)₃ (A = K, Rb; An = U, Th) [25] and K₂La(P₂S₆)_{1/2}(PS₄) [26] suggests that the absorption at 424 cm⁻¹ is due to the symmetric stretch and the mode at 565 cm⁻¹ corresponds to the antisymmetric stretch of the [PS₄] tetrahedral units. Using the data published for other [PS₄] containing compounds [27–29], the signals at 516, 549, 630 and 638 cm⁻¹ may be also caused by P–S stretching modes. The vibration at 638 cm⁻¹ is observed at a slightly larger wave number than reported in the literature which may be due to the shorter terminal P–S bonds in the tetrahedra of the title compound. In analogy to TaPS₆(Se) [24] and Nb₂(S₂)₂Cl₄ [30,31] the weak mode at 541 cm⁻¹ and the intense peak at 592 cm⁻¹ are attributed to S–S stretching vibrations. According to the literature the band at 484 cm⁻¹ can be assigned also to S–S vibrations [19,29,32]. The remaining signal 436 cm⁻¹ is due to the short Ta–S bonds observed in the title compound. For several other compounds with such short Ta–S bonds the Ta–S absorptions are found in the range between 429 and 454 cm⁻¹ [17d–e,19,20].

The Raman spectrum of Rb₄Ta₄P₄S₂₄ (see Fig. 6) is in good agreement with the MIR data. The observed vibrational spectrum shows very strong absorptions at 425, 436 and 484 cm⁻¹. The remaining absorptions, which are observed at lower energy (331–114 cm⁻¹) may be assigned to the S–P–S deformation modes of the [PS₄] groups and the Ta–S stretching vibrations. The additional peaks at 543 and 646 cm⁻¹ may be either P–S stretching modes or combination peaks (246 + 297 cm⁻¹, 316 + 331 cm⁻¹).

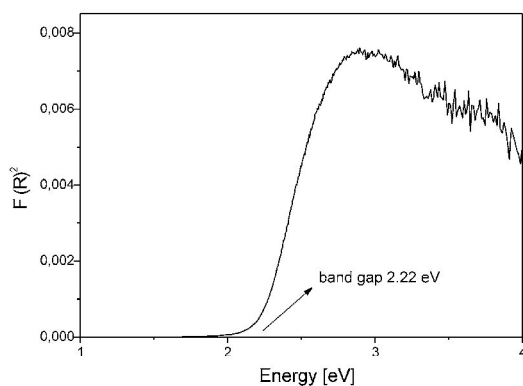
The transformed optical absorption spectrum of Rb₄Ta₄P₄S₂₄ is shown in Fig. 7. The band gap was estimated to approximately 2.22 eV (558 nm) which is in agreement with the color of the sample.

4. Supplementary material

The supplementary material has been sent to the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Abt. PROKA, 76344 Eggen-

1276

A. Gutzmann, W. Bensch / Solid State Sciences 5 (2003) 1271–1276

Fig. 7. Transformed reflectance spectrum of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$.

stein-Leopoldshafen, Germany, as supplementary material No. CSD-412970 and can be obtained by contacting the FIZ (quoting the article details and the corresponding CSD number).

Acknowledgements

We thank I. Jeß and Dr. C. Näther for the single crystal work. Financial support by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

References

- [1] R. Brec, G. Ouvrard, R. Freour, J. Rouxel, J.L. Soubeyrou, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 689.
- [2] R. Brec, G. Ouvrard, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 174.
- [3] M. Evain, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 12.
- [4] M. Queignec, M. Evain, R. Brec, C. Sourisseau, *J. Solid State Chem.* 63 (1986) 89.
- [5] R. Brec, P. Grenouilleau, M. Evain, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 295.
- [6] R. Brec, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 283.
- [7] S. Fichter, W.F. Kuhs, R. Nitsche, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2217.
- [8] M. Evain, M. Queignec, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 148.
- [9] M. Evain, S. Lee, M. Queignec, R. Brec, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 139.
- [10] E.-Y. Goh, S.-J. Kim, D. Jung, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 119.
- [11] J. Do, H. Yun, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3729.
- [12] C. Kim, H. Yun, *Acta Crystallogr. C* 58 (2002) i53.
- [13] A.J. Woo, S.-J. Kim, Y.S. Park, E.-Y. Goh, *Chem. Mater.* 14 (2002) 518.
- [14] V. Derstroff, C. Gieck, G. Regelsky, V. Ksenofontov, P. Gütlich, H. Eckert, W. Tremel, *Chem. Eur. J.*, submitted for publication.
- [15] A. Gutzmann, W. Bensch, *Solid State Sci.* 4 (2002) 835.
- [16] V. Derstroff, W. Tremel, *Chem. Commun.* (1998) 913.
- [17] Selected examples are:
 - (a) W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 527;
 - (b) W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1233;
 - (c) P. Dürichen, M. Bolte, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* 140 (1998) 97;
 - (d) P. Dürichen, W. Bensch, *Acta Crystallogr. C* 54 (1998) 706;
 - (e) P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 959;
 - (f) C.L. Teske, N. Lehnert, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2651.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXL97 and SHELXS97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] S. Herzog, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 969.
- [20] C.L. Teske, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 385.
- [21] P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, *Solid State Sci.* 2 (2000) 563.
- [22] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [23] S. Coste, E. Koppin, M. Evain, S. Jobic, C. Payen, R. Brec, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 195.
- [24] M. Evain, M. Queignec, R. Brec, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 413.
- [25] R.F. Hess, K.D. Abney, J.L. Burris, I.D. Hochheimer, P.K. Dorhout, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2851.
- [26] C.R. Evenson, P.K. Dorhout, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2884.
- [27] H. Bürger, H. Falius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363 (1968) 24.
- [28] K. Chondroudis, J.A. Hanco, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2623.
- [29] J.A. Aitken, C. Canlas, D.P. Weliky, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6496.
- [30] C. Perrin, A. Perrin, J. Prigent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 8 (1972) 3086.
- [31] C. Perrin, A. Perrin, P. Caillet, *J. Chim. Phys.* 70 (1972–1973) 105.
- [32] G.J. Janz, J.W. Coutts, J.R. Downey, E. Roduner, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1755.

5.7 Synthese und Struktur von $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ konnte durch Reaktion von Cs_2S_3 , Tantalpulver, P_2S_5 und Schwefel im Verhältnis 1:2:1:4 bei 600°C dargestellt werden (Tab. 5.7.1). In weiteren Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ auch durch thermische Umwandlung aus $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ darstellbar ist. Bisher konnten die entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindungen nicht dargestellt werden. Die thermische Behandlung von $\text{A}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ mit $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten. In den Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den thermischen Behandlungen konnte TaPS_6 identifiziert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen erneut den strukturdirigierenden Einfluss der Cäsiumkationen, der bereits bei der Darstellung der Verbindung $\text{Cs}_{3,17}\text{VP}_2\text{S}_8$ in Kapitel 5.3 beobachtet wurde.

	$\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$
Edukte	$\text{Cs}_2\text{S}_3 + \text{Ta} + \text{P}_2\text{S}_5 + \text{S}$
Verhältnis	1:2:1:4
Temperaturprogramm	4d bei 600°C , $4^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 250°C , in 10h auf RT
Einwaage	300 mg
Farbe, Habitus	Orange Blöcke

Tab. 5.7.1: Syntheseparameter für die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$.

Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 5.7.2). Alle 16 Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen. Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 267. Eine ausführliche Diskussion der Struktur und der Eigenschaften findet sich in der Publikation auf Seite 131.

Die Struktur ist aus $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten und $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Die Verknüpfung dieser Basiseinheiten führt zur Ausbildung der zweidimensionalen ${}^2_\infty[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ -Anionenschichten, welche sich in der (010)-Ebene befinden und

Löcher aufweisen. Die Cäsiumkationen liegen zwischen den Schichten ober- und unterhalb der Löcher (Abb. 5.7.1). Die elektronische Situation lässt sich mit der Formel $[\text{Cs}^+]_2[\text{Ta}^{5+}]_2[\text{PS}_4^{3-}]_2[\text{S}_2^{2-}][\text{S}^{2-}]_2$ beschreiben.

	Cs₂Ta₂P₂S₁₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a [Å]	8.861(3)
b [Å]	12.500(3)
c [Å]	17.408(4)
β [°]	99.23(3)
V [Å³]	1903.3(7)
Z	4
R_{int}	0.0518
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0540
wR2 (alle Reflexe)	0.1493
GOOF	1.024

Tab. 5.7.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse für die Verbindung Cs₂Ta₂P₂S₁₂. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

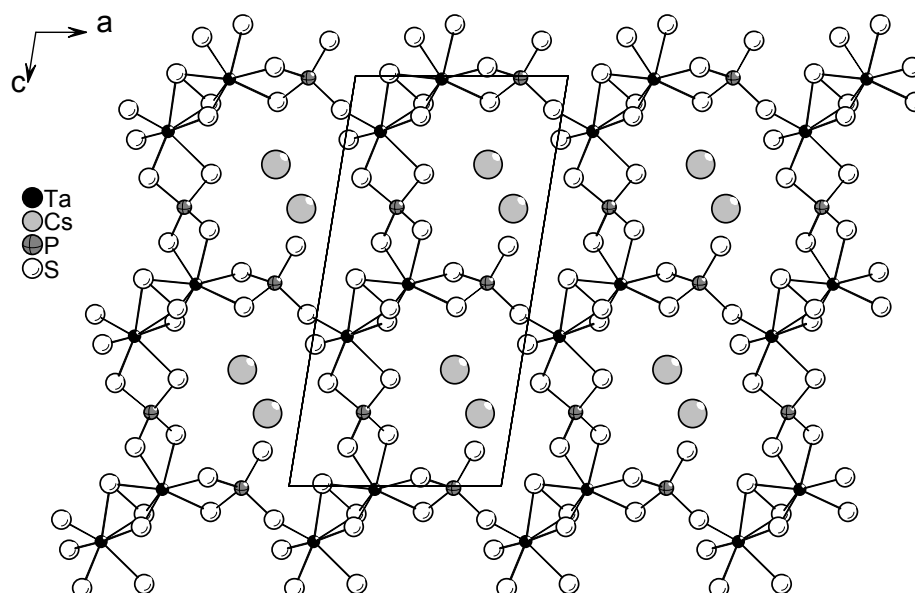


Abb. 5.7.1: Kristallstruktur der Verbindung Cs₂Ta₂P₂S₁₂ mit Blick entlang [010]. Zur besseren Darstellung ist nur eine Schicht gezeigt.

Die Schichten sind entlang der b-Achse in der Abfolge ...ABAB... gestapelt (Abb. 5.7.2). Die Löcher in den Schichten sind daher in jeder zweiten Schicht auf "Deckung".

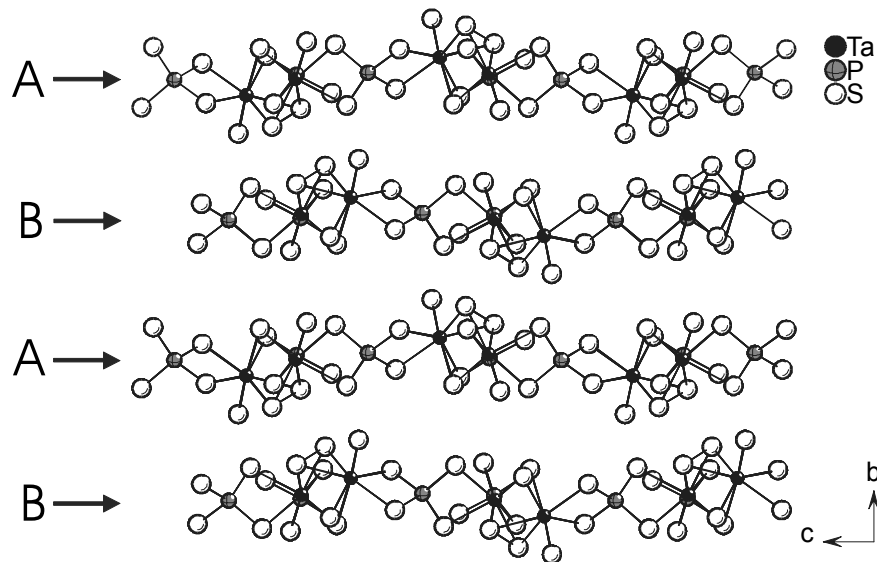


Abb. 5.7.2: Kristallstruktur der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die Stapelabfolge ...ABAB... entlang $[010]$.

Synthesis, Crystal Structures, and Optical Properties of Two New Layered Quaternary Tantalum Thiophosphates and the Thermal Conversion of $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ into $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Andreas Gutzmann, Christian Näther, and Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel, Germany

Received November 5, 2003

The reaction of Ta with an in situ formed polythiophosphate melt of Cs_2S_3 , P_2S_5 , and S yields the two new quaternary tantalum thiophosphates $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**). Both compounds were obtained with the same stoichiometric ratio but at different reaction temperatures. Compound **I** was prepared at 873 K and crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (No. 14) with $a = 8.862(2)$ Å, $b = 12.500(3)$ Å, $c = 17.408(4)$ Å, $\beta = 99.23(3)^\circ$, and $Z = 4$. Compound **II** was prepared at 773 K and crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ (No. 14) with $a = 14.298(3)$ Å, $b = 17.730(4)$ Å, $c = 16.058(3)$ Å, $\beta = 106.19(3)^\circ$, and $Z = 4$. The two structures are closely related and exhibit two-dimensional anionic layers consisting of dimeric $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units which are linked by two tridentate and two tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. The significant difference between these two compounds is the orientation of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units in infinite $[\text{Ta}_2\text{S}_4(\text{PS}_4)]_n$ chains which are subunits of both structures. The specific orientation of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ blocks in compound **I** leads to the formation of one cavity in the $^{2-}[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ layers, whereas in compound **II** two types of cavities are observed in the $^{4-}[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ layers. The Cs^+ ions are located between the layers above and below the cavities. The compounds were characterized with infrared spectroscopy in the MIR region, Raman spectroscopy, and UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy. When $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**) is heated at the synthesis temperature of compound **I** it is fully converted into compound **I**.

Introduction

The use of the molten alkali metal polychalcophosphate flux method is a well-established synthetic tool to synthesize new quaternary chalcogenphosphates. The in-situ fusion of A_2Q_3 , P_2Q_5 , and Q (A = alkali metal, Q = S, Se) forms highly reactive, discrete $[\text{P}_2\text{Q}_2]^{n-}$ anions which in the presence of metal ions coordinate and become the building block of new structures. Group 5 metal thiophosphates are known for their low-dimensional crystal structures and interesting physical properties. In the structures of compounds in the A–M–P–S system (A = alkali metal, M = group 5 metal) the dimensionality of the anionic parts varies from one-dimensional chains to three-dimensional interconnected networks.^{1–10} Very recently we reported the syntheses,

structures, and properties of the new quaternary thiophosphates with group 5 metals, $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ ¹ and $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$.² We demonstrated that a systematic variation of the reaction parameters, e.g., temperature, reaction time, and stoichiometry of the starting materials, leads to the formation of new quaternary thiophosphates with interesting structural features. Upon analyzing the structures of these compounds often $[\text{M}_2\text{S}_{11}]$ or $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ units and tetrahedral $[\text{PS}_4]^{3-}$ groups are found as the general structural motifs.^{1,2,6–10} A highly interesting observation in the structures with group 5 metals is that in the overwhelming number of compounds only the $[\text{PS}_2]^{3-}$ anion occurs as the building unit. An exception is vanadium for which $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ and $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ anions were reported.^{3–5} The well characterized $[\text{P}_2\text{S}_2]^{n-}$ species such as

* Author to whom correspondence should be addressed. Fax: +49-(0)-431-8801520. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de.

- (1) Gutzmann, A.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 835–840.
- (2) Gutzmann, A.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1271–1276.
- (3) Koppin, E.; Cosle, S.; Jobic, S.; Evain, M.; Brec, R. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1401–1410.
- (4) Durand, E.; Evain, M.; Brec, R. *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 146–155.

- (5) Tremel, W.; Kleinke, H.; Derstroff, V.; Reisner, C. *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 73–82.
- (6) Goh, E.-Y.; Kim, S.-J.; Jung, D. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 119–125.
- (7) Do, J.; Yun, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3729–3730.
- (8) Kim, C.; Yun, H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, i53–i54.
- (9) Derstroff, V.; Gieck, C.; Regelsky, G.; Ksenofontov, V.; Gülich, P.; Eckert, H.; Tremel, W. *Chem. Eur. J.*, submitted for publication.
- (10) Derstroff, V.; Tremel, W. *Chem. Commun.* **1998**, 913–914.

[P₂S₆]²⁻, [P₂S₈]⁴⁻, [P₂S₉]⁴⁻, [P₂S₁₀]⁴⁻, [P₃S₉]³⁻, [P₃S₁₀]⁵⁻, [P₄S₁₂]⁴⁻, or [P₄S₁₃]⁶⁻¹¹⁻¹⁸ are never found in the quaternary group 5 thiophosphates. Therefore, we decided to investigate intensively the A–M–P–S family (A = alkali metal, M = group 5 metal). In our ongoing investigations of quaternary tantalum thiophosphates synthesized applying a polythiophosphate melt, we have obtained two new quaternary compounds: Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (**I**) and Cs₄Ta₄P₄S₂₄ (**II**). Here we report the synthesis, the crystal structures, and the optical properties of these new quaternary thiophosphates.

Experimental Section

Synthesis. The following reagents were used as obtained: Cs (99.5%, Strcm), Ta (99.97%, Fluka), P₂S₅ (99.99%, Alfa), S (99.99%, Heraeus). Cs₂S₃ was prepared from a stoichiometric ratio of the elements in liquid ammonia under an argon atmosphere. The compound Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (**I**) was prepared by the reaction of 0.28 mmol Cs₂S₃, 0.56 mmol Ta, 0.28 mmol P₂S₅, and 1.1 mmol S. The reaction mixture was thoroughly mixed in a N₂-filled glovebox and loaded into a silica tube which was evacuated (1 × 10⁻³ mbar) and flame-sealed. The ampule was placed in a computer-controlled furnace and heated to 873 K within 18 h. After 4 days the sample was cooled to 523 K with 2 K h⁻¹, and then in 10 h to room temperature.

Cs₄Ta₄P₄S₂₄ (**II**) was prepared from a reaction of 0.25 mmol Cs₂S₃, 0.25 mmol Ta, 0.25 mmol P₂S₅, and 1.8 mmol S. The starting materials were loaded into a glass ampule (Duran) and were heated to 773 K for 6 days and then cooled to room temperature with a cooling rate of 3 K h⁻¹. To remove unreacted Cs₃P₃S₂ the resultant melt was washed with DMF and ether. The products (**I**) and (**II**) (yield: ~70% based on Ta) consisted of orange crystals which are stable in air and moisture. A semiquantitative EDX analysis of single orange crystals indicated the presence of all four elements (Cs, Ta, P, and S) for both compounds in an approximate atomic ratio of 1:1:1:6.

Structure Determinations. Single-crystal X-ray diffraction data were collected using a STOE Image Plate Diffraction System (IPDS) (Mo K α radiation; $\lambda = 0.71073$ Å). Structure solution was performed with SHELXS-97.¹⁹ Refinement was done against F² using SHELXL-97.¹⁹ All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Technical details of the data acquisition as well as some refinement results for compounds **I** and **II** are summarized in Table 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are given in Table 2 for compound **I** and in Table 3 for compound **II**.

Infrared Spectroscopy. Infrared spectra in the MIR region (4000–400 cm⁻¹, 2 cm⁻¹ resolution) were collected on a Genesis

- (11) Brockner, W.; Becker, R.; Eisenmann, B.; Schaefer, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 51–58.
- (12) Brec, R.; Grenouilleau, P.; Evain, M.; Rouxel, J. *Rev. Chim. Min.* **1983**, *20*, 295–304.
- (13) Derstroff, V.; Tremel, W.; Regelsky, G.; Schmedt auf der Gönne, J.; Fekert, H. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 731–745.
- (14) Aitken, J. A.; Canlas, C.; Weliky, D. P.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6496–6498.
- (15) Hanco, J. A.; Sayettat, J.; Jobic, S.; Brec, R.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3040–3049.
- (16) Hess, R. F.; Abney, K. D.; Burris, J. L.; Hochheimer, H. D.; Dorhout, P. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2851–2859.
- (17) Evain, M.; Brec, R.; Ouvrard, G.; Rouxel, J. *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 41–48.
- (18) Evain, M.; Brec, R.; Ouvrard, G.; Rouxel, J. *Solid State Chem.* **1985**, *56*, 12–20.
- (19) Sheldrick, G. M. *SHELXL97 and SHELXS97*; University of Göttingen, Germany, 1997.

B Inorganic Chemistry

Gutzmann et al.

Table 1. Crystal Data and Structure Refinements for Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (**I**) and Cs₄Ta₄P₄S₂₄ (**II**)

	Cs ₂ Ta ₂ P ₂ S ₁₂	Cs ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄
fw	1074.38	2148.76
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
<i>a</i> (Å)	8.862 (2)	14.298 (3)
<i>b</i> (Å)	12.500 (3)	17.730 (4)
<i>c</i> (Å)	17.408 (4)	16.058 (3)
β (deg)	99.23 (3)	106.19 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1903.3 (7)	3909.2 (14)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> (K)	293	293
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	3.749	3.651
μ (mm ⁻¹)	16.72	16.28
<i>R</i> _{int}	0.0518	0.0582
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o))	0.0540	0.0352
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.1493	0.0891
GO _F	1.024	1.014

Table 2. Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters *U*_{eq} (Å² × 10³)^a for Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (**I**)^b

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ta(1)	0.1602(1)	0.1823(1)	0.1352(1)	21(1)
Ta(2)	-0.5913(1)	0.2408(1)	0.0079(1)	20(1)
Cs(1)	-0.3068(1)	0.3844(1)	0.2166(1)	39(1)
Cs(2)	0.1634(1)	0.5663(1)	0.1809(1)	63(1)
P(1)	-0.7049(3)	0.2627(2)	-0.1796(2)	24(1)
P(2)	-0.2208(3)	0.2557(2)	0.0051(2)	23(1)
S(1)	-0.7527(3)	0.3621(2)	-0.0944(2)	27(1)
S(2)	0.3965(3)	0.1546(2)	0.2394(2)	27(1)
S(3)	0.1063(3)	0.2962(2)	0.2493(2)	27(1)
S(4)	0.0156(3)	0.0462(2)	0.1554(2)	32(1)
S(5)	-0.0427(3)	0.3222(2)	0.0821(2)	27(1)
S(6)	-0.5710(3)	0.1455(2)	-0.1246(2)	30(1)
S(7)	0.1567(3)	0.1347(2)	-0.0054(2)	24(1)
S(8)	-0.6597(3)	0.0705(2)	0.0687(2)	24(1)
S(9)	-0.3467(3)	0.1522(2)	0.0640(2)	27(1)
S(10)	-0.3857(3)	0.3723(2)	-0.0210(2)	28(1)
S(11)	-0.1494(3)	0.1902(2)	-0.0853(2)	33(1)
S(12)	-0.6629(3)	0.3491(2)	0.0993(2)	24(1)

^a The *U*_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor. ^b Estimated standard deviations are given in parentheses.

FT-spectrometer (ATI Mattson). Single crystals of the compounds were ground together with KBr and pressed into a transparent pellet.

Solid-State UV/Vis/NIR Spectroscopy. UV/Vis-spectroscopic investigations were conducted at room temperature using a UV–Vis–NIR–two-channel spectrometer Cary 5 from Varian Techtron Pty., Darmstadt. The optical properties of the compounds were investigated by studying the UV/Vis reflectance spectrum of the powdered sample. The absorption data were calculated using the Kubelka–Munk relation for diffuse reflectance data. BaSO₄ powder was used as reference material.

Semiquantitative Microprobe Analyses. Semiquantitative microprobe analyses were performed using a Philips ESEM XL 30 scanning electron microscope equipped with an EDAX analyzer.

Results and Discussion

Crystal Structures. Cs₂Ta₂P₂S₁₂ (**I**) crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with 4 formula units in the cell. The two crystallographically independent Cs, Ta, and P atoms as well as the 12 unique S atoms of compound (**I**) are located on general positions. In the structure ²⁻[Ta₂P₂S₁₂]²⁻ anionic layers are found which are separated by the Cs cations (Figure 1).

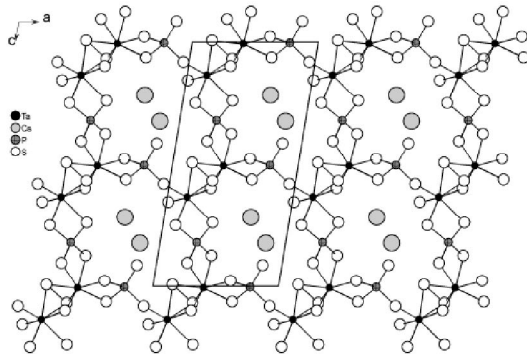
The layers are formed by the interconnection of dimeric [Ta₂S₁₁] units and [PS₄] tetrahedra. Each Ta atom is

Layered Quaternary Tantalum Thiophosphates

Table 3. Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^a for $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**II**)^b

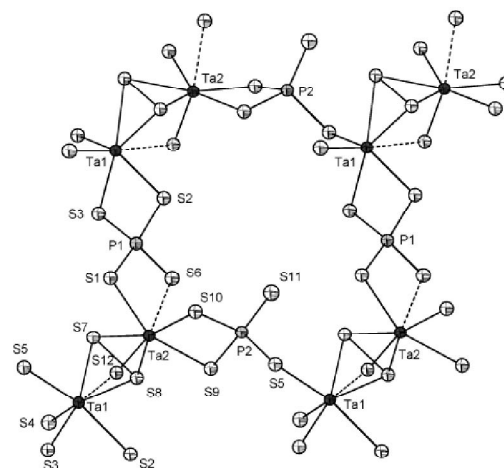
atom	x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	0.2500(1)	0.3909(1)	0.7575(1)	13(1)
Ta(2)	0.1345(1)	0.2279(1)	0.8094(1)	12(1)
Ta(3)	0.1714(1)	0.3763(1)	1.3409(1)	13(1)
Ta(4)	0.2120(1)	0.2130(1)	1.2340(1)	14(1)
Cs(1)	0.4934(1)	0.5163(1)	0.6239(1)	28(1)
Cs(2)	-0.1318(1)	0.3336(1)	1.0322(1)	36(1)
Cs(3)	0.3589(1)	0.4374(1)	1.0489(1)	38(1)
Cs(4)	-0.0564(1)	0.3720(1)	0.5018(1)	49(1)
P(1)	0.2953(2)	0.0423(2)	1.2983(2)	21(1)
P(2)	0.3099(2)	0.5652(1)	0.8314(2)	15(1)
P(3)	0.1578(2)	0.2166(2)	1.0190(2)	16(1)
P(4)	0.2523(2)	0.3893(1)	1.5526(2)	14(1)
S(1)	0.1374(2)	0.2898(1)	0.6708(2)	18(1)
S(2)	0.2003(2)	0.1425(1)	0.9380(2)	17(1)
S(3)	0.1801(2)	0.1049(2)	1.3215(2)	23(1)
S(4)	0.2758(2)	0.4479(2)	1.2618(2)	20(1)
S(5)	0.3193(2)	0.2816(1)	1.3339(2)	18(1)
S(6)	0.1016(2)	0.3286(2)	1.1909(2)	20(1)
S(7)	0.3906(2)	0.4824(1)	0.7922(2)	21(1)
S(8)	0.0016(2)	0.1680(2)	0.7428(2)	20(1)
S(9)	0.0659(2)	0.2603(1)	1.2808(2)	19(1)
S(10)	0.2564(2)	0.1400(1)	0.7658(2)	20(1)
S(11)	0.3031(2)	0.4415(2)	1.4604(2)	23(1)
S(12)	0.0753(2)	0.3570(1)	0.7454(2)	18(1)
S(13)	0.0864(2)	0.2952(2)	0.9314(2)	24(1)
S(14)	0.1921(2)	0.4963(1)	0.8335(2)	19(1)
S(15)	0.1769(2)	0.4611(1)	0.6090(2)	17(1)
S(16)	0.1705(2)	0.3053(1)	1.4771(2)	17(1)
S(17)	0.3545(2)	0.3449(2)	0.6569(2)	18(1)
S(18)	0.0760(2)	0.1678(2)	1.0891(2)	24(1)
S(19)	0.3113(2)	0.3046(2)	0.8616(2)	20(1)
S(20)	0.2755(2)	0.2620(2)	1.1087(2)	22(1)
S(21)	0.3252(3)	0.1160(2)	1.2095(2)	30(1)
S(22)	0.0531(2)	0.4558(2)	1.3348(2)	27(1)
S(23)	0.3772(2)	0.6137(2)	0.9427(2)	26(1)
S(24)	0.4011(4)	0.0173(3)	1.4010(3)	60(1)

^a The U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor. ^b Estimated standard deviations are given in parentheses.

**Figure 1.** Crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) with view along $[0\ 1\ 0]$.

surrounded by one $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ anion, one $\mu_2\text{-S}^{2-}$ ion, and four terminal S^{2-} anions in a distorted pentagonal bipyramidal environment (Figures 2 and 3, left). Two of these distorted $[\text{TaS}_7]$ groups share a triangular face made of mono- and disulfide anions to form the dimeric $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units. Hence, the coordination mode can be described as $[\text{Ta}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2)(\text{S})_8]^{4-}$.

The Ta(1) atom is 0.315 Å below the pentagonal plane formed by S2–S3–S5–S7–S8, whereas the Ta(2) atom is

**Figure 2.** Interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units by $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) with atomic labeling. The ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The dashed lines represent the longest Ta–S bonds.

0.219 Å above the pentagonal plane formed by S1–S7–S8–S9–S10. The angle between these two planes is 72.3°. The Ta–S bond lengths range from 2.192(3) to 2.740(3) Å. Each of the two unique Ta atoms has a short bond to a sulfur atom (S(4) and S(12)) of about 2.2 Å. We note that the short bond of Ta(1) is to the terminal $\text{S}(4)^{2-}$ anion, whereas Ta(2) has the shortest bond to the $\mu\text{-S}(12)^{2-}$ anion which is bound to Ta(1) (Table 4, Figure 2). These short distances match well with those reported for compounds containing the complex anion $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$.^{20–22}

The longest Ta–S bonds of 2.740(3) Å for Ta(1)–S(12) and 2.629(3) Å for Ta(2)–S(6) are observed in trans position to the short Ta–S bonds. Again, this Ta–S bond lengths pattern was also found in compounds with the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anion.^{20–22} We note that the coordination mode of the metal centers in the pentagonal bipyramid of the ternary sulfides $\text{A}_2\text{M}_2\text{S}_{11}$ (A = K, Rb, Cs, Tl; M = Nb, Ta) is quite different.^{20–24} In both pentagonal planes of the $[\text{M}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anion are one $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ unit, one $\mu_2\text{-S}^{2-}$ anion bridging the two M^{5+} atoms, and one $(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-S}_2)$ anion which is η^2 to one M^{5+} while one S atom of this unit serves as a bridging atom to the second M center (Figure 3, right). Therefore, the connection mode for these $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anions may be described as $[\text{Ta}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-S}_2)_2(\eta^2\text{-S}_2)_2(\text{S})_2]^{4-}$. In the pentagonal planes of compound **I** are three S^{2-} anions and one $(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2)$ anion which is η^2 to both Ta atoms. The $\mu_2\text{-S}^{2-}$ unit bridging the two Ta atoms is moved out of the pentagonal plane and is located in axial position (Figure 3, left). From a formal point of view the S_2^{2-} anions in the

(20) Herzog, S.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 969–974.

(21) Dürichen, P.; Bensch, W. *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 706–708.

(22) Teske, C. L.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 385–389.

(23) Bensch, W.; Dürichen, P. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 527–536.

(24) Bensch, W.; Dürichen, P.; Näther, C. *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 85–108.

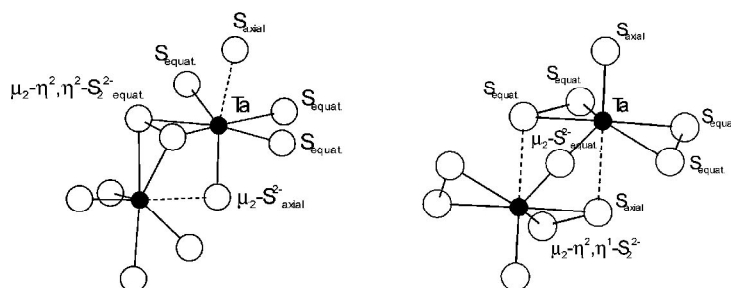


Figure 3. Crystal structure of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ anion in $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) (left) and $\text{A}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ ($\text{A} = \text{alkali metal, TI}$) (right). The dashed lines represent the longest Ta–S bonds.

Table 4. Selected Distances (Å) and Angles (deg) for $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**)

Ta(1)–S(2)	2.564(3)	Ta(1)–S(3)	2.551(3)
Ta(1)–S(4)	2.192(3)	Ta(1)–S(5)	2.572(3)
Ta(1)–S(7)	2.514(3)	Ta(1)–S(8)	2.536(3)
Ta(1)–S(12)	2.740(3)	Ta(2)–S(1)	2.588(3)
Ta(2)–S(6)	2.629(3)	Ta(2)–S(7)	2.576(3)
Ta(2)–S(8)	2.495(3)	Ta(2)–S(9)	2.490(3)
Ta(2)–S(10)	2.563(3)	Ta(2)–S(12)	2.255(3)
S(7)–S(8)	2.069(4)		
P(1)–S(1)	2.031(4)	P(1)–S(2)	2.067(4)
P(1)–S(3)	2.052(4)	P(1)–S(6)	2.026(4)
P(2)–S(5)	2.073(4)	P(2)–S(9)	2.082(4)
P(2)–S(10)	2.062(4)	P(2)–S(11)	1.967(4)
S(1)–P(1)–S(2)	110.9(2)	S(1)–P(1)–S(3)	114.5(2)
S(3)–P(1)–S(2)	99.8(2)	S(6)–P(1)–S(1)	105.8(2)
S(6)–P(1)–S(2)	113.5(2)	S(6)–P(1)–S(3)	112.6(2)
S(5)–P(2)–S(9)	110.1(2)	S(10)–P(2)–S(5)	107.3(2)
S(10)–P(2)–S(9)	97.5(2)	S(11)–P(2)–S(5)	112.0(2)
S(11)–P(2)–S(9)	113.7(2)	S(11)–P(2)–S(10)	115.2(2)

$[\text{M}_2\text{S}_{11}]^{4-}$ groups are oxidized followed by a pronounced rearrangement of the ligands within the $[\text{M}_2\text{S}_{11}]$ unit.

The S–S bond length in the S_2^{2-} anion amounts to 2.069(4) Å and is in the expected range for a S–S single bond (Table 4). The Ta–Ta distance within the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units amounts to 3.443(2) Å, which is too long for metal-to-metal interactions [$r(\text{Ta}^{5-}) = 0.69$ Å].²⁵

The most interesting feature of the structure is the connection scheme of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. Each $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ group shares common edges with two tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra, a common corner as well as a common edge with two tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. The interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via the tridentate $\text{P}(2)\text{S}_4^{3-}$ anions yields infinite $[\text{Ta}_2\text{S}_4(\text{P}(2)\text{S}_4)]_x$ chains running parallel to the crystallographic a axis (Figure 4). On the other hand, the connection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ building blocks via the tetradentate $\text{P}(1)\text{S}_4^{3-}$ anions leads to the formation of another chain $[\text{Ta}_2\text{S}_4(\text{P}(1)\text{S}_4)]_x$, which is directed along the c axis. In neighboring chains the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ building blocks exhibit the same orientation (Figure 4). In addition, the terminal S atom of the $\text{P}(2)\text{S}_4^{3-}$ anion in the $[\text{Ta}_2\text{S}_4(\text{P}(2)\text{S}_4)]_x$ chain always points into the same direction (Figure 4).

The layered $^{2-}[\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ anion extending within the (010) plane may be viewed as the condensation product of two chains that are running parallel to different crystallographic directions. The distinct connection scheme leads to the formation of cavities within the layers with ap-

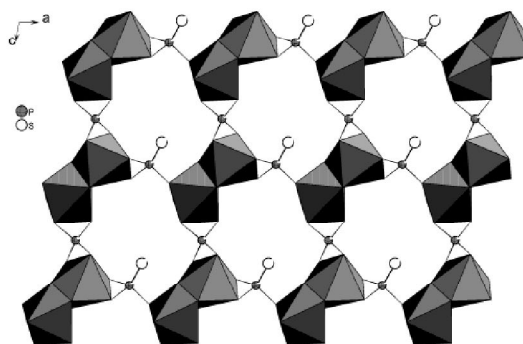


Figure 4. Interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) parallel to the crystallographic a axis and the interconnection of the individual chains by the tetradentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. Cs^+ cations are omitted for clarity.

proximate diameters of about 6.75–9.17 Å (measured from coordinate to coordinate) (Figure 4).

The average P–S bond lengths in the two unique PS_4^{3-} anions amount to 2.044 and 2.046 Å (Table 4). The individual P–S distances range from 1.967(4) Å ($\text{P}-\text{S}_{\text{t}}$, t = terminal) to 2.082(4) Å ($\text{P}-\text{S}_{\text{br}}$, br = bridging) (Table 4). The $[\text{PS}_4]$ tetrahedra are strongly distorted as is evidenced by the S–P–S angles between 97.5(2) and 115.2(2)° (Table 4). These distortions of the tetrahedra are similar to those found in other $[\text{PS}_4]$ containing compounds.^{8,26,27}

The two crystallographically independent alkali metal cations are in an 11-fold coordination ($\text{Cs}(1)$, average $\text{Cs}(1)$ –S distance 3.785 Å), and a 9-fold coordination ($\text{Cs}(2)$, average $\text{Cs}(2)$ –S distance 3.735 Å). The Cs^+ cations are located above and below the cavities. The average Cs–S bond lengths are in agreement with the sum of the ionic radii.²⁵

The structure of $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**) (Figure 5) is isotopic to that of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$.² In the structure $^{2-}[\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}]^{4-}$ anionic layers are separated by Cs atoms. The layers are also built of dimeric $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units and $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. The Ta–S distances of the two distinct $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ building blocks range from 2.179(3) to 2.786(3) Å. Each of the four crystallo-

(26) Cieren, X.; Angenault, J.; Couturier, J.-C.; Jaulmes, S.; Quarton, M.; Robert, F. *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 230–235.

(27) Derstroof, V.; Ensling, J.; Ksenofontov, V.; Güttlich, P.; Tremel, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1346–1354.

(25) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.

Layered Quaternary Tantalum Thiophosphates

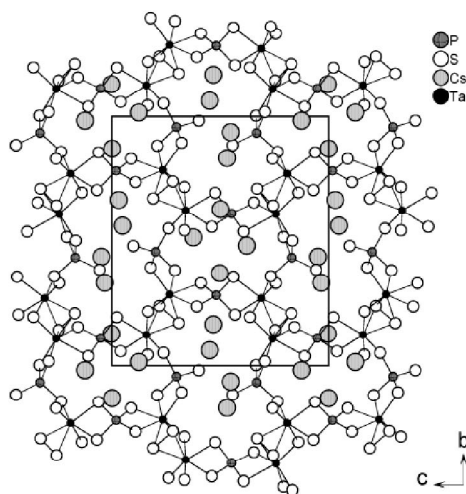


Figure 5. Crystal structure of $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) with view along $[1\ 0\ 0]$.

Table 5. Selected Distances (Å) and Angles (deg) for $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II)

Ta(1)–S(1)	2.548(3)	Ta(1)–S(7)	2.521(3)
Ta(1)–S(12)	2.524(3)	Ta(1)–S(14)	2.498(3)
Ta(1)–S(15)	2.633(2)	Ta(1)–S(17)	2.617(3)
Ta(1)–S(19)	2.254(3)	Ta(2)–S(1)	2.492(2)
Ta(2)–S(2)	2.522(2)	Ta(2)–S(8)	2.179(3)
Ta(2)–S(10)	2.577(3)	Ta(2)–S(12)	2.555(3)
Ta(2)–S(13)	2.546(3)	Ta(2)–S(19)	2.786(3)
Ta(3)–S(4)	2.551(3)	Ta(3)–S(5)	2.727(3)
Ta(3)–S(6)	2.484(3)	Ta(3)–S(9)	2.574(3)
Ta(3)–S(11)	2.559(3)	Ta(3)–S(16)	2.527(2)
Ta(3)–S(22)	2.183(3)	Ta(4)–S(3)	2.491(3)
Ta(4)–S(5)	2.244(3)	Ta(4)–S(6)	2.562(3)
Ta(4)–S(9)	2.550(3)	Ta(4)–S(18)	2.704(3)
Ta(4)–S(20)	2.579(3)	Ta(4)–S(21)	2.468(3)
S(1)–S(12)	2.059(4)	S(6)–S(9)	2.056(4)
P(1)–S(3)	2.104(4)	P(1)–S(4)	2.055(4)
P(1)–S(21)	2.064(4)	P(1)–S(24)	1.953(5)
P(2)–S(7)	2.071(4)	P(2)–S(10)	2.066(4)
P(2)–S(14)	2.089(4)	P(2)–S(23)	1.975(4)
P(3)–S(2)	2.058(4)	P(3)–S(13)	2.041(4)
P(3)–S(18)	2.029(4)	P(3)–S(20)	2.050(4)
P(4)–S(11)	2.043(4)	P(4)–S(15)	2.037(4)
P(4)–S(16)	2.066(4)	P(4)–S(17)	2.048(4)
S(4)–P(1)–S(3)	101.7(2)	S(4)–P(1)–S(21)	111.2(2)
S(21)–P(1)–S(3)	96.4(2)	S(24)–P(1)–S(3)	115.5(2)
S(24)–P(1)–S(4)	112.1(2)	S(24)–P(1)–S(21)	117.8(3)
S(7)–P(2)–S(14)	96.4(2)	S(10)–P(2)–S(7)	113.7(2)
S(10)–P(2)–S(14)	100.7(2)	S(23)–P(2)–S(7)	114.3(2)
S(23)–P(2)–S(10)	114.2(2)	S(23)–P(2)–S(14)	115.6(2)
S(13)–P(3)–S(2)	100.3(2)	S(13)–P(3)–S(20)	111.8(2)
S(18)–P(3)–S(2)	113.4(2)	S(18)–P(3)–S(13)	114.8(2)
S(18)–P(3)–S(20)	105.4(2)	S(20)–P(3)–S(2)	111.4(2)
S(11)–P(4)–S(16)	99.1(2)	S(11)–P(4)–S(17)	116.8(2)
S(15)–P(4)–S(11)	112.2(2)	S(15)–P(4)–S(16)	115.4(2)
S(15)–P(4)–S(17)	102.8(2)	S(17)–P(4)–S(16)	111.2(2)

graphically independent Ta atoms has a short bond to a sulfur atom (S(19), S(8), S(22), and S(5)) and the longest Ta–S bonds are again situated in trans position to the short Ta–S bonds (Table 5, Figure 6).

The Ta–Ta separations within the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units amount to 3.5407(7) Å for Ta(1)–Ta(2) and 3.4956(7) Å for Ta(3)–Ta(4) and they are a little bit longer than those in compound I. The S–S bond lengths in the S_2^{2-} anions of 2.059(4) and 2.056(4) Å are typical for a S–S single bond

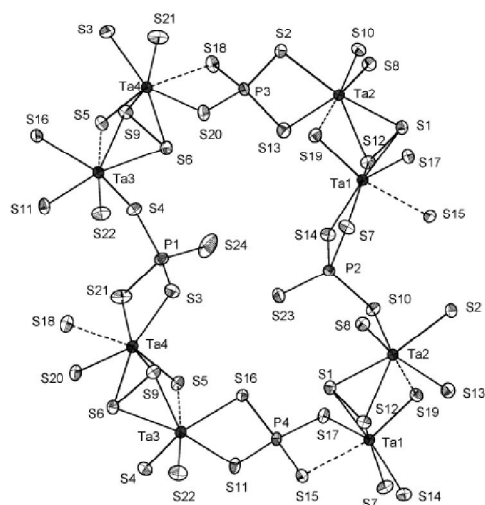


Figure 6. Interconnection of the two distinct $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units by $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) with atomic labeling. The ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The dashed lines represent the longest Ta–S bonds.

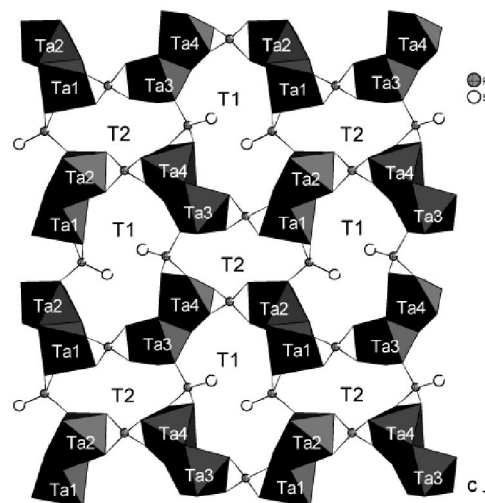


Figure 7. Interconnection of the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units via tridentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra in $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) parallel to the crystallographic b axis and the interconnection of the individual chains by the tetradentate $[\text{PS}_4]$ tetrahedra. Cs^+ cations are omitted for clarity.

(Table 5). The binding mode in the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ groups may be described as $[\text{Ta}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S}_2)(\text{S})_8]^{4+}$ and is identical with that found in I.

The connection mode between the $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ and $[\text{PS}_4]$ groups in compound II is closely related to that in compound I. Again, two infinite $[\text{Ta}_2\text{S}_4(\text{PS}_4)]_x$ chains are observed which are condensed to form the layered anion. One chain contains only $[\text{Ta}(1,2)\text{S}_{11}]$ or $[\text{Ta}(3,4)\text{S}_{11}]$ units and is directed along the b axis. In the second chain along the c axis $[\text{Ta}(1,2)\text{S}_{11}]$ and $[\text{Ta}(3,4)\text{S}_{11}]$ groups alternate (Figure 7). The P–S bond lengths range from 1.953(5) (P–S_t, t = terminal, average

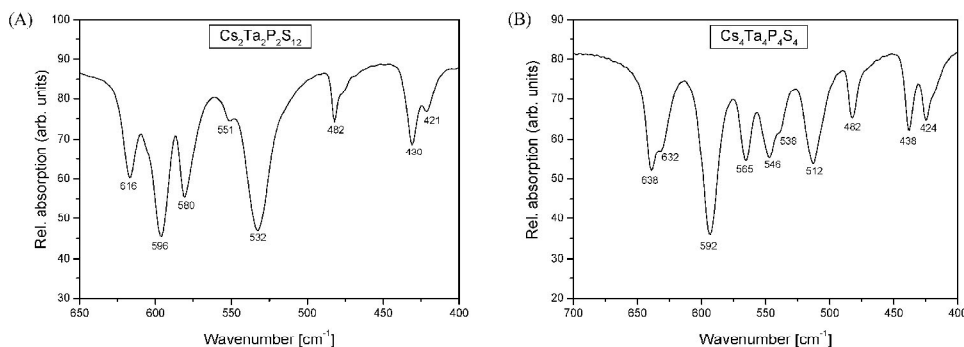


Figure 8. MIR spectra of $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) (A) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**) (B).

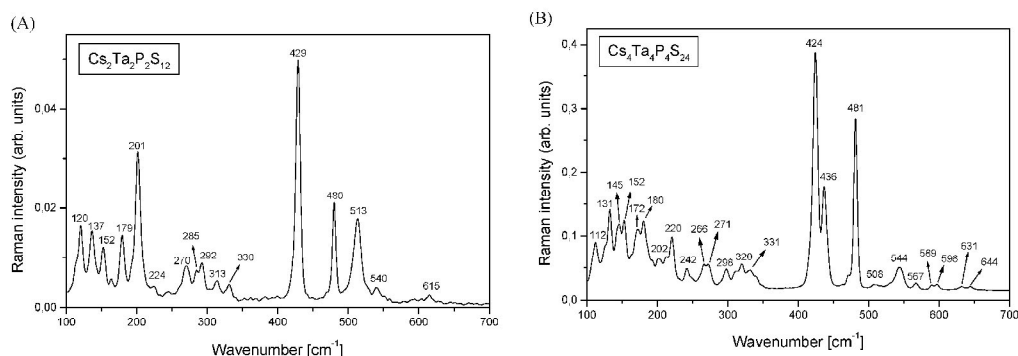


Figure 9. Raman spectra of $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) (A) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**) (B).

P–S: 1.964 Å) to 2.104(4) Å (P–S_{br}, br = bridging, average P–S_{br}: 2.059 Å) (Table 5) and are comparable with those observed in **I** and other thiophosphates.^{1,2,8,10} However, there are significant differences between the structures of **I** and **II**. In **II** the [Ta₂S₁₁] units change their orientation within the individual chains (compare Figures 4 and 7). The terminal S atom of the P(2)S₄³⁻ anion joining the [Ta(1,2)S₁₁] units along the *b* axis shows a left-right-left orientation (Figure 7) whereas the P(1)S₄³⁻ anion interconnecting the [Ta(3,4)S₁₁] blocks exhibits a right-left-right orientation (Figure 7).

A consequence of the distinct arrangement of the chains is the formation of layers with two types of cavities (T1, T2) (Figure 7). The larger cavity (T1) with an ellipsoidal shape has a diameter of about 4.09–9.65 Å (measured from coordinate to coordinate) and the smaller is nearly rectangular (T2) with dimensions of about 3.84–8.13 Å.

The four crystallographically independent Cs cations are located between the layers above and below the cavities. With a cutoff of 4.2 Å the Cs⁺ ions are in a 9-fold coordination (Cs(1), average Cs(1)–S distance 3.586 Å; Cs(3), average Cs(3)–S distance 3.769 Å), in a 10-fold coordination (Cs(2), average Cs(2)–S distance 3.781 Å) and in a 12-fold coordination (Cs(4), average Cs(4)–S distance 3.807 Å).

The density of compound **II** is significantly lower than that of **I** (Table 1). It can be assumed that the special ar-

rangement of the bulky [Ta₂S₁₁] units in **II** and the occurrence of two different cavities are responsible for the less dense packing of the constituents.

A comparison with the geometrical parameters of the isostructural compound Rb₄Ta₄P₄S₂₄ reveals only a slight influence of the Rb⁺ ions onto the geometric parameters of the layered anion. Because of the smaller ionic radius of Rb⁺ the unit cell parameters are slightly shorter and the unit cell volume is lower. The Ta–S bond lengths in Rb₄Ta₄P₄S₂₄ range from 2.172(2) to 2.770(2) Å (average 2.508 Å) and agree well with those found in compound **II**.

Optical Properties. The MIR spectra of $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (**I**) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (**II**) are shown in Figure 8. The spectrum of **I** displays absorptions at ca. 616, 596, 580, 551, 532, 482, 430, and 421 cm⁻¹. Using the data published for other [PS₄] containing compounds, the signals at 421, 430, 482, 532, 551, 596, and 616 cm⁻¹ may be assigned to P–S stretching vibrations.^{16,27–31} The remaining signal at 580 cm⁻¹ is attributed to a S–S stretching mode.³²

The spectrum of compound **II** exhibits absorptions at 638, 632, 592, 565, 546, 538, 512, 482, 438, and 424 cm⁻¹. The most intense absorption at 592 and the weak peak at 538

(28) McCarthy, T.; Kanatzidis, M. G. *J. Alloys Compd.* **1996**, *236*, 70–85.

(29) Löken, S.; Tremel, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 283–289.

(30) Gieck, C.; Tremel, W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (13), 2980–2987.

(31) Evain, M.; Quignec, M.; Brcc, R. *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 413–431.

Layered Quaternary Tantalum Thiophosphates

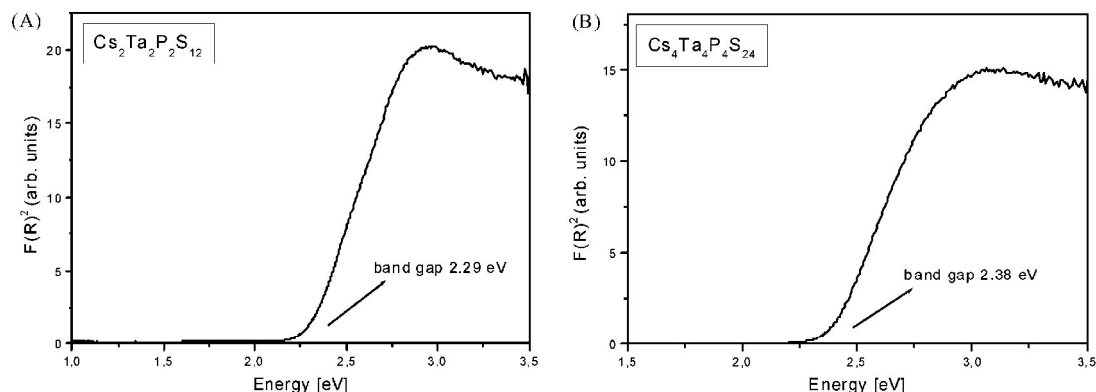


Figure 10. Transformed reflectance spectra of (A) $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (I) and (B) $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II).

cm^{-1} are due to S–S stretching vibrations.³² The remaining signals may be assigned to P–S stretching modes. The MIR spectrum of **II** is in good agreement with that of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$.²

Raman spectra of $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (I) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) are shown in Figure 9. In the spectrum of **I** very strong absorptions are located at 201, 429, 480, and 513 cm^{-1} . Resonances at lower energies (330–120 cm^{-1}) may be assigned to the S–P–S deformation modes of the $[\text{PS}_4]$ tetrahedra and the Ta–S stretching vibrations. The additional peak at 513 cm^{-1} can be tentatively assigned to a P–S stretching mode. Compound **II** exhibits strong absorptions at 424, 436, and 481 cm^{-1} which can be assigned to P–S stretching vibrations. The spectrum of **II** is in good agreement with the observed MIR data and the Raman spectrum of $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$.²

The UV/vis diffuse reflectance spectra of **I** and **II** are shown in Figure 10. The band gaps were estimated to approximately 2.29 eV (541 nm) for **I** and 2.38 eV (521 nm) for **II**. These values are in good agreement with the orange color of the crystals.

Thermal Properties. Further investigations have shown that $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) is also obtained with the same stoichiometric ratio as $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (I) at 773 K. This indicates that the formation of the structure depends on the temperature. Therefore, we investigated the possibility of a thermal conversion of compound **II** into compound **I**. In previous investigations with respect to the thermal behavior of ternary group 5 chalcogenides we have demonstrated that the directed thermal decomposition of compounds is a synthetic tool for the preparation of new compounds.³³ Compound **II** was loaded into a silica tube which was evacuated to 10^{-3} mbar and flame-sealed. The sample was heated to 873 K within 18 h and held at this temperature for 2 days. After

cooling to room temperature (cooling rate 3 K h^{-1}) the product was investigated with X-ray powder diffraction. The diffraction pattern of the material could be fully indexed on the basis of the pattern of compound **I**. According to the result of this experiment and as expected from the differing densities the thermodynamically more stable compound at room temperature should be **I**.

Summary

Two new quaternary tantalum thiophosphates $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (I) and $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) were prepared by applying an in situ formed melt containing $[\text{P}_x\text{S}_y]$ units, demonstrating the large potential of the synthesis method for the preparation of new and interesting compounds. An interesting observation is that in the structures only $[\text{PS}_4]^{3-}$ anions are found which act as tridentate or tetradentate ligands. The $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ units in the two compounds are interconnected by the $[\text{PS}_4]$ units in a different fashion and in the layered anions different cavities are formed. In compound **I** only one type of pore is observed, whereas the specific arrangement of the different building units in **II** leads to the formation of two different cavities. Interestingly, when $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ (II) is heated to 873 K it is fully converted into **I**. Further syntheses are under way to explore the quaternary group 5 thiophosphate system with the aim to prepare compounds that contain other $[\text{P}_x\text{S}_y]$ groups.

Acknowledgment. This research was supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We also thank I. Jeß for the measurement of the single crystal data.

Supporting Information Available: Tables of atomic coordinates, isotropic and anisotropic displacement parameters, and full bond lengths and angles (including details of the structure determinations) for compounds **I** and **II** (pdf) and crystallographic files for both (cif). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC035273K

(32) Müller, A.; Jaegermann, W.; Enemark, J. H. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 245–280.

(33) Stoll, P.; Näther, C.; Jess, I.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 563–568.

6. Inklusions- und Interkalationsverbindungen

Ternäre Übergangsmetallthiophosphate sind aufgrund ihrer niederdimensionalen Strukturen und ihren technologischen Anwendungen als Kathodenmaterial in Lithiumbatterien seit langem von besonderem Interesse [112, 113]. Bereits vor einigen Jahrzehnten sind die zweidimensionalen Schichtverbindungen der MPQ_3 -Familie (M = Übergangsmetall; Q = S, Se) und die entsprechenden interkalierten Alkalimetallverbindungen synthetisiert und eingehend untersucht worden [18-25]. Die Interkalation der ternären Schichtverbindungen kann dabei entweder chemisch mit *n*-Butyllithium oder elektrochemisch mit Lithium erfolgen. Anhand der interkalierten Produkte konnte gezeigt werden, dass die tiefliegenden und teilweise gefüllten Akzeptororbitale der hochoxidierten Metalle dieser Verbindungen für den Interkalationsprozess verantwortlich sind. Durch den Übertrag des Elektrons von den Alkalimetallen auf die MPQ_3 -Schichten kommt es zu signifikanten Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Wirtsgitters.

Auch die ternären Verbindungen der M-P-S-Familie mit Elementen der Gruppe 5, die bereits in Kapitel 1.4.1 vorgestellt wurden, sind seit langem von Interesse. Das Interesse an diesen Verbindungen beschränkt sich dabei nicht nur auf die niederdimensionalen Kristallstrukturen und die physikalischen Eigenschaften, sondern auch auf die Möglichkeit als Wirtsgitter für Alkalimetallkationen zu agieren und quaternäre interkalierte Produkte zu liefern. Da die hochoxidierten Metalle in diesen Verbindungen ebenfalls tiefliegende, leere oder partiell gefüllte Akzeptororbitale besitzen, die zusätzliche Elektronen aufnehmen können, sollten sie für Interkalationsprozesse prädestiniert sein. Bisher wurde aber kein interkaliertes Produkt dieser ternären Verbindungen strukturell charakterisiert. In Bezug auf ein besseres Verständnis, ob und wie derartige interkalierte Produkte als Materialien in Batterien Verwendung finden könnten, ist es äußerst wichtig neue Phasen zu synthetisieren und sie auf ihre physikalischen Eigenschaften hin zu untersuchen. In diesem Kapitel werden Inklusions- bzw. Interkalationsverbindungen vorgestellt, die durch Umsetzung der Metalle oder der binären Metallsulfide in reaktiven

Alkalipolythiophosphatschmelzen erhalten werden konnten. Bei der nachfolgenden Diskussion werden die Verbindungen, bei denen bisher nicht eindeutig nachgewiesen wurde, ob sich die Alkalimetalle ohne Zerstörung des Wirtsgitters vollständig entfernen lassen, als Inklusionsverbindungen bezeichnet. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es sich eventuell doch um interkalierte Produkte handelt. Die dargestellten Interkalationsverbindungen stellen von einem praktischen Gesichtspunkt aus eine neue Gruppe stabiler interkalierter Thiophosphate dar.

6.1 Synthese und Struktur von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Die Inklusionsverbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ konnte durch Reaktion von Rb_2S_3 , Niobpulver, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 2:1:3:10 bei 550°C dargestellt werden (Tab. 6.1.1) und fiel in Form schwarzer Polyeder an. Auch bei der Verwendung von $\text{Rb}_2\text{S}_3/\text{NbP}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{S}$ im Verhältnis 2:1:3:10 und Reaktion bei 600°C kann diese Verbindung synthetisiert werden. Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{ANb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ (A = Alkalimetall) werden immer wieder in der Literatur erwähnt [52, 95]. Die Strukturen und Eigenschaften sind allerdings bisher nicht publiziert worden. Auch die hypothetischen ternären Verbindungen " $\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ " bzw. " NbPS_6 " sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

	$\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$
Edukte	$\text{Rb}_2\text{S}_3 + \text{Nb} + \text{P}_4\text{S}_3 + \text{S}$
Verhältnis	2:1:3:10
Temperaturprogramm	4d bei 550°C , mit $3^\circ\text{C}/\text{h}$ auf RT
Einwaage	250 mg
Farbe, Habitus	Schwarze Polyeder

Tab. 6.1.1: Syntheseparameter für die Verbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$.

$\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $\overline{I}42d$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und leitet sich von der tetragonalen Struktur

von TaPS₆ ab. Der Kristall, mit dem die Daten für die Strukturlösung gesammelt wurden, war verzwillingt. Daher wurde eine Zwillingsverfeinerung unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.48(1) : 0.52. Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 6.1.2 aufgeführt. Detaillierte Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 272.

	RbNb₂P₂S₁₂
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₂ d (Nr. 122)
a [Å]	15.917(2)
b [Å]	15.917(2)
c [Å]	13.161(3)
V [Å³]	3334.5(9)
Z	8
R_{int}	0.0409
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0257
wR2 (alle Reflexe)	0.0670
GOOF	0.872

Tab. 6.1.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von RbNb₂P₂S₁₂. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Das Niobatatom und die 6 Schwefelatome befinden sich auf allgemeinen Lagen, während sich das Rubidiumatom und die 2 Phosphoratome auf speziellen Lagen befinden. Die Kristallstruktur von RbNb₂P₂S₁₂ ist in Abbildung 6.1.1 dargestellt. Das Grundgerüst der Tunnelstruktur steht in enger Verwandtschaft zur TaPS₆-Struktur. Das dreidimensionale Netzwerk wird aus zweifach-überkappten biprismatischen [Nb₂S₁₂]-Einheiten und tetraedrischen [PS₄]-Gruppen aufgebaut. Die Verknüpfung dieser Basiseinheiten führt zur Ausbildung von zwei unterschiedlich grossen Tunneln entlang der kristallographischen c-Achse, in denen sich die Rubidiumatome befinden.

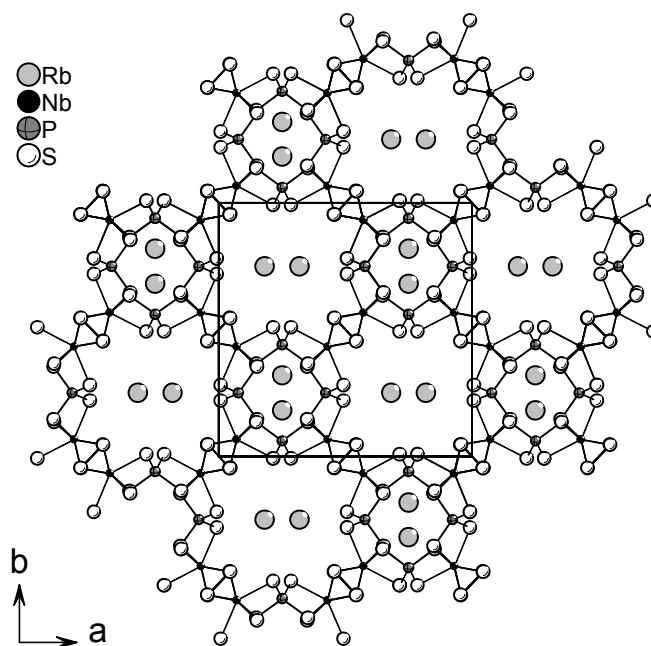


Abb. 6.1.1: Kristallstruktur der Verbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

Die biprismatische $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit entsteht durch Verknüpfung von zwei $[\text{NbS}_8]$ -Prismen über eine gemeinsame rechteckige Fläche. Jedes Nb-Atom, welches formal in der Oxidationsstufe +V vorliegt, ist dabei von zwei $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anionen und vier terminalen S^{2-} -Anionen umgeben (Abb. 6.1.2). Die Nb-S-Abstände liegen zwischen 2.503(2) und 2.617(2) Å (mittlerer Nb-S-Abstand: 2.550 Å) (Tab. 6.1.3). Die S-S-Abstände in den beiden S_2^{2-} -Anionen in den $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten von 2.028 Å liegen im typischen Bereich von S-S-Einfachbindungen. Der Abstand zwischen den Nb-Zentren beträgt 3.1084(7) Å und ist damit signifikant länger als in $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten, in denen Niob in der Oxidationsstufe +IV vorliegt [49, 51, 93]. Jede $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit ist, wie in TaPS_6 , über Kantenverknüpfung von vier $[\text{PS}_4]$ -Gruppen umgeben. Die Bindungen der $[\text{PS}_4]$ -Gruppen verlaufen in Bezug auf die $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten "aufwärts", "abwärts" und "seitwärts" und bilden somit die dreidimensionale Tunnelstruktur. Die mittleren P-S-Abstände in den beiden Tetraedern betragen 2.038 Å für $[\text{P}(1)\text{S}_4]$ und 2.039 Å für $[\text{P}(2)\text{S}_4]$ (Tab. 6.1.3). Die S-P-S-Winkel der beiden $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder liegen zwischen 101.36(5) und 115.30(6)° (Tab. 6.1.4).

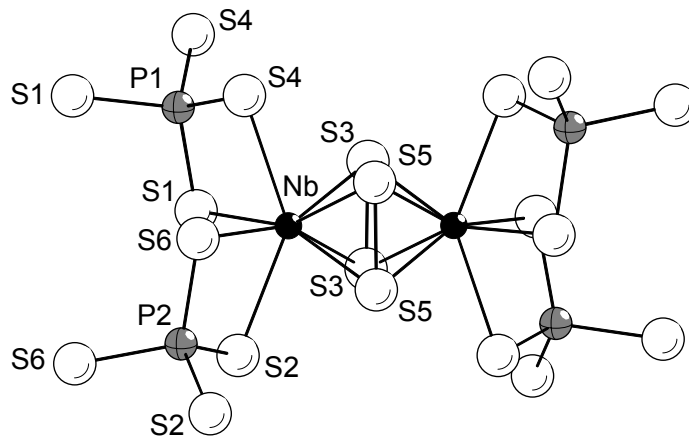


Abb. 6.1.2: Struktur der dimeren $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheit in $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ und die vier über Kanten verknüpften $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder.

Bindungsabstände [Å]	
Nb(1) – S(1)	2.549(2)
Nb(1) – S(2)	2.617(2)
Nb(1) – S(3)	2.503(2)
Nb(1) – S(3)	2.518(2)
Nb(1) – S(4)	2.591(2)
Nb(1) – S(5)	2.513(2)
Nb(1) – S(5)	2.535(2)
Nb(1) – S(6)	2.572(2)
S(3) – S(3)	2.028(3)
S(5) – S(5)	2.028(2)
Nb - Nb	3.1084(7)
P(1) – S(1)	2.035(2) (x2)
P(1) – S(4)	2.041(2) (x2)
P(2) – S(2)	2.045(2) (x2)
P(2) – S(6)	2.033(2) (x2)

Tab. 6.1.3: Ausgewählte Bindungsabstände in $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungswinkel [°]	
S(1)-P(1)-S(1)	108.5(2)
S(1)-P(1)-S(4)	102.51(5) (x2)
S(1)-P(1)-S(4)	114.24(5) (x2)
S(4)-P(1)-S(4)	115.0(2)
S(2)-P(2)-S(2)	113.9(2)
S(6)-P(2)-S(2)	101.36(5) (x2)
S(6)-P(2)-S(2)	115.30(6) (x2)
S(6)-P(2)-S(6)	110.1(2)

Tab. 6.1.4: Ausgewählte Bindungswinkel in $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Verknüpfung der $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten und tetraedrischen $[\text{PS}_4]$ -Gruppen erfolgt entlang der kristallographischen c-Achse in alternierender Weise unter Ausbildung von schraubenförmigen Ketten um die vierzählige Achse. Benachbarte Helices mit identischem Rotationssinn sind über gemeinsame $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten verbunden, während benachbarte Helices mit entgegengesetztem Rotationssinn über gemeinsame $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder verbunden sind (Abb. 6.1.3).

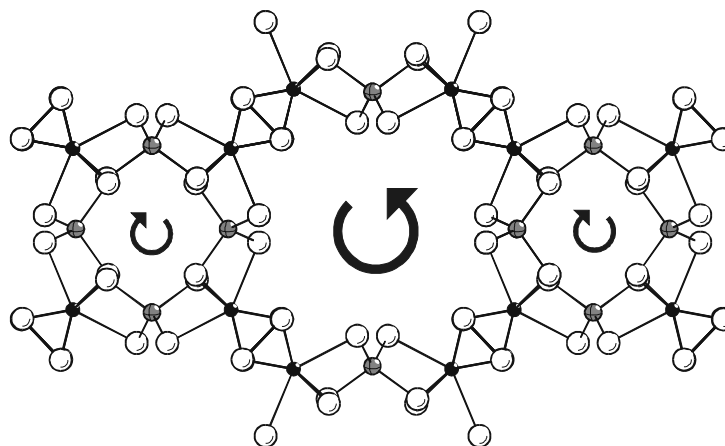


Abb. 6.1.3: Tunnelstruktur der Verbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ mit Blick entlang $[0\ 0\ 1]$. Die schwarzen Pfeile zeigen den Rotationssinn der Helices.

Die Verknüpfung der dimeren $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten durch die $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder zum dreidimensionalen Netzwerk führt zur Ausbildung von zwei unterschiedlich grossen Tunneln entlang der kristallographischen c-Achse. Innerhalb dieser

Tunnel befinden sich die Rubidiumkationen, die von acht Schwefelatomen in Form eines irregulären Polyeders umgeben sind. Der mittlere Rb-S-Abstand beträgt 3.561 Å und entspricht der Summe der Ionenradien [$r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ Å}$ (KZ = 8), $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$] [100].

6.1.1 Optische Eigenschaften von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Das MIR-Spektrum der Verbindung $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ zeigt zwei intensive Absorptionen bei 589 und 566 cm^{-1} , sowie zwei sehr schwache Banden bei 553 und 467 cm^{-1} . Des weiteren ist noch eine Schulter bei 583 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 6.1.4). Die Banden bei 589 und 583 cm^{-1} können S-S-Schwingungen zugeordnet werden, während die restlichen Banden von P-S-Moden verursacht werden.

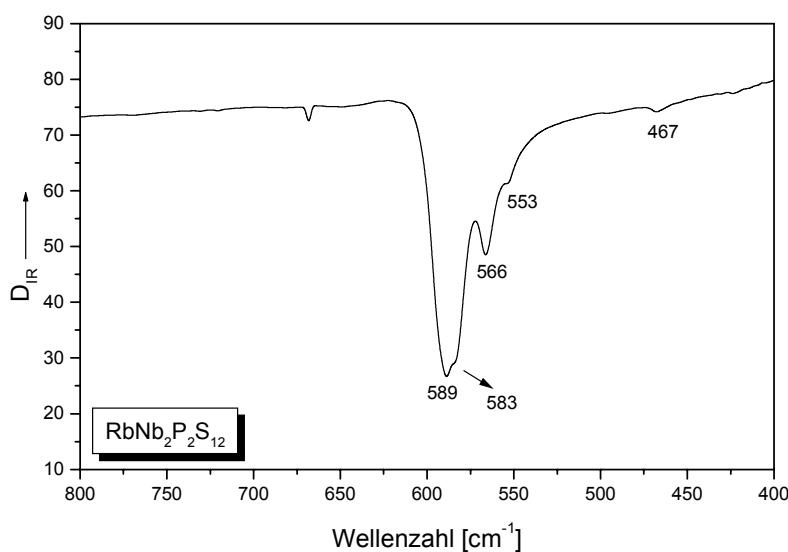


Abb. 6.1.4: MIR-Spektrum von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$.

6.2 Synthese und Struktur von $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$

Die Interkalationsverbindungen $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$ wurden unter Verwendung von A_2S_3 ($A = K, Rb$), TaS_2 , P_2S_5 und Schwefelpulver im Verhältnis 1:4:2:8 bei 600°C dargestellt (Tab. 6.2.1). Während der präparativen Arbeiten konnte auch die entsprechende ternäre Verbindung $TaPS_6$ erhalten werden. Da für die Beschreibung der Strukturen ein Vergleich mit der ternären Verbindung unerlässlich ist, wird die Verbindung bei der weiteren Diskussion mit aufgeführt.

	$K_{0.38}TaPS_6$	$Rb_{0.46}TaPS_6$	$TaPS_6$
Edukte	$K_2S_3 + TaS_2 + P_2S_5 + S$	$Rb_2S_3 + TaS_2 + P_2S_5 + S$	$Rb_2S_3 + TaS_2 + P_2S_5 + S$
Verhältnis	1:4:2:8		2:1:3:10
Temperaturprogramm	6d bei 600°C, 3°C/h auf 250°C, in 6h auf RT	4d bei 600°C, 3°C/h auf 250°C, in 6h auf RT	6d bei 500°C, 3°C/h auf RT
Einwaage	250 mg	200 mg	250 mg
Farbe, Habitus	Schwarze Polyeder	Schwarze Polyeder	Schwarze Bipyramiden

Tab. 6.2.1: Syntheseparameter für die Verbindungen $K_{0.38}TaPS_6$, $Rb_{0.46}TaPS_6$ und $TaPS_6$.

Die chemische Zusammensetzung der $TaPS_6$ -Kristalle wurde mit der EDX-Analyse bestimmt. Des Weiteren wurde die Homogenität des Produktes mit Pulverdiffraktometrie überprüft und die Zellparameter an einem Einkristall auf dem Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die unterschiedlichen Morphologien der Kristalle von $TaPS_6$ (Bipyramiden) und der interkalierten Phase $K_{0.38}TaPS_6$ (Vielflächner) sind in den SEM-Aufnahmen zu erkennen (Abb. 6.2.1). Die Verbindungen kristallisieren in den tetragonalen Raumgruppen $I4_1/acd$ ($K_{0.38}TaPS_6$) und $I4_2d$ ($Rb_{0.46}TaPS_6$) mit sechzehn Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Einkristall der Verbindung $Rb_{0.46}TaPS_6$ war verzwilligt und es wurde eine Zwillingsverfeinerung unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.49(2) : 0.51. $Rb_{0.46}TaPS_6$ wurde in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4_2d$ verfeinert, obwohl sich die Struktur

auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4_1/acd$ verfeinern lässt. In der Raumgruppe $\bar{I}42d$ kann die absolute Struktur nicht bestimmt werden (Flack x -Parameter = 0.5). Die Raumgruppe wurde trotzdem aus zwei Gründen gewählt: Zum einen sind die Gütefaktoren in $\bar{I}42d$ sehr viel besser als in $I4_1/acd$ ($R1(F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.0670$; $wR2$ (alle Reflexe) = 0.1797) (Tab. 6.2.2). Zum anderen verletzen 68 der 123 Reflexe die Auslöschungsbedingung für eine a -Gleitspiegelebene und 135 von 332 Reflexen die Auslöschungsbedingung für eine c -Gleitspiegelebene, während keiner der 159 Reflexe die Auslöschungsbedingung für eine d -Gleitspiegelebene verletzt. Zusätzlich wurden zwei weitere Einkristalle auf dem IPDS vermessen. Die gesammelten Datensätze zeigten den selben Befund.

Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 6.2.2 aufgeführt. Detaillierte Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 276 für $K_{0,38}TaPS_6$ und auf Seite 279 für $Rb_{0,46}TaPS_6$.

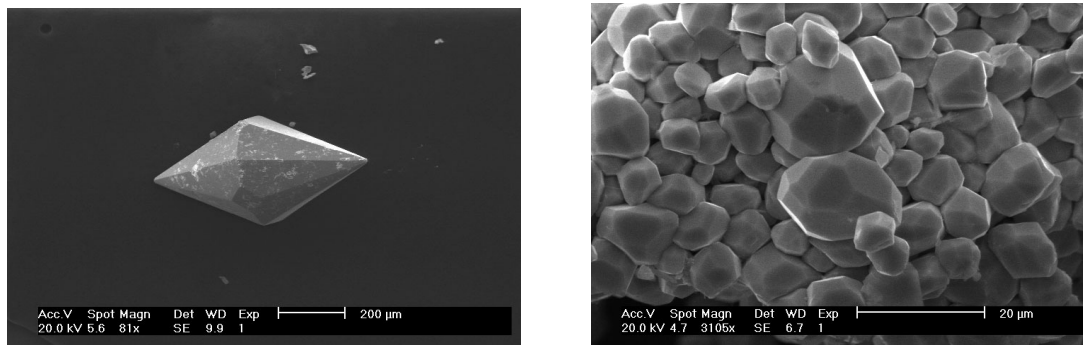


Abb. 6.2.1: SEM-Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen TaPS₆ (links) und K_{0,38}TaPS₆ (rechts).

	$K_{0.38}TaPS_6$	$Rb_{0.46}TaPS_6$
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4_1/acd$ (Nr. 142)	$I\bar{4}2d$ (Nr. 122)
a [Å]	15.920(2)	15.880(2)
b [Å]	15.920(2)	15.880(2)
c [Å]	13.150(3)	13.156(2)
V [Å³]	3332.8(9)	3317.7(5)
Z	16	
R_{int}	0.0402	0.0584
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0372	0.0253
wR2 (alle Reflexe)	0.0831	0.0595
GOOF	1.140	1.131

Tab. 6.2.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse der Verbindungen $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

In $K_{0.38}TaPS_6$ befinden sich die S-Atome auf allgemeinen Lagen, während sich das K-, Ta- und P-Atom auf einer speziellen Lage befindet. In $Rb_{0.46}TaPS_6$ befindet sich das Ta-Atom und die 6 S-Atome auf allgemeinen Lagen. Das Rb-Atom und die 2 P-Atome befinden sich auf speziellen Lagen. Die K- und Rb-Gehalte wurden durch Verfeinerung der jeweiligen Lagen bestimmt (K-Gehalt entspricht $K_{0.38(3)}$: sof = 0.193(8); Rb-Gehalt entspricht $Rb_{0.46(2)}$: sof = 0.461(3)). Die Kristallstrukturen von $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$ sind in Abbildung 6.2.2 dargestellt. Die dreidimensionalen Strukturen werden aus zweifach-überkappten biprismatischen $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten und tetraedrischen $[PS_4]$ -Gruppen aufgebaut. Die Grundstruktur dieses Netzwerkes steht in enger Verwandtschaft zu den ternären Verbindungen $TaPS_6$ und $Ta_4P_4S_{29}$, die bereits in Kapitel 1.4.1 vorgestellt wurden.

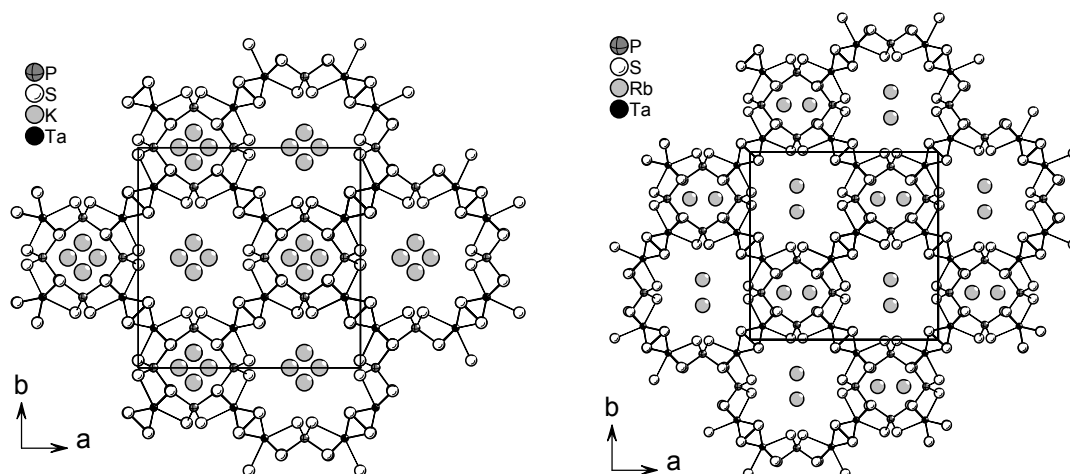


Abb. 6.2.2: Kristallstrukturen von $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

Jedes unabhängige Ta-Atom ist von acht Schwefelatomen in einer zweifach-überkappten trigonal prismatischen Anordnung umgeben. Zwei $[TaS_8]$ -Prismen sind über eine gemeinsame rechteckige Fläche zu biprismatischen $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten verbunden (Abb. 6.2.3). Die Ta-S-Abstände liegen zwischen 2.519(2) und 2.597(2) Å (mittlerer Ta-S-Abstand: 2.549 Å) in $K_{0.38}TaPS_6$ und zwischen 2.493(3) und 2.600(3) Å (mittlerer Ta-S-Abstand: 2.542 Å) in $Rb_{0.46}TaPS_6$ (Tab. 6.2.3). Die mittleren Ta-S-Abstände sind gut vergleichbar mit den Abständen, die in den Verbindungen $TaPS_6$ (2.536 Å) und $Ta_4P_4S_{29}$ (2.539 Å) beobachtet werden. Der S-S-Bindungsabstand in den S_2^{2-} -Anionen von 2.053(5) Å in $K_{0.38}TaPS_6$, sowie der mittlere S-S-Abstand von 2.040 Å in $Rb_{0.46}TaPS_6$ sind typisch für S-S-Einfachbindungen. Ein sehr interessantes Merkmal stellen die Abstände der Ta-Zentren in den dimeren Einheiten dar. In $K_{0.38}TaPS_6$ beträgt dieser Abstand 3.142(2) Å und in $Rb_{0.46}TaPS_6$ 3.1011(5) Å. Im Vergleich mit den Werten, die für $TaPS_6$ (3.365(1) Å) und $Ta_4P_4S_{29}$ (3.384(1) Å) beobachtet werden, sind diese Abstände signifikant kürzer (Tab. 6.2.3 und 6.2.7). Die Bindungsverkürzung wird durch die Aufnahme von Elektronen, welche von den Alkalimetallen abgegeben werden, verursacht. Dabei wird der Ta-Ta-Abstand mit zunehmender Zahl aufgenommener Elektronen kürzer wie der Vergleich des Abstandes in $K_{0.38}TaPS_6$ mit dem in $Rb_{0.46}TaPS_6$ belegt. Dieser Befund bestätigt, dass die tief liegenden Akzeptororbitale der hochoxidierten Metalle in

den dimeren Baueinheiten die Interkalation von Alkalimetallen mit einem gleichzeitigen Elektronentransfer in die M-P-S-Phasen möglich machen [72].

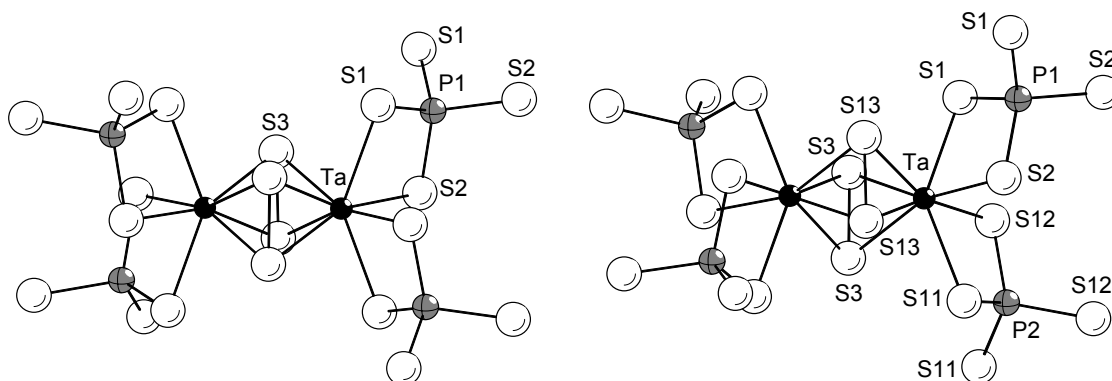


Abb. 6.2.3: Struktur der dimeren $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten in $K_{0,38}TaPS_6$ (links) und $Rb_{0,46}TaPS_6$ (rechts) und die vier über Kanten verknüpften $[PS_4]$ -Tetraeder.

	$K_{0,38}TaPS_6$	$Rb_{0,46}TaPS_6$
Ta - S(1)	2.597(2) (x2)	2.582(3)
- S(11)		2.600(3)
Ta - S(2)	2.541(2) (x2)	2.528(3)
- S(12)		2.561(3)
Ta - S(3)	2.519(2) (x2)	2.524(3)
Ta - S(3)	2.542(2) (x2)	2.541(3)
Ta - S(13)		2.493(3)
Ta - S(13)		2.514(3)
Ta - Ta	3.142(2)	3.1011(5)
S(3) - S(3)	2.053(5) (x2)	2.069(7)
S(13) - S(13)		2.012(6)
P(1) - S(1)	2.046(4) (x2)	2.040(4) (x2)
P(1) - S(2)	2.042(3) (x2)	2.034(3) (x2)
P(2) - S(11)		2.050(4) (x2)
P(2) - S(12)		2.033(3) (x2)

Tab. 6.2.3: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindungen $K_{0,38}TaPS_6$ und $Rb_{0,46}TaPS_6$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten sind über gemeinsame Kanten mit vier tetradentat agierenden $[PS_4]$ -Gruppen verknüpft und bilden auf diese Weise die dreidimensionale Tunnelstruktur von $TaPS_6$. Die mittleren P-S-Abstände von

2.044 Å in $K_{0.38}TaPS_6$ und 2.039 Å in $Rb_{0.46}TaPS_6$ sind in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für die ternären Verbindungen gefunden werden. Die S-P-S-Bindungswinkel deuten auf eine signifikante Verzerrung der $[PS_4]$ -Tetraeder hin (Tab. 6.2.4).

	$K_{0.38}TaPS_6$	$Rb_{0.46}TaPS_6$
S(1)-P(1)-S(1)	113.9(2)	115.0(2)
S(2)-P(1)-S(1)	101.83(9) (x2)	101.9(2) (x2)
S(2)-P(1)-S(1)	115.27(10) (x2)	114.3(2) (x2)
S(2)-P(1)-S(2)	109.2(2)	109.6(2)
S(11)-P(2)-S(11)		113.9(2)
S(12)-P(2)-S(11)		100.8(2) (x2)
S(12)-P(2)-S(11)		116.0(2) (x2)
S(12)-P(2)-S(12)		109.7(2)

Tab. 6.2.4: Ausgewählte Bindungswinkel in $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die alternierende Verknüpfung der $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten und der $[PS_4]$ -Tetraeder führt zu links- und rechtsdrehenden unendlichen, schraubenförmigen Ketten um die vierzählige Achse (Abb. 6.2.4). Benachbarte Helices mit identischem Rotationssinn sind über gemeinsame $[Ta_2S_{12}]$ -Einheiten verbunden, benachbarte Helices mit entgegengesetztem Rotationssinn sind über gemeinsame $[PS_4]$ -Tetraeder verbunden. Die Gerüstichte der Verbindungen A_xTaPS_6 beträgt 4.8 Polyeder pro 1000 \AA^3 .

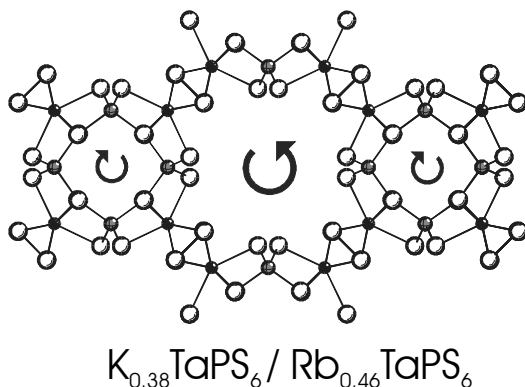


Abb. 6.2.4: Tunnelstruktur der interkalierten Phasen mit Blick entlang $[0\ 0\ 1]$. Die schwarzen Pfeile zeigen den Rotationssinn der Helices.

Das vorgestellte Verknüpfungsschema führt zur Ausbildung von kleinen und großen Tunneln entlang der c-Achse mit einem Durchmesser von ungefähr 3 und 5 Å. In diesen Tunneln befinden sich die Alkalimetallkationen. Bereits Fiechter et al. haben die Möglichkeit erkannt, fremde Atome oder kleine Moleküle in die Kanäle der TaPS₆-Struktur einzulagern. Die Radien der Alkalimetallkationen sind im Vergleich zum Durchmesser der Tunnel klein [$r(\text{K}^+) = 1.51 \text{ \AA}$, $r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$ (CN8)] [100]. Die hohe Mobilität der Alkalimetallkationen in den Kanälen spiegelt sich in den hohen anisotropen Auslenkungsparametern wider (Tab. 6.2.5).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
K	25(5)	74(9)	77(9)
Rb	72(1)	24(1)	63(1)

Tab. 6.2.5: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] für die Alkalimetallkationen in $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ und $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Alkalimetallkationen sind unter Ausbildung irregulärer Polyeder jeweils von acht Schwefelatomen umgeben (Tab. 6.2.6). Der mittlere A-S-Abstand beträgt 3.509 Å für $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ und 3.551 Å für $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$. Die K-S- als auch Rb-S-Abstände sind damit etwa 0.1 Å größer als die Summe der Ionenradien [$r(\text{K}^+) = 1.51 \text{ \AA}$, $r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$ (KZ = 8); $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$].

	$\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$	$\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$
K - S(1)	3.36(2) (x2)	
K - S(2)	3.22(2) (x2)	
K - S(2)	3.525(3) (x2)	
K - S(3)	3.920(7) (x2)	
Rb - S(2)		3.351(3) (x2)
Rb - S(3)		3.886(3) (x2)
Rb - S(11)		3.450(3) (x2)
Rb - S(12)		3.518(3) (x2)

Tab. 6.2.6: Ausgewählte Bindungsabstände in den Verbindungen $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ und $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Der Vergleich der geometrischen Parameter mit denen der ternären Verbindung TaPS_6 zeigt nur einen geringen Einfluss der interkalierten Alkalimetallkationen. Durch die Einlagerung werden die Zellparameter etwas länger und das Zellvolumen wird größer (Tab. 6.2.7).

	$\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$	$\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$	TaPS_6	$\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{29}$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/acd$ (Nr. 142)	$I4_2d$ (Nr. 122)	$I4_1/acd$ (Nr. 142)	$P4_32_12$ (Nr. 96)
Z	16	16	16	4
a [Å]	15.920(2)	15.880(2)	15.849(3)	15.5711(7)
b [Å]	15.920(2)	15.880(2)	15.849(3)	15.5711(7)
c [Å]	13.150(3)	13.156(2)	13.143(4)	13.6516(8)
V [Å³]	3332.8(9)	3317.7(5)	3301.4	3309.9(5)
$d_{\text{Ta-Ta}}$/Å	3.142(2)	3.1011(5)	3.365(1)	3.384(1)

Tab. 6.2.7: Kristalldaten und Ta-Ta-Abstände der Verbindungen $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$, $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$, TaPS_6 und $\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{29}$.

Eine überraschende Beobachtung ist, dass das Elementarzellvolumen von $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$ grösser als das von $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ ist (Tab. 6.2.7). Dies ist auf den deutlich kürzeren Ta-Ta-Abstand in der Rubidiumverbindung zurückzuführen ($\Delta\text{Ta-Ta} = -0.041 \text{ Å}$ für $(\text{Ta-Ta})_{\text{K}} - (\text{Ta-Ta})_{\text{Rb}}$). Um genau diesen Betrag von 0.04 Å sind die Gitterparameter a und b in $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$ kürzer als in der Kaliumverbindung.

6.2.1 Deinterkalation von $K_{0.38}TaPS_6$

Die Deinterkalation von $K_{0.38}TaPS_6$ wurde nach einer Vorschrift von B. Sander durchgeführt [114]. Als Deinterkalationsmittel diente eine Lösung von elementarem Iod in trockenem Acetonitril. Das Konzentrationsverhältnis betrug 5 mg Iod pro 1 ml Acetonitril. Etwa 60 mg des interkalierten Produktes wurden mit einem Gemisch aus 15 ml Acetonitril und 75 mg Iod versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels mit Acetonitril, Aceton und Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und mit EDX und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die EDX-Analyse zeigt lediglich die Anwesenheit der drei Elemente Ta, P und S an. Das deinterkalierte Kalium befindet sich in der Acetonitrillösung. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnten in dem Rückstand im Rasterelektronenmikroskop neben elementarem Iod auch kleine würfelförmige KI-Kristalle beobachtet werden. Die Pulverdiffraktogramme der interkalierten und deinterkalierten Proben sind auf den ersten Blick identisch (Abb. 6.2.5), was sich durch den geringen Einfluss der interkalierten Alkalimetalle auf die Zellparameter erklären lässt. Bei genauerer Analyse ist allerdings deutlich zu erkennen, dass die Reflexe der deinterkalierten Probe im Bereich von $30-38^\circ 2\theta$ etwas zu höheren 2θ -Werten verschoben sind (Abb. 6.2.6).

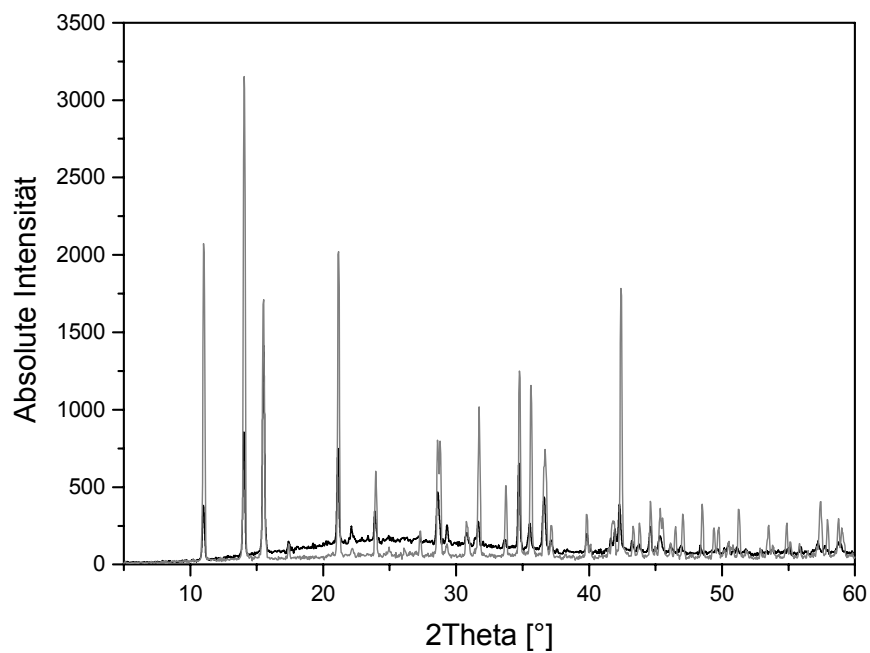


Abb. 6.2.5: Pulverdiffraktogramme der interkalierten Phase $K_{0.38}TaPS_6$ (schwarz) und der deinterkalierten Phase (grau).

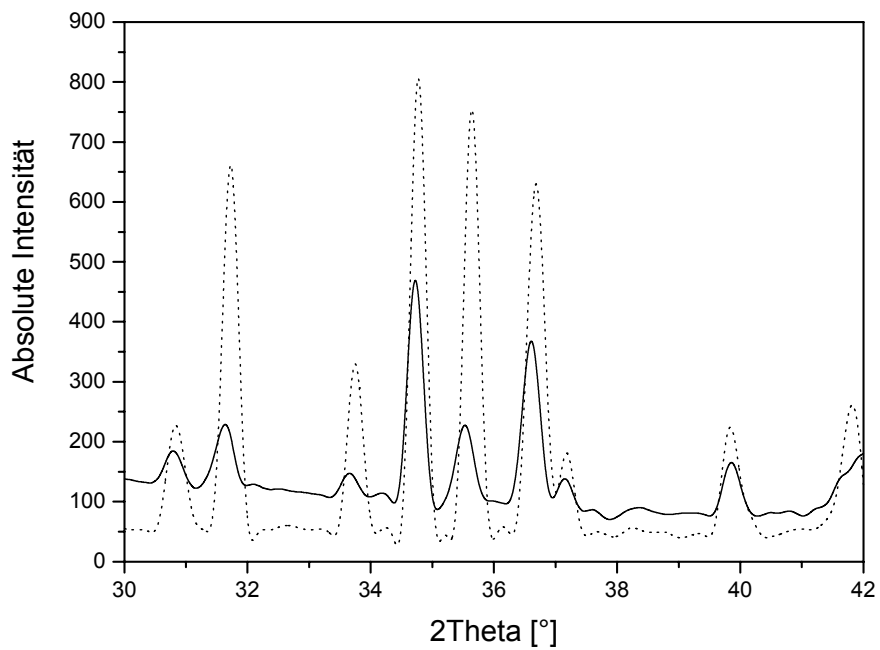


Abb. 6.2.6: Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen der interkalierten (schwarz) und deinterkalierten (gepunktet) Phase im Bereich $30-42^\circ 2\theta$.

6.2.2 Optische Eigenschaften von $K_{0.38}TaPS_6$, $Rb_{0.46}TaPS_6$ und von $TaPS_6$

Die MIR-Spektren der interkalierten Verbindungen $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$, sowie das Spektrum von $TaPS_6$ sind in Abbildung 6.2.7 und 6.2.8 gezeigt. Die schwingungsspektroskopisch relevanten Einheiten stellen die $[Ta_2(S_2)_2]$ -Käfige und die tetraedrischen $[PS_4]$ -Gruppen dar. Das MIR-Spektrum von $K_{0.38}TaPS_6$ zeigt zwei intensive Banden bei 591 und 564 cm^{-1} , sowie eine sehr schwache Schulter bei 556 cm^{-1} . Die Absorption bei 591 cm^{-1} kann einer S-S-Schwingung zugeordnet werden, während es sich bei der Bande bei 564 cm^{-1} um die asymmetrische Streckschwingung der $[PS_4]$ -Tetraeder handelt. Die Schulter bei 556 cm^{-1} kann ebenfalls einer P-S-Schwingung zugeordnet werden. In dem MIR-Spektrum von $Rb_{0.46}TaPS_6$ sind drei intensive Banden bei 590 , 584 und 564 cm^{-1} , sowie zwei weniger intensive Absorptionen bei 553 und 468 cm^{-1} zu beobachten. Auf Grund der im Vergleich zur Kaliumverbindung unterschiedlichen Symmetrie in $Rb_{0.46}TaPS_6$ liegen zwei unterschiedliche S-S-Abstände vor, weshalb ein Dublett bei 590 und 584 cm^{-1} beobachtet wird. Die übrigen Banden können P-S-Schwingungen zugeordnet werden. In dem MIR-Spektrum von $TaPS_6$ werden zwei intensive Absorptionen bei 588 und 570 cm^{-1} und zwei weniger intensive bei 560 und 546 cm^{-1} beobachtet. Die Zuordnung der Banden ist analog zu denen für die interkalierten Proben.

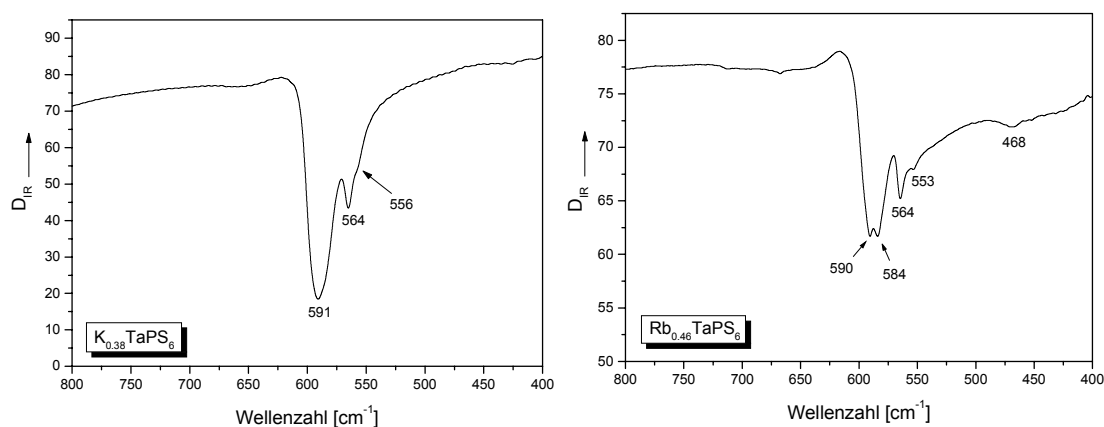


Abb. 6.2.7: MIR-Spektren von $K_{0.38}TaPS_6$ (links) und $Rb_{0.46}TaPS_6$ (rechts).

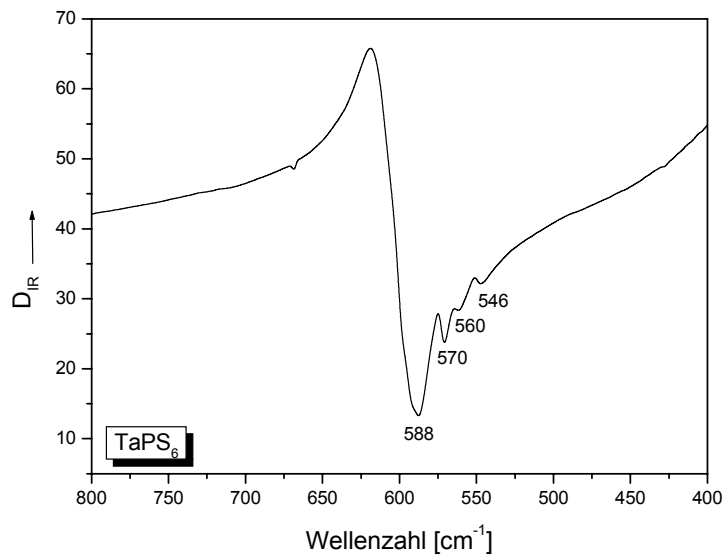


Abb. 6.2.8: MIR-Spektrum von TaPS₆.

6.3 Synthese und Struktur von $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$

Die Reaktion von A_2S_3 ($A = K, Rb$), Tantalpulver, P_2S_5 und Schwefel im Verhältnis 1:8:3:10 führte bei $500^\circ C$ zur Bildung der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$ (Tab. 6.3.1). Diese können als Inklusionsverbindungen der hypothetischen, ternären Verbindung "TaPS₅" betrachtet werden, welche in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurde.

	$K_{0.41}TaPS_5$	$Rb_{0.43}TaPS_5$
Edukte	$K_2S_3 + Ta + P_2S_5 + S$	$Rb_2S_3 + Ta + P_2S_5 + S$
Verhältnis	1:8:3:10	
Temperaturprogramm	4d bei $500^\circ C$, $2^\circ C/h$ auf $250^\circ C$, in 10h auf RT	4d bei $500^\circ C$, $3^\circ C/h$ auf $150^\circ C$, in 6h auf RT
Einwaage	400 mg	250 mg
Farbe, Habitus	Schwarze Polyeder	Schwarze Polyeder

Tab. 6.3.1: Syntheseparameter für die Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$.

Die beiden Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$ sind isotyp und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd mit sechzehn Formeleinheiten pro Elementarzelle. (Tab. 6.3.2). Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich in Kapitel 11.2 auf Seite 283 für $K_{0.41}TaPS_5$ und auf Seite 286 für $Rb_{0.43}TaPS_5$.

In den Strukturen befinden sich die Ta-, P- und S-Atome auf allgemeinen Lagen, während sich die jeweiligen Alkalimetallatome auf speziellen Lagen befinden. Die K- und Rb-Gehalte wurden durch Verfeinerung der jeweiligen Alkalimetall-Lagen bestimmt (K-Gehalt entspricht $K_{0.40(2)}$: sof = 0.202(6); Rb-Gehalt entspricht $Rb_{0.425(8)}$: sof = 0.212(4)).

Die Struktur wird aus $[Ta_2S_{10}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Tetraedern, welche zu Schichten verknüpft sind, aufgebaut. Die Alkalimetallkationen befinden sich in den Löchern der Schichten (Abb. 6.3.1 und 6.3.2). Die beiden Verbindungen sind die ersten Gruppe-5-Verbindungen, die weder aus $[M_2S_{12}]$ - noch aus $[M_2S_{11}]$ -Einheiten aufgebaut sind.

	$K_{0.41}TaPS_5$	$Rb_{0.43}TaPS_5$
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Fddd (Nr. 70)	
a [Å]	9.6983(6)	9.878(2)
b [Å]	14.373(2)	14.288(2)
c [Å]	21.642(2)	21.687(2)
V [Å³]	3016.8(3)	3061.2(5)
Z	16	16
R_{int}	0.0519	0.0736
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0285	0.0352
wR2 (alle Reflexe)	0.0757	0.0866
GOOF	1.034	1.057

Tab. 6.3.2: Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse für die Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

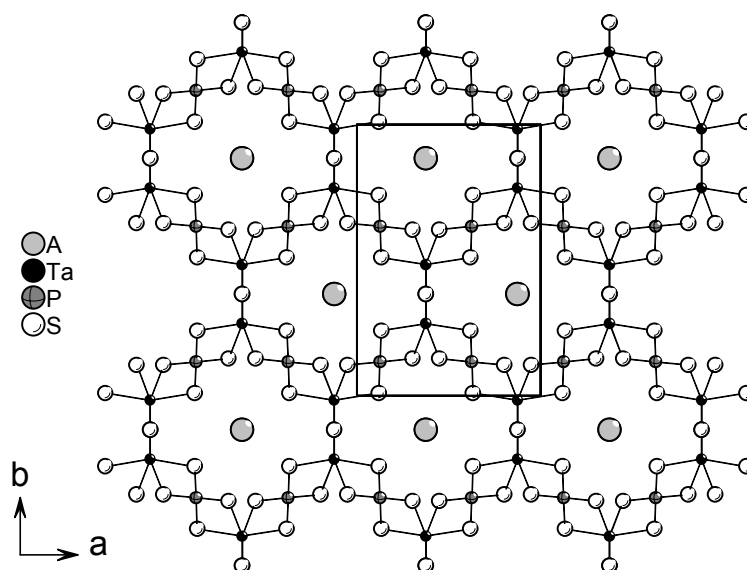


Abb. 6.3.1: Kristallstruktur der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Zur besseren Darstellung ist nur eine Schicht gezeigt.

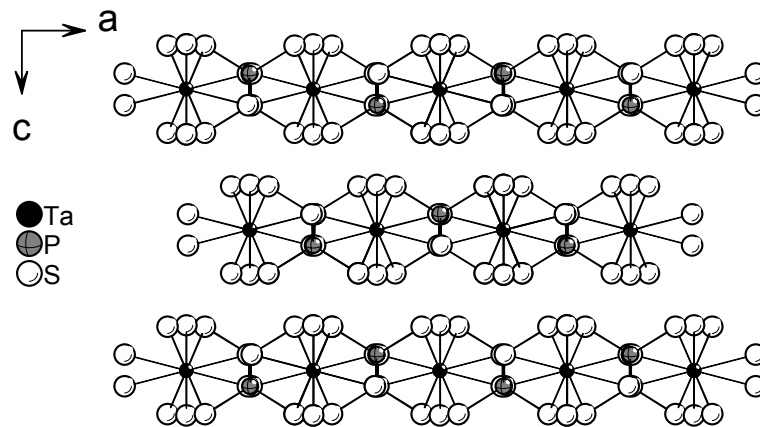


Abb. 6.3.2: Kristallstruktur der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$ mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Alkalimetallkationen sind nicht abgebildet.

Jedes Ta-Atom ist in einer oktaedrischen Umgebung von Schwefelatomen. Zwei $[TaS_6]$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu den dimeren $[Ta_2S_{10}]$ -Einheiten verknüpft (Abb. 6.3.3). In den $[Ta_2S_{10}]$ -Einheiten sind die Ta-Atome über zwei $\mu-S^{2-}$ -Anionen miteinander verbunden.

Die durchschnittlichen Ta-S-Abstände betragen für beide Verbindungen 2.469 Å. Die kürzesten Ta-S-Abstände werden zu den μ_2-S^{2-} -Anionen beobachtet, die die beiden Tantalatome in den $[Ta_2S_{10}]$ -Einheiten verbinden. Die Ta-Ta-Abstände in den dimeren $[Ta_2S_{10}]$ -Baugruppen sind mit 3.1194(6) ($K_{0.41}TaPS_5$) und 3.127(2) Å ($Rb_{0.43}TaPS_5$) vergleichbar mit denen in $K_{0.38}TaPS_6$ und $Rb_{0.46}TaPS_6$ (Tab. 6.3.3).

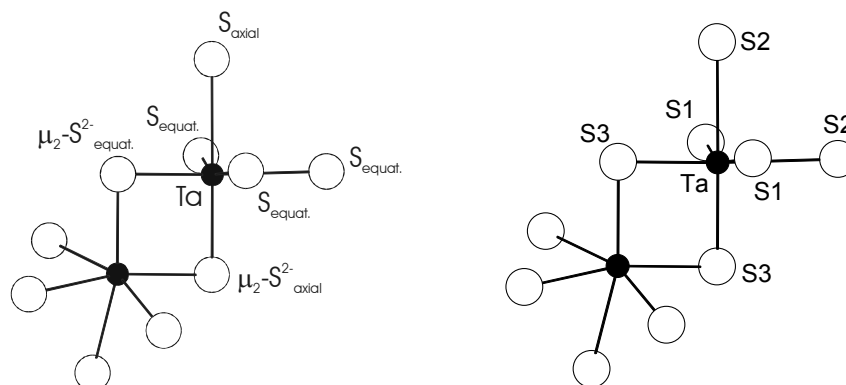


Abb. 6.3.3: Struktur der dimeren $[Ta_2S_{10}]$ -Einheit.

	$K_{0.41}TaPS_5$	$Rb_{0.43}TaPS_5$
Ta - S(1)	2.467(3) (x2)	2.463(3) (x2)
Ta - S(2)	2.603(2) (x2)	2.603(3) (x2)
Ta - S(3)	2.336(3) (x2)	2.341(3) (x2)
Ta - Ta	3.1194(6)	3.127(2)
P(1) - S(1)	2.057(2) (x2)	2.059(4) (x2)
P(1) - S(2)	2.028(2) (x2)	2.029(4) (x2)

Tab. 6.3.3: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Jede $[Ta_2S_{10}]$ -Einheit ist über je eine Kante mit vier $[PS_4]$ -Tetraedern verbunden. Die Orientierungen der $[PS_4]$ -Gruppen weisen, anders als in den interkalierten $TaPS_6$ -Phasen, nur in zwei Richtungen, so dass eine zweidimensionale Schicht resultiert. In den Schichten werden Löcher mit den Abmessungen $8.2 \cdot 9.7 \text{ \AA}$ (gemessen von Koordinate zu Koordinate) gefunden (Abb. 6.3.4).

Der mittlere P-S-Abstand in den tetradentaten $[PS_4]$ -Gruppen beträgt 2.043 \AA für $K_{0.41}TaPS_5$ und 2.044 \AA für $Rb_{0.43}TaPS_5$ (Tab. 6.3.3). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen in $Cs_2Ta_2P_2S_{12}$ und in den interkalierten $TaPS_6$ -Phasen. In beiden Verbindungen sind die $[PS_4]$ -Tetraeder verzerrt, was anhand der S-P-S-Winkel deutlich wird (Tab. 6.3.4).

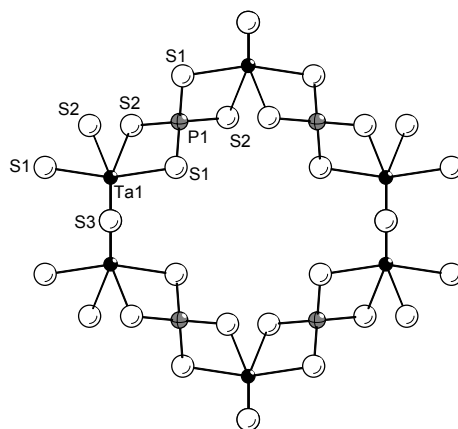


Abb. 6.3.4: Verknüpfung der $[Ta_2S_{10}]$ -Einheiten durch tetradentate $[PS_4]$ -Tetraeder unter Ausbildung von Löchern.

	$K_{0.41}TaPS_5$	$Rb_{0.43}TaPS_5$
S(1)-P(1)-S(1)	107.3(2)	106.7(2)
S(2)-P(1)-S(1)	114.11(7) (x2)	114.9(2) (x2)
S(2)-P(1)-S(1)	102.56(6) (x2)	102.0(2) (x2)
S(2)-P(1)-S(2)	116.2(2)	116.4(3)

Tab. 6.3.4: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Schichten sind senkrecht zu [001] gestapelt, wobei eine Stapelabfolge $\cdots ABAB \cdots$ resultiert (Abb. 6.3.5). Das bedeutet, dass die Löcher nicht auf Deckung angeordnet sind und damit keine durchgehenden Kanäle parallel zu [001] ausgebildet werden. Der Schichtabstand liegt bei etwa 3.5 Å. Die Gerüstichte der Verbindungen A_xTaPS_5 beträgt 10.5 Polyeder pro 1000 \AA^3 . Die Alkalimetallkationen befinden sich nicht zwischen den Schichten, sondern in den Löchern der Schichten.

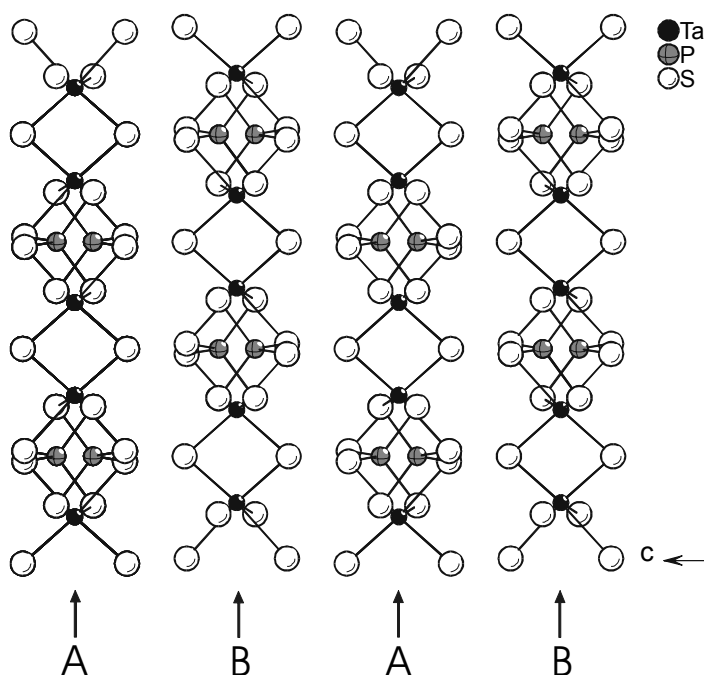


Abb. 6.3.5: Kristallstruktur der Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$ mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse und die Stapelabfolge $\cdots ABAB \cdots$ senkrecht zu [001].

Die Kalium- und Rubidiumkationen sind jeweils von acht Schwefelatomen umgeben, wobei zwei der Schwefelatome aus einer benachbarten Schicht

stammen. Die mittleren A-S-Abstände ($A = \text{K, Rb}$) betragen 3.499 und 3.565 Å. Die Abstände sind damit etwa 0.1 Å länger als die Summe der Ionenradien von A^+ ($A = \text{K, Rb}$) und S^{2-} [$r(\text{K}^+)$: 1.51 Å (KZ = 8); $r(\text{Rb}^+)$: 1.61 Å (KZ = 8); $r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å] [100].

Die Alkalimetallkationen zeigen hohe anisotrope Auslenkungsparameter, was auf eine hohe Mobilität hindeutet (Tab. 6.3.5).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
K	40(4)	68(5)	100(7)
Rb	45(3)	49(3)	116(5)

Tab. 6.3.5: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für die Alkalimetallkationen in $\text{K}_{0.41}\text{TaPS}_5$ und $\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Erste Deinterkalationsversuche an der Verbindung $\text{K}_{0.41}\text{TaPS}_5$ führten allerdings bisher nicht zum Erfolg. Nach drei Wochen wird eine Abnahme der Kaliumkonzentration beobachtet, allerdings konnte keine vollständige Deinterkalation erreicht werden. In den Strukturen liegen keine Kanäle vor, wie in den $A_x\text{TaPS}_6$ -Verbindungen, so dass die Deinterkalation längs [100] bzw. [010] erfolgen muss. Auf diesem Diffusionspfad müssen die Alkalimetallkationen recht hohe Aktivierungsbarrieren überwinden.

6.3.1 Optische Eigenschaften von $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$

Die MIR-Spektren der beiden Verbindungen sind nahezu identisch und zeigen drei Absorptionen (Abb. 6.3.6). Die Banden können den spektroskopisch relevanten $[PS_4]$ -Tetraedern zugeordnet werden.

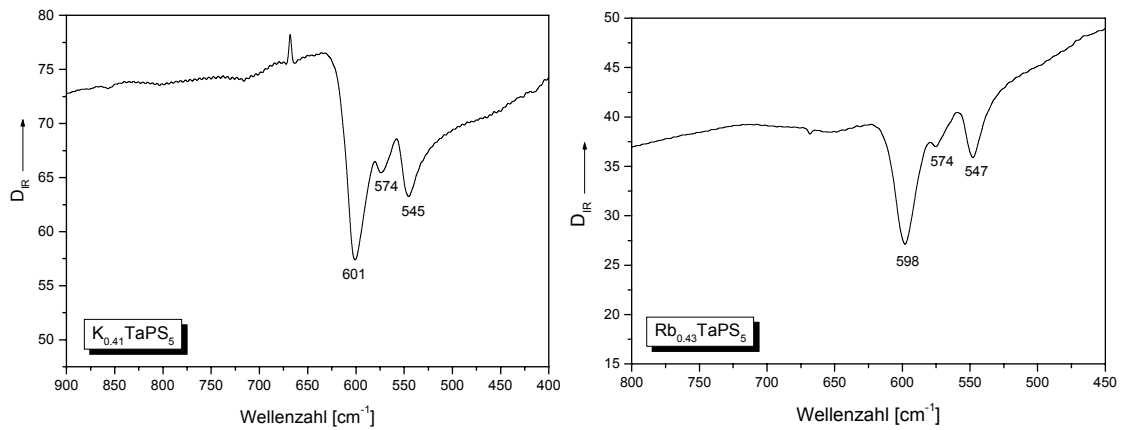


Abb. 6.3.6: MIR-Spektren von $K_{0.41}TaPS_5$ (links) und $Rb_{0.43}TaPS_5$ (rechts).

7. Zusammenfassung

Primäres Ziel dieser Arbeit war, neue Thiophosphate mit Übergangsmetallen der Gruppen 4 und 5 darzustellen und umfassend zu charakterisieren. Durch die Reaktion der reinen Metalle bzw. binärer Metallsulfide oder -phosphide in Alkalipolythiophosphatschmelzen gelang es insgesamt **achtzehn** neue quaternäre Verbindungen darzustellen. Darunter befinden sich drei Gruppe-4-Thiophosphate, zehn Gruppe-5-Thiophosphate und fünf Inklusions- bzw. Interkalationsverbindungen mit Gruppe-5-Elementen. Diese erfolgreiche präparative Arbeit spiegelt sich bisher in sieben Publikationen wider.

Die Dimensionalität der Anionenteilstrukturen der neuen Verbindungen der A-M-P-S-Familie (A = Alkalimetall; M = Zr, Hf, V, Nb, Ta) reicht von isolierten Anionen über eindimensionale Ketten bis hin zu zweidimensionalen Schichten. Bei den dargestellten Inklusions- bzw. Interkalationsverbindungen besteht das Grundgerüst entweder aus zweidimensionalen Schichten oder dreidimensionalen Netzwerken. Neben der Darstellung neuer Verbindung war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, Erkenntnisse über den Ablauf der Reaktionsprozesse in den Schmelzen zu gewinnen. Dabei sollte besonders der Einfluss bestimmter Edukte auf die Produktbildung untersucht werden. Bei den Untersuchungen ging es hauptsächlich um die Frage, ob die Verwendung von Phosphoresquisulfid (P_4S_3) statt Phosphorpentasulfid (P_2S_5) in den Alkalipolythiophosphatschmelzen zu anderen Produkten führt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen wurden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Des Weiteren wurden, soweit die Qualität der Produkte dies zuließ, die optischen und thermischen Eigenschaften untersucht.

Durch Reaktion der binären Sulfide ZrS_2 und HfS_2 mit A_2S_3 (Rb, Cs), P_2S_5 und Schwefel wurden die neuen Verbindungen **$Rb_3Zr_2P_5S_{18}$** , **$Cs_3Zr_2P_5S_{18}$** (Publikation Seite 49) und **$Cs_3Hf_2P_5S_{18}$** (Publikation Seite 56) synthetisiert (Tab. 7.1). Sie stellen damit die ersten quaternären Zirkonium- und Hafniumthiophosphate dar. Die Verbindungen traten in Form gelblicher Plättchen auf und sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter	
$\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	monoklin	$a = 9.248(2)$	
	Cc	$b = 9.860(2)$	$\beta = 94.73(3)$
	$Z = 4$	$c = 33.622(7)$	$V = 3055.2(11)$
$\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	monoklin	$a = 9.288(2)$	
	Cc	$b = 9.956(2)$	$\beta = 94.26(3)$
	$Z = 4$	$c = 34.061(7)$	$V = 3141.1(11)$
$\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	monoklin	$a = 9.3168(4)$	
	Cc	$b = 9.8985(6)$	$\beta = 94.236(6)$
	$Z = 4$	$c = 34.083(2)$	$V = 3134.6(3)$

Tab. 7.1: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{A}_3\text{M}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (A = Rb, Cs; M = Zr, Hf). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Kristallstrukturen bestehen aus zweidimensionalen ${}^2_\infty[\text{M}_2\text{P}_5\text{S}_{18}]^{3-}$ -Anionenschichten und ladungskompensierenden Alkalimetallkationen. Die Übergangsmetallatome sind von sieben Schwefelatomen verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben. Die zwei unabhängigen $[\text{MS}_7]$ -Polyeder sind jeweils an zwei pentadentate $[\text{P}_2\text{S}_7]$ -Einheiten und eine $[\text{PS}_4]$ -Gruppe gebunden. Durch eine ungewöhnliche Ecken- und Kantenverknüpfung werden Doppelschichten gebildet (Abb. 7.1). Die Verbindungen sind isotyp zueinander, unterscheiden sich allerdings von der eindimensionalen Titanverbindung $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ [52].

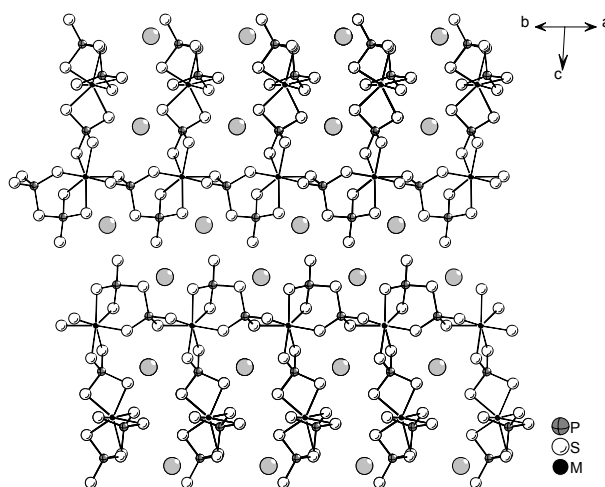


Abb. 7.1: Kristallstruktur von $\text{A}_3\text{M}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ (A = Rb, Cs; M = Zr, Hf).

Bei den Versuchen zur Darstellung neuer quaternärer Vanadiumthiophosphate konnten die drei Verbindungen **CsVP₂S₇**, **K₄VP₂S₉** (Publikation Seite 72) und **Cs_{3.17}VP₂S₈** synthetisiert werden. Alle Verbindungen wurden bei der Verwendung von P₄S₃ erhalten. CsVP₂S₇ und K₄VP₂S₉ konnten auch durch Verwendung von P₂S₅ erhalten werden. Die Verbindungen K₄VP₂S₉ und Cs_{3.17}VP₂S₈ wurden unter identischen Syntheseparametern dargestellt, weisen aber unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Cäsium einen strukturdirigierenden Einfluss ausübt.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter	
CsVP ₂ S ₇	monoklin C2 Z = 2	a = 8.601(2) b = 9.517(3) c = 6.728(2)	β = 98.17(3) V = 545.2(3)
K ₄ VP ₂ S ₉	orthorhombisch Pna2 ₁ Z = 4	a = 19.358(2) b = 6.7658(5) c = 12.7869(7)	V = 1674.8(2)
Cs _{3.17} VP ₂ S ₈	rhomboedrisch R $\bar{3}$ Z = 18	a = 32.346(5) b = 32.346(5) c = 8.983(2)	V = 8140(2)

Tab. 7.2: Ausgewählte kristallographische Daten für CsVP₂S₇, K₄VP₂S₉ und Cs_{3.17}VP₂S₈. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Verbindung CsVP₂S₇ ist isotyp zu den bereits publizierten analogen Verbindungen AVP₂S₇ (A = K, Rb) [45, 68]. Das zweidimensionale Anion wird aus [VS₆]-Oktaedern aufgebaut, die durch bitetraedrische [P₂S₇]-Einheiten über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind. Jeder [VS₆]-Oktaeder ist insgesamt von drei [P₂S₇]-Gruppen umgeben, wobei zwei dieser Thiophosphatliganden über gemeinsame Kanten verknüpft sind, während die dritte [P₂S₇]-Einheit jeweils über die "Spitzen" der beiden tetraedrischen [PS₄]-Gruppen mit der oktaedrischen Einheit verbunden ist (Abb. 7.2). Die ladungskompensierenden Cäsiumkationen befinden sich zwischen den Schichten. Das nichtharmonische Verhalten der Alkalimetallkationen in den Verbindungen AVP₂S₇ (A = K, Rb) [45, 68] lässt sich bei der Cäsiumverbindung nicht

beobachten. Die Elektronendichtekarte zeigt eine reguläre Verteilung der Elektronendichte um das Cäsiumkation.

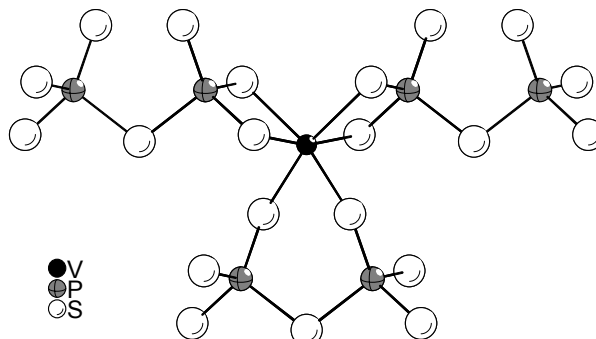


Abb. 7.2: Verknüpfung der $[VS_6]$ -Oktaeder und $[P_2S_7]$ - Gruppen über gemeinsame Ecken und Kanten.

Die Kristallstruktur von $K_4VP_2S_9$ besteht aus isolierten mononuklearen $[VS(PS_4)_2]^{4-}$ -Clusteranionen, die durch die Kaliumkationen voneinander separiert werden. In den isolierten Anionen ist das Vanadiumatom von fünf Schwefelatomen in einer quadratisch pyramidalen Anordnung umgeben. Die $[VS_5]$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten mit zwei bidentaten $[PS_4]$ -Tetraedern verknüpft (Abb. 7.3). Der kürzeste V-S-Abstand wird zum terminalen Schwefelatom gefunden.

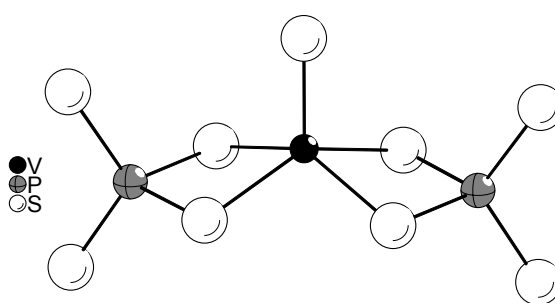


Abb. 7.3: Struktur des $[VS(PS_4)_2]^{4-}$ -Anions.

Bei dem Versuch eine zu $K_4VP_2S_9$ analoge Cäsiumverbindung darzustellen, wurde $Cs_{3.17}VP_2S_8$ erhalten. Die Kristallstruktur ist aus isolierten Anionen aufgebaut, wobei hexanukleare Ringanionen gebildet werden. Die

Vanadiumkationen sind in einer oktaedrischen Umgebung von Schwefelatomen. Jeder $[\text{VS}_6]$ -Oktaeder hat mit drei $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern eine gemeinsame Kante. Das charakteristische Strukturmerkmal der Verbindung bilden mononukleare $[\text{V}(\text{PS}_4)_2]$ -Fragmente, die zu hexanuklearen $[\text{V}_6(\text{PS}_4)_{12}]^{18-}$ -Ringanionen verknüpft sind (Abb. 7.4). Das Ringanion ist nicht eben, sondern gewellt, wobei gegenüberliegende, terminale $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder eine trans-Orientierung aufweisen.

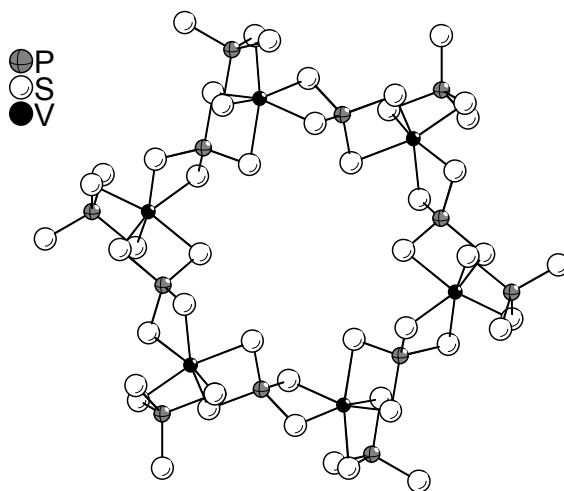


Abb. 7.4: Struktur des $[\text{V}_6(\text{PS}_4)_{12}]^{18-}$ -Anions.

Die vier unabhängigen Cäsiumkationen lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen. Sie befinden sich sowohl zwischen den Anionen, als auch zwischen den Anionen entlang der Stapel. In den isolierten Ringanionen werden ebenfalls Cs^+ -Ionen gefunden, wobei die kristallographische Lage nur zu 1/6 besetzt ist.

Bei den Versuchen zur Darstellung neuer quaternärer Vanadiumthiophosphate wurden immer wieder schwarze, nadelförmige Produkte erhalten. Keiner dieser nadelförmigen "Kristalle" war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die EDX-Analyse lässt auf eine hypothetische Verbindung der Zusammensetzung " $\text{AV}_2\text{PS}_{10}$ " ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) schließen, die damit in enger Verwandtschaft zu den Niobverbindungen $\text{ANb}_2\text{PS}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) stehen würde. Weitere Untersuchungen an der hypothetischen Verbindung " $\text{CsV}_2\text{PS}_{10}$ " ergaben, dass

sowohl das Pulverdiffraktogramm als auch das MIR-Spektrum starke Ähnlichkeiten mit den Daten der entsprechenden Niobverbindung aufweisen.

Mit dem Gruppe-5-Element Niob konnten drei neue Verbindungen dargestellt werden. Die beiden isotypen Verbindungen $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ und $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ (Publikation Seite 90) wurden bei der Verwendung von P_4S_3 erhalten, während $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$ mit P_2S_5 gebildet wurde (Tab. 7.3).

Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter	
$\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$	monoklin $\text{P}2_1/m$ $Z = 2$	$a = 6.534(2)$ $b = 7.014(2)$ $c = 18.336(4)$	$\beta = 98.98(3)$ $V = 830.1(3)$
$\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$	monoklin $\text{P}2_1/m$ $Z = 2$	$a = 6.751(2)$ $b = 7.053(2)$ $c = 18.437(4)$	$\beta = 98.80(3)$ $V = 867.6(3)$
$\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$	monoklin $\text{P}c$ $Z = 4$	$a = 14.101(3)$ $b = 7.561(3)$ $c = 13.015(3)$	$\beta = 95.85(3)$ $V = 1380.6(5)$

Tab. 7.3: Ausgewählte kristallographische Daten für $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$, $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ und $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

In den Strukturen sind eindimensionale Anionenketten durch A^+ -Kationen voneinander separiert (Abb. 7.5 und 7.6).

Die Verknüpfung der Basiseinheiten entlang der eindimensionalen Anionenketten in $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) lässt sich auf zwei unterschiedliche Arten beschreiben. Eine Beschreibung geht von $[\text{Nb}_2(\text{PS}_4)_2]$ -Grundbausteinen aus, die über ein S^{2-} -Anion und eine S_2^{2-} -Disulfidgruppe zu den eindimensionalen Ketten verbunden sind. Eine alternative Strukturbeschreibung geht von $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten aus, die über $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder zu Ketten verknüpft sind. Die Verbindungen stellen damit die ersten Niobthiophosphate dar, die nicht aus biprismatischen $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten aufgebaut sind. Die $[\text{Nb}_2\text{S}_{11}]$ -Einheit enthält ein $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anion, ein $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Anion und acht terminale S^{2-} -

Anionen. Vier der terminal gebundenen S^{2-} -Anionen sind an Nb-Zentren benachbarter $[Nb_2S_{11}]$ -Bausteine gebunden.

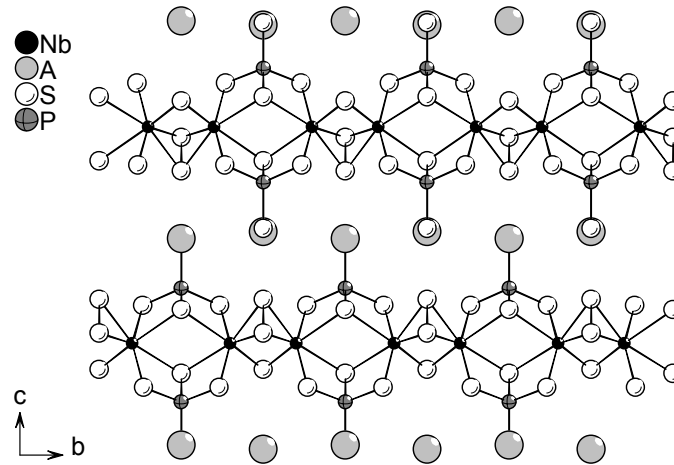


Abb. 7.5: Kristallstruktur der eindimensionalen Verbindungen $A_2Nb_2P_2S_{11}$ ($A = K, Rb$).

Sowohl die thermischen als auch optischen Eigenschaften der Verbindungen wurden untersucht. $K_2Nb_2P_2S_{11}$ schmilzt unzersetzt bei $473.8^\circ C$ und erstarrt als unterkühlte Schmelze bei etwa $453^\circ C$. Für $Rb_2Nb_2P_2S_{11}$ wird ein Schmelzpunkt von $474.5^\circ C$ und ein Erstarrungspunkt von etwa $438^\circ C$ erhalten.

Die eindimensionalen Anionenketten in $CsNb_2PS_{10}$ sind aus zweifach-überkappten biprismatischen $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut. In der $[Nb_2S_{12}]$ -Einheit werden zwei $\mu_2-\eta^2, \eta^2-S_2^{2-}$ -Anionen, zwei $\eta^2-S_2^{2-}$ -Anionen und vier terminale S^{2-} -Anionen gefunden. Zwei terminale S^{2-} -Anionen und die beiden $\eta^2-S_2^{2-}$ -Anionen sind an Nb-Zentren benachbarter $[Nb_2S_{12}]$ -Bausteine gebunden.

Die $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten sind über die endständige Disulfidgruppe in Form einer Kantenverknüpfung zu linearen $[Nb_2S_9]$ -Ketten verbunden. Zusätzlich werden die biprismatischen Einheiten über gemeinsame Schwefelatome, die Teil verbrückender tridentater $[PS_4]$ -Tetraeder sind, verknüpft. Die ladungskompensierenden Cäsiumkationen liegen zwischen den Anionenketten.

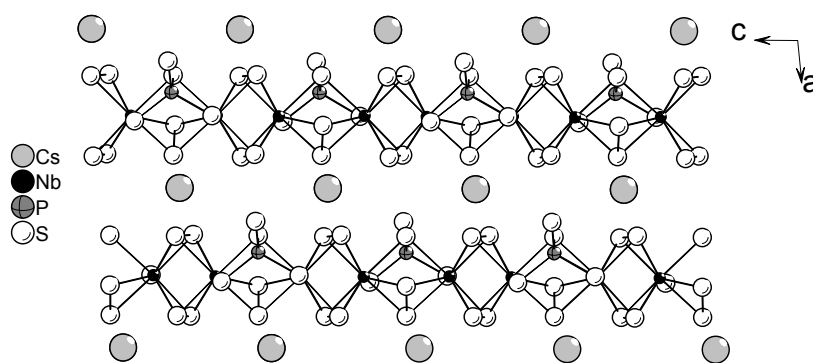


Abb. 7.6: Kristallstruktur der eindimensionalen Verbindung $\text{CsNb}_2\text{PS}_{10}$.

Eine Beobachtung, die während dieser Arbeit gemacht wurde, ist, dass bei der Reaktion von K_2S_3 , Niob, P_4S_3 und Schwefel im Verhältnis 2:1:2:6 die Verbindung $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ entsteht, während die Verwendung von P_2S_5 zur Bildung von $\text{KNb}_2\text{PS}_{10}$ führt. Um die Reaktionsprozesse in den Schmelzen besser zu verstehen, wurden DSC-Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse belegen, dass sowohl die Edukte als auch die Schmelzzusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf die Produktbildung haben. Weiterhin verdeutlichen die DSC-Experimente, dass sich eine gezielte Syntheseplanung unter Verwendung von Alkalipolythiophosphatschmelzen äußerst schwierig gestaltet. Eine vollständige Aufklärung der Reaktionen in den Schmelzen konnte natürlich noch nicht erzielt werden.

Mit dem Gruppe-5-Element Tantal konnten die vier neuen Verbindungen **K₄Ta₄P₄S₂₄**, **Rb₄Ta₄P₄S₂₄** (Publikation Seite 122), **Cs₄Ta₄P₄S₂₄** (Publikation Seite 131) und **Cs₂Ta₂P₂S₁₂** (Publikation Seite 131) dargestellt werden (Tab. 7.4).

Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter	
K ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	monoklin P2 ₁ /n Z = 4	a = 13.619(3) b = 17.731(4) c = 15.808(3)	β = 108.36(3) V = 3623.0(13)
Rb ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	monoklin P2 ₁ /n Z = 4	a = 13.849(3) b = 17.647(4) c = 15.900(3)	β = 106.81(3) V = 3720.1(13)
Cs ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	monoklin P2 ₁ /n Z = 4	a = 14.298(3) b = 17.730(4) c = 16.058(3)	β = 106.19(3) V = 3909.2(14)
Cs ₂ Ta ₂ P ₂ S ₁₂	monoklin P2 ₁ /c Z = 4	a = 8.861(3) b = 12.500(3) c = 17.408(4)	β = 99.23(3) V = 1903.3(7)

Tab. 7.4: Ausgewählte kristallographische Daten für A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs) und Cs₂Ta₂P₂S₁₂. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

In allen Verbindungen wird ein zweidimensionales Anionennetzwerk gefunden. Die Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb, Cs) konnten sowohl bei dem Einsatz von elementarem Tantalpulver als auch durch Verwendung des binären Tantalsulfids TaS₂ in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Bildung von Cs₂Ta₂P₂S₁₂ ist temperaturabhängig. Bei identischem Eduktverhältnis wird bei einer anderen Temperatur die Verbindung Cs₄Ta₄P₄S₂₄ gebildet. Weitere Experimente belegen, dass Cs₂Ta₂P₂S₁₂ durch thermische Umwandlung aus Cs₄Ta₄P₄S₂₄ dargestellt werden kann. Bei Cs₂Ta₂P₂S₁₂ zeigt sich der strukturdirigierende Einfluss des Cäsiums. Die entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindungen konnten weder aus den Schmelzen noch durch thermische Umwandlung von A₄Ta₄P₄S₂₄ (A = K, Rb) erhalten werden.

Die Anionenteilstruktur der isotypen Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$) ist aus $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Jedes Ta-Atom ist von einem $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anion, einem $\mu_2\text{-S}^{2-}$ -Ion und vier terminalen S^{2-} -Anionen umgeben. Zwei $[TaS_7]$ -Polyeder sind über eine gemeinsame Dreiecksfläche zu den dimeren $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten verknüpft. Ein interessantes Merkmal der Strukturen ist die Verknüpfung der $[Ta_2S_{11}]$ -Einheiten über die tri- und tetradentaten $[PS_4]$ -Tetraeder zur zweidimensionalen Anionenschicht. Durch dieses Verknüpfungsschema kommt es in den Anionenschichten zur Ausbildung von zwei unterschiedlich grossen Löchern. Die Anionenschichten sind alternierend mit der Schichtenabfolge $\cdots ABAB \cdots$ senkrecht zur kristallographischen a -Achse gestapelt. Die vier kristallographisch unabhängigen Alkalimetallkationen befinden sich zwischen den Schichten ober- und unterhalb der Löcher (Abb. 7.7).

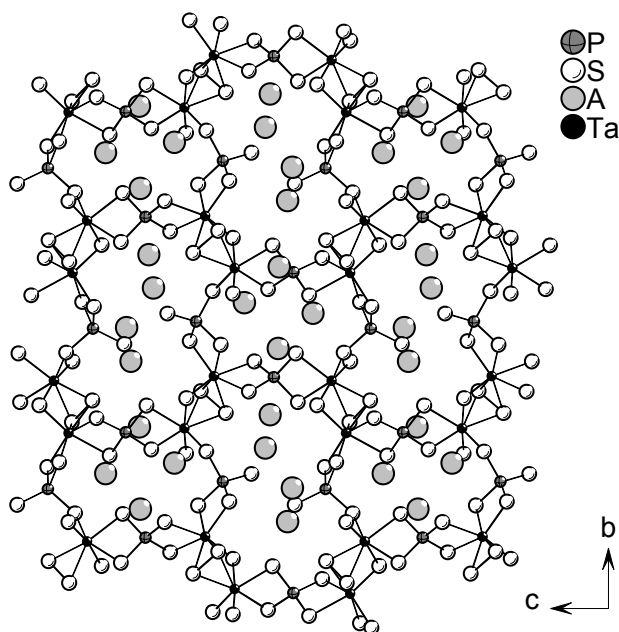


Abb. 7.7: Kristallstruktur der zweidimensionalen Verbindungen $A_4Ta_4P_4S_{24}$ ($A = K, Rb, Cs$).

Das zweidimensionale Anionennetzwerk in $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ zeigt einen ähnlichen Strukturaufbau wie in den Verbindungen $\text{A}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Grundbausteine sind wiederum $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten und $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder. Die Verknüpfung der $[\text{Ta}_2\text{S}_{11}]$ -Einheiten über die tri- und tetradentaten $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder führt allerdings zur Bildung von Anionenschichten mit nur einer Art von Löchern. Entlang der kristallographischen b-Achse sind die Schichten wiederum alternierend in der Abfolge $\cdots\text{ABAB}\cdots$ angeordnet. Die zwei kristallographisch unabhängigen Cäsiumkationen befinden sich zwischen den Schichten ober- und unterhalb der Löcher (Abb. 7.8).

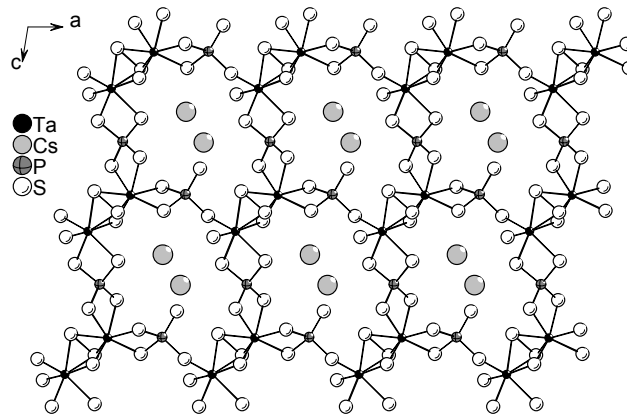


Abb. 7.8: Kristallstruktur der zweidimensionalen Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$.

Von besonderem Interesse sind die Inklusions- bzw. Interkalationsverbindungen. Die ternären Verbindungen der M-P-S-Familie mit Elementen der Gruppe 5 sollten aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften für Interkalationsprozesse prädestiniert sein. In der Literatur wurde aber bisher keine interkalierte Phase dieser Verbindungen beschrieben. Im Laufe dieser Arbeit konnten insgesamt fünf "interkalierte" Phasen der M-P-S-Familie ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) strukturell charakterisiert werden. Durch Umsetzung der Metalle in Alkalipolythiophosphatschmelzen konnten **$\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$** , **$\text{K}_{0,38}\text{TaPS}_6$** , **$\text{Rb}_{0,46}\text{TaPS}_6$** , **$\text{K}_{0,41}\text{TaPS}_5$** und **$\text{Rb}_{0,43}\text{TaPS}_5$** dargestellt werden (Tab. 7.5).

Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter
$\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$	tetragonal – $I4_2d$ $Z = 8$	$a = 15.917(2)$ $b = 15.917(2)$ $c = 13.161(3)$ $V = 3334.5(9)$
$\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$	tetragonal $I4_1/acd$ $Z = 16$	$a = 15.920(2)$ $b = 15.920(2)$ $c = 13.150(3)$ $V = 3332.8(9)$
$\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$	tetragonal – $I4_2d$ $Z = 16$	$a = 15.880(2)$ $b = 15.880(2)$ $c = 13.156(2)$ $V = 3317.7(5)$
$\text{K}_{0.41}\text{TaPS}_5$	orthorhombisch $Fddd$ $Z = 16$	$a = 9.6983(6)$ $b = 14.373(2)$ $c = 21.642(2)$ $V = 3016.8(3)$
$\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$	orthorhombisch $Fddd$ $Z = 16$	$a = 9.878(2)$ $b = 14.288(2)$ $c = 21.687(2)$ $V = 3061.2(5)$

Tab. 7.5: Ausgewählte kristallographische Daten für $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$, $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$, $\text{K}_{0.41}\text{TaPS}_5$ und $\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Verbindungen $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ und $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$ leiten sich von der tetragonalen TaPS_6 -Struktur ab. Eine hypothetische ternäre Verbindung „ $\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ “ bzw. „ NbPS_6 “, welche durch Entfernung von Rubidium aus $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ resultieren würde, ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Das dreidimensionale anionische Netzwerk von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, $\text{K}_{0.38}\text{TaPS}_6$ und $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$ ist aus zweifach-überkappten biprismatischen $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) und tetraedrischen $[\text{PS}_4]$ -Gruppen aufgebaut. Die Alkalimetallkationen befinden sich in den zwei unterschiedlichen Tunneln, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen (Abb. 7.9, links). Die alternierende Verknüpfung der $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten und tetraedrischen $[\text{PS}_4]$ -Gruppen führt zur Ausbildung von links- und rechtsdrehenden, schraubenförmigen Ketten entlang der kristallographischen c -Achse. Benachbarte Helices mit identischem Rotationssinn sind über gemeinsame $[\text{M}_2\text{S}_{12}]$ -Einheiten verbunden, während

benachbarte Helices mit entgegengesetztem Rotationssinn über gemeinsame $[\text{PS}_4]$ -Tetraeder verknüpft sind (Abb. 7.9, rechts).

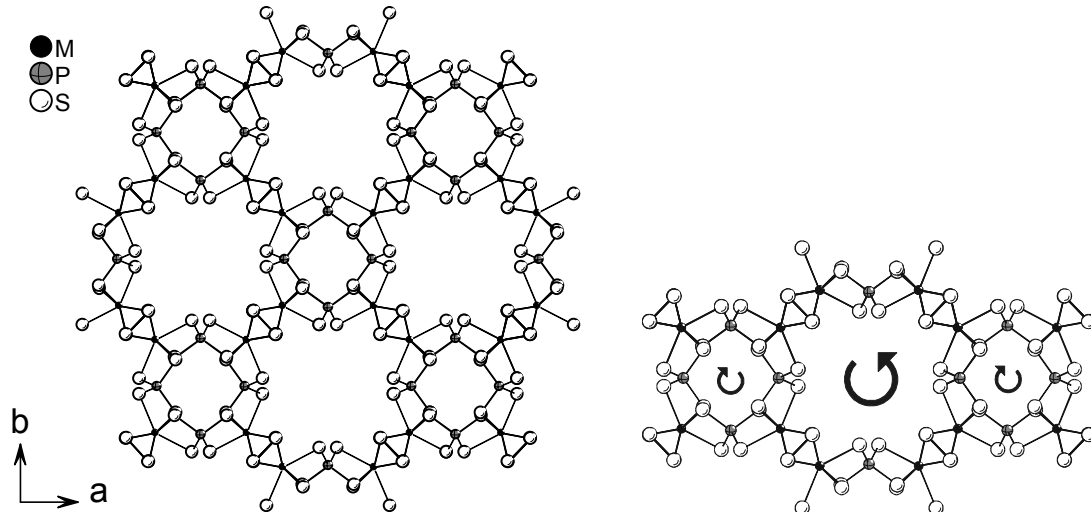


Abb. 7.9: Tunnelstruktur der Verbindungen $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, $\text{K}_{0,38}\text{TaPS}_6$ und $\text{Rb}_{0,46}\text{TaPS}_6$ (links). Der Rotationssinn der Helices ist rechts gezeigt.

$\text{K}_{0,38}\text{TaPS}_6$ konnte durch eine Reaktion mit $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ erfolgreich deinterkaliert werden.

Bei den Verbindungen $\text{K}_{0,41}\text{TaPS}_5$ und $\text{Rb}_{0,43}\text{TaPS}_5$ könnte es sich um die Interkalation der hypothetischen, ternären Verbindung "TaPS₅" handeln, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Die zweidimensionalen, anionischen Schichten werden durch Verknüpfung von $[\text{Ta}_2\text{S}_{10}]$ -Einheiten und $[\text{PS}_4]$ -Tetraedern gebildet. Dies sind damit die ersten Verbindungen in der Familie der Gruppe-5-Thiophosphate, in denen eine $[\text{Ta}_2\text{S}_{10}]$ -Einheit beobachtet wird. Die $[\text{Ta}_2\text{S}_{10}]$ -Gruppen werden aus zwei $[\text{TaS}_6]$ -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind, gebildet. In den $[\text{Ta}_2\text{S}_{10}]$ -Einheiten sind die Ta-Atome über zwei $\mu\text{-S}^{2-}$ -Anionen miteinander verbunden.

Die Schichten sind alternierend senkrecht zur kristallographischen c-Achse angeordnet. Durch die Verknüpfung der Basiseinheiten kommt es zur Ausbildung von Löchern in den Schichten, in die die Alkalimetallkationen eingebaut sind (Abb. 7.10).

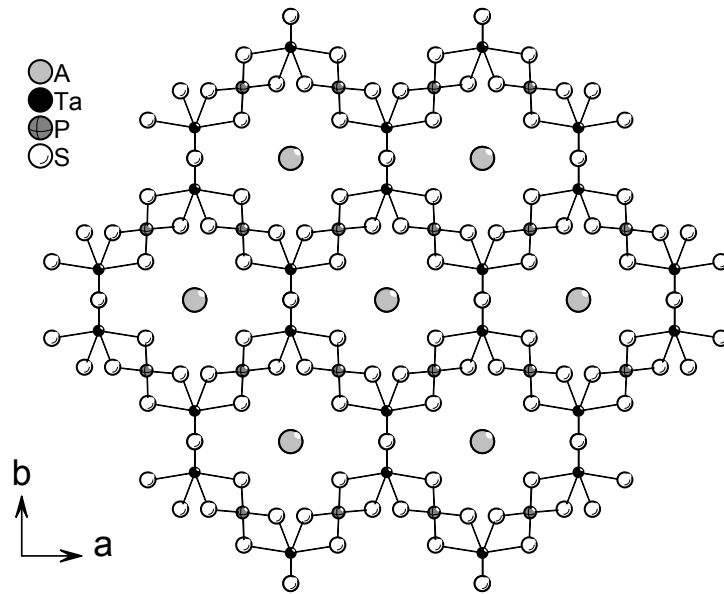


Abb. 7.10: Kristallstruktur der zweidimensionalen Verbindungen $K_{0.41}TaPS_5$ und $Rb_{0.43}TaPS_5$.

8. Ausblick

Die erfolgreiche Synthese einer Vielzahl neuer quaternärer Thiophosphate mit Elementen der Gruppen 4 und 5 belegt das grosse Synthesepotential, das bei der Verwendung von Alkalipolythiophosphatschmelzen vorhanden ist. Trotz dieser grossen Zahl neuer Verbindungen ist davon auszugehen, dass durch systematische Variation der verschiedenen Parameter und durch Syntheseoptimierungen weitere interessante Verbindungen in der A-M-P-S-Familie (A = Alkalimetall; M = Zr, Hf, V, Nb, Ta) darstellbar sind. Dies gilt besonders für die Übergangsmetalle Zirkonium, Hafnium und Vanadium, wo immer wieder Produkte erhalten wurden, die bisher nicht mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Darüber hinaus sollte die Synthese auf das Element Titan ausgedehnt werden, obgleich einige Titanthiophosphate bekannt sind. Durch Variation unterschiedlicher Edukte, wie z.B. binäre Metallsulfide oder P_4S_3 , ist auch bei Titan zu erwarten, dass die strukturelle Vielfalt noch gesteigert werden kann. Die Verwendung neuer Edukte, wie z.B. binäre Phosphide zusammen mit Übergangsmetallsulfiden, macht weitere Untersuchungen der Schmelzen notwendig, um mehr über die ablaufenden Reaktionen in Erfahrung zu bringen. Neben den Experimenten mit DSC wären zum weiteren Verständnis der Reaktionsabläufe "in-situ-Röntgenbeugungsexperimente" hilfreich. Die weitere Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften sollte allerdings nicht vernachlässigt werden. Die thermischen Untersuchungen der Produkte beschränkten sich bisher auf nur wenige Verbindungen und wurden zum Teil nur bis 500°C durchgeführt. Thermische Abbauprozesse oder Umwandlungen könnten zur Synthese neuer Verbindungen führen, die sonst vielleicht nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Dass dies eventuell eine neue Synthesechemie darstellt, konnte bereits anhand der thermischen Umwandlung von $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$ in $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ gezeigt werden. Weiterhin ist eine genauere Untersuchung der Verbindung $\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$ notwendig. Es muß geklärt werden, ob es sich hierbei um ein "Zufallsprodukt"

handelt, oder ob die Nichtstöchiometrie notwendig für die Stabilität der Verbindung ist.

Ein besonderes Augenmerk sollte aber auf die dargestellten Inklusions- bzw. Interkalationsverbindungen gerichtet werden. Bei $A_x\text{TaPS}_6$ ist noch nicht klar, ob die bisher erreichten Werte für x eine obere Grenze darstellen oder ob durch gezielte Synthesevariation der Gehalt an A erhöht werden kann. Dabei steht die interessante Frage im Vordergrund, ob das A-Konzentrationslimit geometrisch oder elektronisch bedingt ist. Der mögliche Interkalationsgrad x in $A_x\text{TaPS}_6$ sollte auch ausgehend von TaPS_6 durch Interkalationsreaktionen überprüft werden. Hier bietet sich z.B. die Reaktion von TaPS_6 mit *n*-Butyllithium an.

Um zu verdeutlichen, welchen Einfluss die eingelagerten Alkalimetallkationen auf das jeweilige Wirtsgitter ausüben, sollten Deinterkalationsreaktionen von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$, $\text{K}_{0.41}\text{TaPS}_5$ und $\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$ im Vordergrund stehen, da die reinen ternären Phasen bisher nicht isoliert wurden. Dies ist ein eleganter Weg zur Darstellung metastabiler neuer Verbindungen. In einem weiteren Schritt sollten Ionen-Austauschprozesse untersucht werden. Die physikalischen Eigenschaften der interkalierten Phasen müssen noch umfassend charakterisiert werden.

Des Weiteren sollten die Synthesen auf die Darstellung von Selenophosphaten ausgedehnt werden. In der Literatur wurde bisher kein Selenophosphat mit Elementen der Gruppe 4 oder 5 beschrieben. Auf diesem Gebiet ist sicherlich mit weiteren interessanten Verbindungen zu rechnen.

Dieser Ausblick zeigt, dass die synthetisierten Verbindungen eine Fülle von neuen Ideen und Anregungen liefern. Daher wird sicherlich auch in Zukunft mit weiteren interessanten Ergebnissen auf dem Gebiet der quaternären Thiophosphate zu rechnen sein.

9. Experimente zur Reaktivität von $K_4Nb_2S_{11}$ im Rahmen des DFG-Projektes „Eine neue Synthesechemie ?“

Im Rahmen eines DFG-Projektes sollten die von P. Dürichen [115] erhaltenen Ergebnisse erweitert und auf eine breitere Basis gestellt werden. In dem Forschungsvorhaben geht es vor allem um eine gezielte Synthesechemie basierend auf der Verknüpfung von molekularen anorganischen Baueinheiten zu dimeren, oligomeren und polymeren Verbindungen. Für den präparativ arbeitenden Chemiker stellt die Entwicklung einer gezielten Synthesestrategie in der anorganischen Festkörperchemie, ganz nach dem Vorbild der organischen Synthesechemie, eine große Herausforderung dar.

Ausgehend von der Stammverbindung $K_4Nb_2S_{11}$ [110] sollte versucht werden, die molekularen $[Nb_2S_{11}]$ -Bausteine über reine Sulfidketten zu verknüpfen, um gezielt größere anionische Baueinheiten zu erhalten. Des weiteren sollte überprüft werden, ob durch Reaktion mit Hauptgruppenelementen, wie z.B. Indium, Germanium oder Phosphor, eine Öffnung der Disulfidanionen der $[Nb_2S_{11}]$ -Einheiten möglich ist und eine Verknüpfung über die gebildeten TS_4 -Einheiten (T = Hauptgruppenelement) stattfindet (Abb. 9.1).

Die Darstellung der ternären Stammverbindung $K_4Nb_2S_{11}$ erfolgte aus K_2S_3 , Niobpulver und Schwefel im Verhältnis 2:1:4 (Tab. 9.1).

	$K_4Nb_2S_{11}$
Edukte	$K_2S_3 + Nb + S$
Verhältnis	2:1:4
Temperaturprogramm	4d bei 350°C, mit 4°C/h auf RT
Farbe, Habitus	Dunkelrote Blöcke

Tab. 9.1: Syntheseparameter für die Stammverbindung $K_4Nb_2S_{11}$.

Die Stammverbindung $K_4Nb_2S_{11}$ wurde durch Aufarbeitung mit trockenem N,N-Dimethylformamid (DMF) aus den Schmelzen isoliert und pulverdiffraktometrisch und spektroskopisch charakterisiert. $K_4Nb_2S_{11}$ kristallisiert in

der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und besteht aus $[Nb_2S_{11}]^{4-}$ -Anionen, die durch die Kaliumkationen voneinander separiert werden [110]. Die $[Nb_2S_{11}]$ -Einheit wird aus zwei pentagonal-bipyramidalen $[NbS_7]$ -Einheiten gebildet, welche über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft sind (Abb. 9.1). Das Gesamtanion lässt sich als $[Nb_2(\mu_2-S)(\mu_2-\eta^2, \eta^1-S_2)_2(\eta^2-S_2)_2(S)_2]^{4-}$ beschreiben.

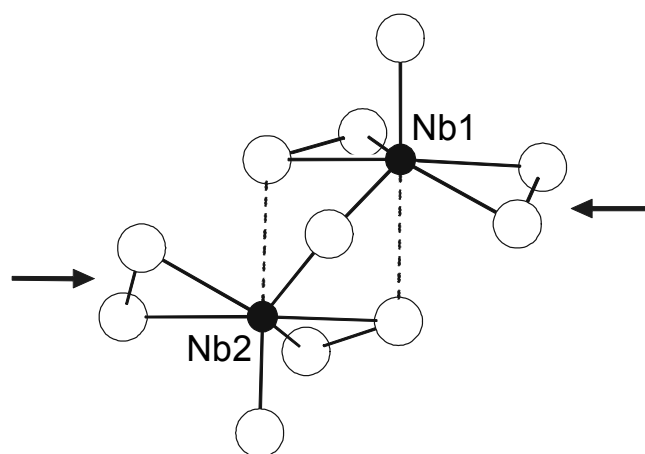


Abb. 9.1: Struktur des $[Nb_2S_{11}]^{4-}$ -Anions in $K_4Nb_2S_{11}$. Die Pfeile markieren die möglichen Positionen einer Öffnung.

Die Verbindung $K_4Nb_2S_{11}$ hat sich als thermisch stabil herausgestellt. Die DSC-Untersuchungen ergaben, dass die Substanz bei etwa 486°C kongruent schmilzt. Dieser Prozess lässt sich beliebig oft wiederholen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Die außerordentliche thermische Stabilität von $K_4Nb_2S_{11}$, sowie deren Eigenschaft sich möglicherweise zu größeren anionischen Baueinheiten verknüpfen zu lassen, sind wesentliche Voraussetzungen als Precursor in einer völlig neuen Syntheschemie. Erste Versuche, die $[Nb_2S_{11}]$ -Einheiten direkt über Chalkogenidliganden zu verknüpfen, wurden von P. Dürichen durchgeführt [115]. Interessanterweise führte die Umsetzung der Stammverbindung mit K_2Se_5 nicht zur Verknüpfung, sondern zu einem partiellen Austausch von Sulfid- durch Selenidliganden. Daher wurde in weiteren Experimenten versucht, die $[Nb_2S_{11}]$ -Einheiten direkt über Schwefelliganden zu größeren Einheiten zu verknüpfen. Die durchgeführten Experimente sind in Tabelle 9.2 aufgelistet. Alle erhaltenen Schmelzen wurden

mit trockenem N,N-Dimethylformamid (DMF) aufgearbeitet und die Produkte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Die angegebenen Verhältnisse beziehen sich immer auf Stammverbindung zu Edukt und sind in mmol angegeben.

Nr.	Verhältnis	Temperatur, Temperdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A1	2:1	130°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{23}$
A2	2:3	130°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{25}$
A3	2:5	130°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{27}$
A4	2:1	500°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{23}$
A5	2:3	500°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{25}$
A6	2:5	500°C/1d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_8Nb_4S_{27}$
A19	1:5	500°C/3d	$K_6Nb_4S_{25}$	$K_4Nb_2S_{16}$
A20	1:10	500°C/3d	$K_6Nb_4S_{25}$	$K_4Nb_2S_{21}$
A43	1:1	700°C/3d	$K_4Nb_2S_{11}$	$K_4Nb_2S_{12}$
A44	1:10	700°C/3d	$K_6Nb_4S_{25}$	$K_4Nb_2S_{21}$

Tab. 9.2: Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und Schwefel.

Alle Versuche, die mit einer höheren Konzentration an Stammverbindung durchgeführt wurden, führten zu keiner Reaktion. Beim Versuch A6 konnten neben der Stammverbindung einige schwarze Plättchen isoliert werden. Die EDX-Analyse der Plättchen zeigte die Elemente K/Nb/S im Verhältnis 1:3:6 an. Die Struktur dieser Verbindung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Formal könnte es sich um $K_{0.33}NbS_2$ handeln. Erst durch Erhöhung der Schwefelkonzentration und Temperdauer findet eine Verknüpfung der $[Nb_2S_{11}]$ -Bausteine unter Bildung der Verbindung $K_6Nb_4S_{25}$ [116] statt (Abb. 9.2). Die Produkte aus den Versuchen A19, A20 und A44 konnten sowohl durch die EDX-Analyse als auch durch die Pulverdiffraktogramme identifiziert werden (Abb. 9.2). Die durchgeführten DSC-Untersuchungen von Mischungen aus $K_4Nb_2S_{11}$ und Schwefel im Verhältnis 1:3 und 1:10 ließen keine eindeutige Bestimmung der Produktbildung zu. Anhand der DSC-Kurven ist nur zu erkennen, dass die Schwefelkonzentration im Laufe der Aufheißschritte stetig abnimmt und daher auf eine Reaktion schließen lässt.

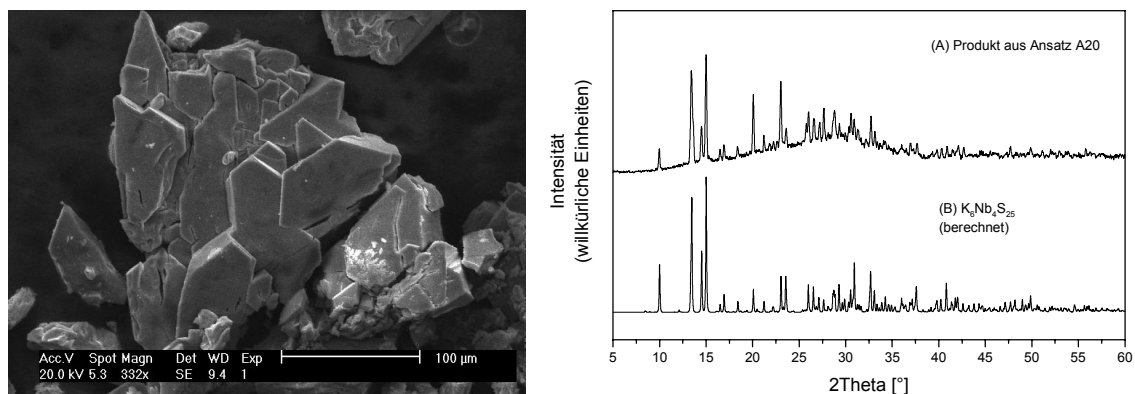


Abb. 9.2: SEM-Bild der roten Mikrokristalle (links) und das gemessene Pulverdiffraktogramm des Ansatzes A20 im Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $K_6Nb_4S_{25}$ (rechts).

Die Struktur von $K_6Nb_4S_{25}$ ist aus $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen aufgebaut, die durch Kaliumkationen separiert werden. Die Verknüpfung der zwei $[Nb_2S_{11}]$ -Untereinheiten erfolgt nicht direkt über terminale Schwefelatome, sondern durch Insertion eines S_3^{2-} -Fragments. Somit ergibt sich ein S_5^{2-} -Anion, welches zwei Niobatome der beiden $[Nb_2S_{11}]$ -Untereinheiten miteinander verbindet (Abb. 9.3). Das Anion kann als $[(Nb_2(\mu_2-\eta^2, \eta^1-S_2)_3(\eta^2-S_2)(S)_2)_2(\mu_2-\eta^1, \eta^1-S_5)]^{6-}$ beschrieben werden [115].

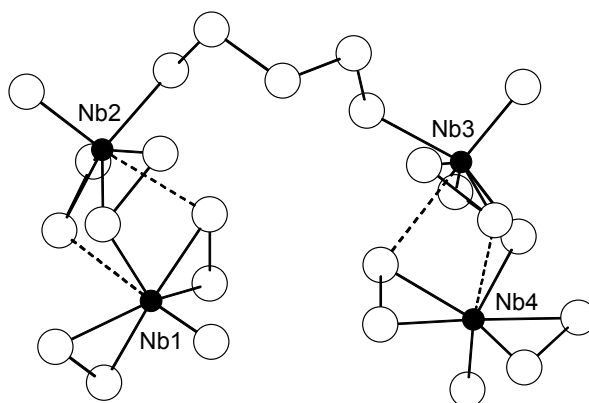


Abb. 9.3: Struktur des $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ Anions in der Verbindung $K_6Nb_4S_{25}$.

In weiteren Experimenten wurde versucht die $[Nb_2S_{11}]$ -Einheiten über das Hauptgruppenelement Phosphor zu verknüpfen. Dazu wurde die

Stammverbindung mit elementarem Phosphor, mit Mischungen aus Phosphor und Schwefel und mit Phosphorsulfiden umgesetzt (Tab. 9.3 – 9.5).

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A23	P _{rot}	1:1	480°C/4d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}P$
A42	P _{rot}	1:1	650°C/2d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}P$
A16	P _{rot}	1:3	480°C/2d	Graue Substanz	$K_4Nb_2S_{11}P_3$
A22	P _{rot}	1:5	480°C/4d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}P_5$
A24	P _{rot}	1:10	480°C/4d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}P_{10}$
A32	P _{rot}	1:10	750°C/4d	Schwarze Plättchen,	$K_4Nb_2S_{11}P_{10}$

Tab. 9.3: Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und rotem Phosphor.

Die Umsetzung der Stammverbindung mit elementarem Phosphor führte immer wieder zur Bildung schwarzer, plättchenförmiger Produkte. Die EDX-Analyse der Plättchen ergab eine ungefähre Zusammensetzung der Elemente K/Nb/S im Verhältnis 1:3:6. Abbildung 9.4 zeigt das SEM-Bild des getemperten Produktes aus Ansatz A23. Zum Teil waren die Produkte durch elementaren Phosphor oder Substanzen, die die Elemente K/Nb/P/S in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthielten, verunreinigt. In dem Pulverdiffraktogramm des Produktes von A23 sind fünf intensive Reflexe bei ungefähr 10, 20, 40, 51 und 62° 2θ zu erkennen (Abb. 9.4, rechts). Der breite und recht intensive Reflex bei ca. 21.5° 2θ stammt von der verwendeten Schutzfolie. Neben den intensiven Reflexen treten noch einige weniger intensive Reflexe auf. Von einem schwarzen Plättchen des Ansatzes A23 konnte auf dem Vierkreisdiffraktometer ein Datensatz für eine Strukturbestimmung aufgenommen werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt, dass es sich um die Interkalationsverbindung der allgemeinen Formel K_xNbS_2 handelt, die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$ mit den Zellparametern $a = 3.3500(5)$ und $c = 17.8248(4)$ Å kristallisiert. Die Kaliumlage konnte allerdings nicht zur Zufriedenheit verfeinert werden. Der Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse zeigt eine starke Übereinstimmung der Reflexlagen (Abb. 9.4, rechts). Das

Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Ansatz A23 weist eine starke Textur auf, die aus der Probenvorbereitung resultiert. Die intensiven Reflexe gehören zur 00l-Serie.

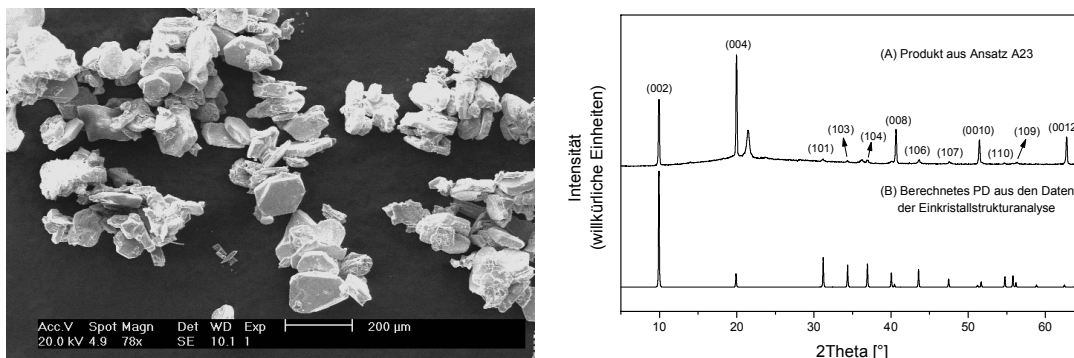


Abb. 9.4: SEM-Bild (links) und Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Ansatz A23 (oben) im Vergleich mit dem berechneten PD aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse.

In den interkalierten Schichtverbindungen des Typs A_xNbS_2 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) [117, 118] sind die Nb-Atome von sechs Schwefelatomen trigonal-prismatisch koordiniert. Die $[NbS_6]$ -Polyeder sind in den Schichten über gemeinsame Kanten verknüpft. Die Alkalimetallatome befinden sich zwischen den Schichten und sind bei $x < 1$ statistisch verteilt. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Struktur von $K_4Nb_2S_{11}$ und der interkalierten NbS_2 -Phase ist nicht zu erkennen.

Bei den Umsetzungen der Stammverbindung mit Mischungen aus elementarem Phosphor und Schwefel wurden ebenfalls schwarze Plättchen erhalten (Tab. 9.4). Neben den Plättchen wurden auch rote Kristalle gefunden, die anhand der EDX-Analyse nicht als $K_4Nb_2S_{11}$ identifiziert werden konnten.

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A72	P:S	1:1:2	700°C/3d	Schwarze Plättchen, $K_6Nb_4S_{25}$	$K_4Nb_2S_{13}P$
A73	P:S	2:1:4	700°C/3d	Schwarze Plättchen, rote Kristalle	$K_8Nb_4S_{26}P$
A74	P:S	1:1:6	700°C/3d	Schwarze Plättchen, rote Kristalle	$K_4Nb_2S_{17}P$

Tab. 9.4: Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und Mischungen aus elementarem Phosphor und Schwefel.

Das Pulverdiffraktogramm der schwarzen Plättchen aus Ansatz A72, welche einen nahezu hexagonalen Habitus aufweisen, zeigt die gleichen intensiven Reflexe der 00l-Serie wie das Pulverdiffraktogramm von Ansatz A23 (Abb. 9.5, rechts). Daneben werden wiederum Reflexe mit geringerer Intensität beobachtet.

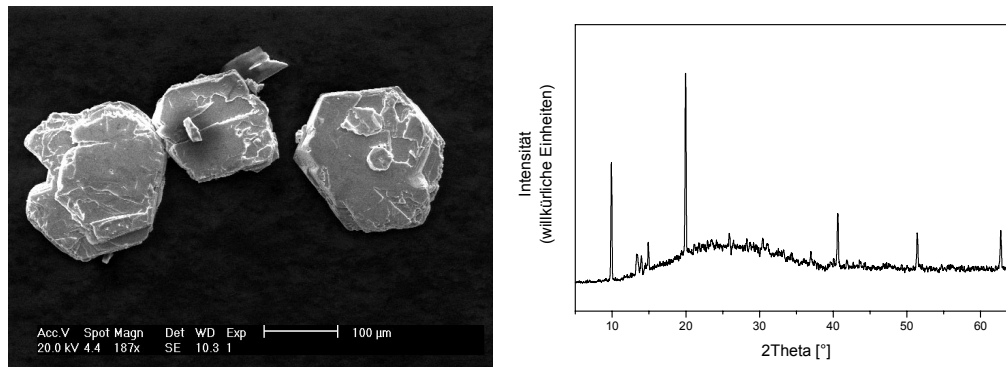


Abb. 9.5: SEM-Bild der schwarzen Plättchen (links) und das Pulverdiffraktogramm (rechts) des Ansatzes A72.

Da auch durch das Pulverdiffraktogramm keine eindeutige Identifizierung der roten Kristalle möglich war, wurde von einem Kristall auf dem IPDS ein Datensatz für die Strukturbestimmung gesammelt. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergab, dass es sich bei den roten Kristallen um $K_6Nb_4S_{25}$ handelt. Im Ansatz A73 wurden mit einem Verhältnis $K_4Nb_2S_{11} : (P+S) = 2:5 = 1:2.5$ neben roten Kristallen nur wenige schwarze Plättchen beobachtet und das Pulverdiffraktogramm zeigt nicht die typischen Reflexe, wie sie in den Ansätzen A72 (1:3) und 74 (1:7) auftreten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung der schwarzen Plättchen vom Verhältnis Stammverbindung zu Phosphor abhängt.

Da die Pulverdiffraktogramme aller drei Ansätze zwischen 10 und 20° 2θ die gleichen Reflexe aufweisen und die EDX-Analyse der roten Kristalle ebenfalls übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den roten Kristallen in den Ansätzen A73 und 74 ebenfalls um die Verbindung $K_6Nb_4S_{25}$ handelt.

Die Experimente mit Phosphorsulfiden führten nur beim Einsatz von Phosphorpentasulfid zum Erfolg (Tab. 9.5).

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammen- setzung
A17	P_2S_5	1:1	480°C/2d	KNb_2PS_{10}	$K_4Nb_2S_{16}P_2$
A47	P_2S_5	1:1	700°C/3d	Schwarze Substanz, $K_4Nb_2S_{11}$	$K_4Nb_2S_{16}P_2$
A87	P_4S_3	1:1	500°C/2d	Schwarze Substanz	$K_4Nb_2S_{14}P_4$
A48	P_4S_3	1:1	700°C/3d	Grauschwarze Substanz	$K_4Nb_2S_{14}P_4$
A88	P_4S_3	1:3	500°C/2d	Schwarze Substanz	$K_4Nb_2S_{20}P_{12}$

Tab. 9.5: Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und Phosphorsulfiden.

Die DSC-Kurven der Reaktion von $K_4Nb_2S_{11}$ mit P_2S_5 (1:1) lassen auf einen äußerst komplexen Reaktionsprozess schliessen (Abb. 9.6). In der 1. Aufheizkurve werden zwei intensive endotherme Peaks bei 287.8 und 439.2°C, sowie ein intensiver exothermer Peak bei 370.6°C gefunden. Neben diesen intensiven thermischen Ereignissen werden weitere schwache Peaks beobachtet, die in Abbildung 9.6 nicht bezeichnet sind. Der Peak bei 287.8°C wird durch das Schmelzen von P_2S_5 verursacht. In der 1. Abkühlkurve wird ein intensiver exothermer Peak bei etwa 370°C beobachtet und ein weniger intensiver bei 353°C. In der 2. Aufheizkurve werden zwei endotherme Ereignisse bei etwa 363 und 426°C gefunden. Der endotherme Schmelzpeak des P_2S_5 wird nicht mehr beobachtet. Das bedeutet, dass eine Reaktion stattgefunden haben muß, bei der P_2S_5 verbraucht wurde. In der 3. Aufheizkurve werden wiederum die beiden endothermen Ereignisse aus der 2. Aufheizkurve beobachtet. Die 3. Abkühlkurve zeigt nur noch ein exothermes Ereignis bei etwa 330°C. Eine Zuordnung der thermischen Ereignisse ist bisher nicht möglich. Bei den thermischen Untersuchungen in Kapitel 5.4.3 wurde für KNb_2PS_{10} ein Schmelzsignal bei etwa 400°C und ein Erstarrungspeak bei etwa 350°C gefunden.

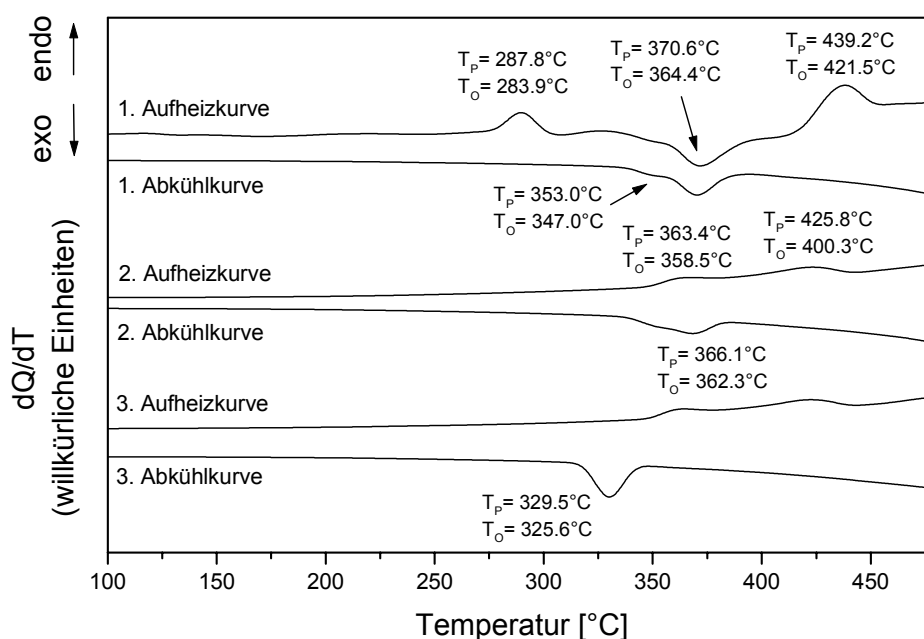


Abb. 9.6: DSC-Kurven eines Gemisches aus $K_4Nb_2S_{11}$ und P_2S_5 im Verhältnis 1:1.

Mit dem Pulverdiffraktogramm konnte weder KNb_2PS_{10} noch eine andere Phase identifiziert werden.

Erst ein Ampullenversuch mit identischen Eduktverhältnissen führte zur Bildung des quaternären Thiophosphats. Durch Reaktion von $K_4Nb_2S_{11}$ mit P_2S_5 im Verhältnis 1:1 (480°C) konnte die quaternäre Verbindung KNb_2PS_{10} [93] in Form von roten Nadeln erhalten werden (Abb. 9.7, links). Das Pulverdiffraktogramm des Produktes (Ansatz A17) zeigt eindeutig KNb_2PS_{10} (Abb. 9.7, rechts).

Dies ist ein weiterer deutlicher Beleg dafür, dass DSC-Untersuchungen alleine nicht ausreichen, um Aussagen über Reaktionsabläufe zu treffen.

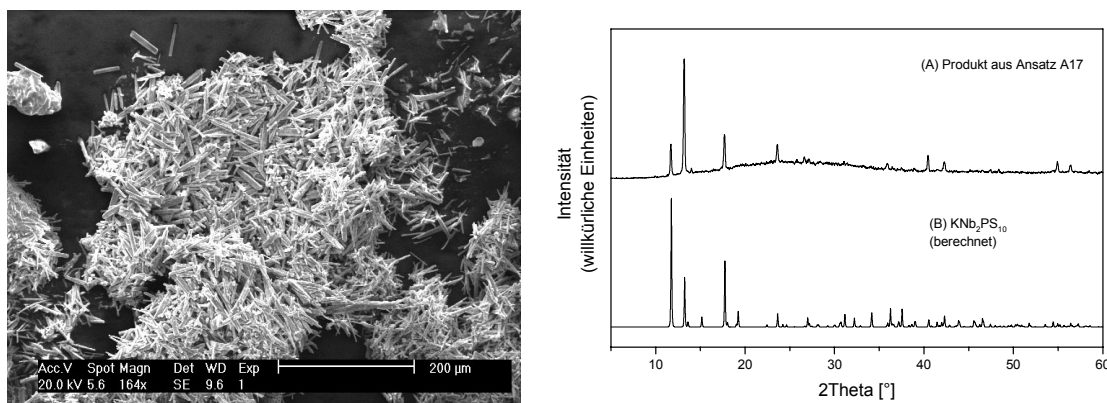


Abb. 9.7: SEM-Bild der roten Nadeln (links) und das gemessene Pulverdiffraktogramm des Ansatzes A17 im Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von KNb_2PS_{10} (rechts).

Die Struktur von KNb_2PS_{10} , die bereits in Kapitel 5.4.3 vorgestellt wurde, besteht aus eindimensionalen anionischen Ketten, die aus $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind (Abb. 9.8, links). In der $[Nb_2S_{12}]$ -Einheit sind zwei $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}S_2^{2-}$ -Anionen, zwei $\eta^2\text{-}S_2^{2-}$ -Anionen und vier terminale S^{2-} -Anionen vorhanden (Abb. 9.8, rechts). Zwei terminale S^{2-} -Anionen und die beiden $\eta^2\text{-}S_2^{2-}$ -Anionen sind an Nb-Zentren benachbarter $[Nb_2S_{12}]$ -Bausteine gebunden.

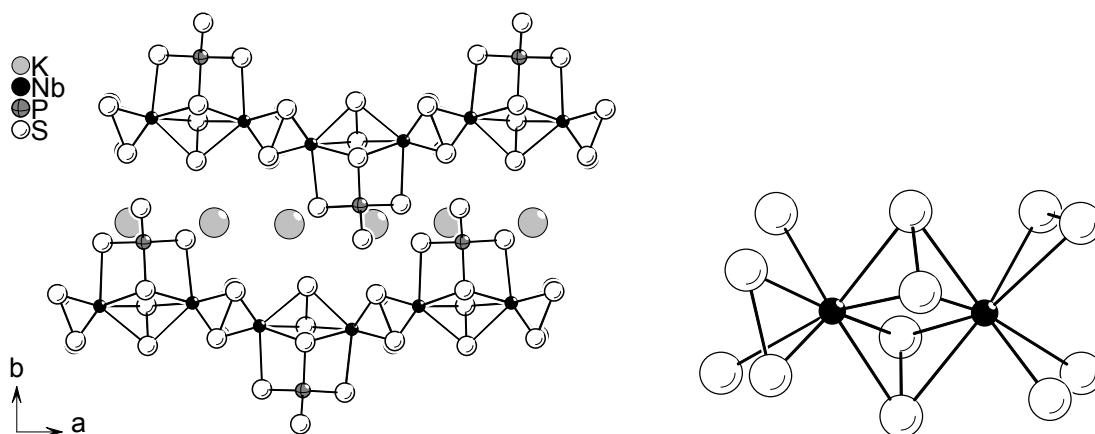


Abb. 9.8: Struktur von KNb_2PS_{10} mit Blick entlang der c-Achse (links) und die $[Nb_2S_{12}]$ -Einheit (rechts).

Warum bei der Reaktion von Phosphorpentasulfid mit $K_4Nb_2S_{11}$ die Verbindung KNb_2PS_{10} gebildet wird, ist nicht klar. Zwischen den beiden Strukturen ist kein einfacher Zusammenhang zu erkennen und machen weitere Untersuchungen

notwendig. Der in Kapitel 5.4.3 beobachtete Einfluss der Edukte auf die Produktbildung ließ sich nicht auf die Reaktion mit $K_4Nb_2S_{11}$ als Edukt übertragen. Die Umsetzung der Stammverbindung mit P_4S_3 führte nicht zur Zielverbindung $K_2Nb_2P_2S_{11}$. Die erhaltenen Produkte konnten weder mit Pulverdiffraktometrie, noch spektroskopisch identifiziert werden. Die EDX-Analyse der schwarzen Substanzen zeigte alle 4 Elemente in unterschiedlichen Verhältnissen an.

Die Umsetzung der Stammverbindung mit binären Niobverbindungen, wie NbP oder NbS_2 , führte wiederum zu schwarzen, ternären Produkten (Tab. 9.6).

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A39	NbP	1:1	650°C/2d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_3S_{11}P$
A30	NbP	1:3	500°C/4d	Schwarze Substanz	$K_4Nb_5S_{11}P_3$
A31	NbP	1:3	750°C/4d	Schwarze Substanz	$K_4Nb_5S_{11}P_3$
A41	NbS_2	1:1	650°C/2d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_3S_{13}$

Tab. 9.6: Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und binären Niobverbindungen.

Die EDX-Analyse der Produkte, die bei der Umsetzung mit Niobphosphid erhalten wurden, ergibt neben der ternären Verbindung K/Nb/S im Verhältnis 1:3:6, auch quaternäre Produkte in unterschiedlichen Elementverhältnissen. Das DSC-Experiment einer Mischung von $K_4Nb_2S_{11}$ und NbP im Verhältnis 1:3 weist in der 1. Aufheizkurve nur die thermischen Ereignisse von $K_4Nb_2S_{11}$ auf. Erst in einer 2. Aufheizkurve konnte ein intensiver exothermer Peak bei 477.1°C beobachtet werden. In allen weiteren Aufheiz- und Abkühlzyklen traten keine thermischen Ereignisse mehr auf. Eine vollständige Identifizierung der blättchenartigen Produkte war nicht möglich (Abb. 9.9, links). Im Pulverdiffraktogramm konnten aber die 5 typischen Reflexe der 00l-Serie zugeordnet werden (Abb. 9.9, rechts). Der entsprechende Ampullenversuch bei 750°C führte zu identischen Produkten.

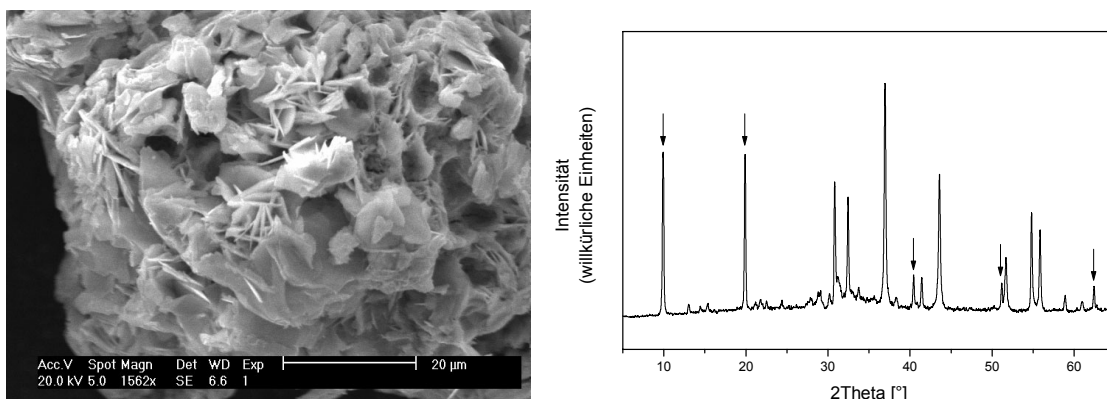


Abb. 9.9: SEM-Bild der schwarzen Substanz (links) und das Pulverdiffraktogramm (rechts) des Produktes der Reaktion einer Mischung von $K_4Nb_2S_{11}$ und NbP im Verhältnis 1:3. Die schwarzen Pfeile markieren die 5 typischen Reflexe.

Die Umsetzung der Stammverbindung mit NbP im Verhältnis 1:1 (Ansatz A39) führte zu gut ausgebildeten Plättchen, welche z.T. einen hexagonalen Habitus aufweisen (Abb. 9.10, links). Die Qualität der Kristalle war allerdings für eine Einkristallstrukturbestimmung zu schlecht. Das Pulverdiffraktogramm zeigt wiederum die intensiven Reflexe der 00l-Serie, welche im Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm des Ansatzes A23 zu kleineren 2θ -Werten verschoben sind (Abb. 9.10, rechts).

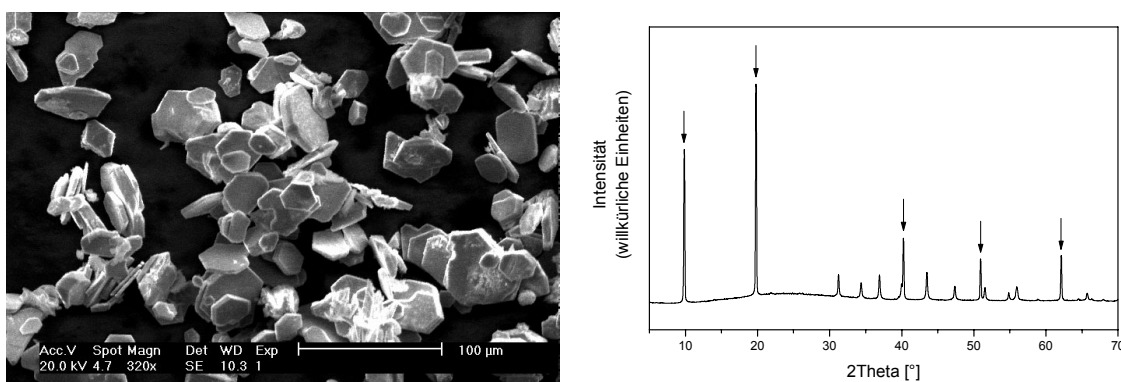


Abb. 9.10: SEM-Bild der schwarzen Plättchen (links) und das Pulverdiffraktogramm (rechts) des Produktes aus Ansatz A39.

In der DSC-Kurve einer Mischung von $K_4Nb_2S_{11}$ und NbS_2 im Verhältnis 1:1 wurden nur die thermischen Ereignisse von $K_4Nb_2S_{11}$ beobachtet. Der entsprechende Ampullenversuch bei 650°C führte zu den selben Produkten, wie sie bei der Umsetzung mit NbP im Versuch A39 erhalten wurden.

In weiteren Versuchen wurde die Stammverbindung mit elementarem Indium, mit Mischungen aus Indium und Schwefel und mit Indiumsulfid umgesetzt (Tab. 9.7). In dem DSC-Experiment einer Mischung aus $K_4Nb_2S_{11}$ und Indium im Verhältnis 1:1 konnten bis 500°C nur die thermischen Ereignisse der Stammverbindung beobachtet werden. Daher wurden fast alle Versuche bei 700°C durchgeführt.

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A45	In	1:1	700°C/3d	Schw. Substanz, transparente Kristalle, weisse Substanz	$K_4Nb_2S_{11}In$
A54	In	3:1	700°C/3d	Rote Brocken, transparente Kristalle	$K_{12}Nb_6S_{33}In$
A63	In	3:1	650°C/4d	Weisse Substanz, sehr wenig schwarze Substanz	$K_{12}Nb_6S_{33}In$
A64	In	4:1	700°C/4d	Transparente Kristalle, rote Substanz	$K_{16}Nb_8S_{44}In$
A75	In:S	1:1:2	700°C/3d	Weisse Substanz	$K_4Nb_2S_{13}In$
A77	In:S	1:1:6	700°C/3d	Transparente Kristalle, Mikrokristalle	$K_4Nb_2S_{17}In$
A46	In_2S_3	1:1	700°C/3d	Schw. Plättchen, transparente Kristalle	$K_4Nb_2S_{14}In_2$

Tab. 9.7: Ausgewählte Experimente mit $K_4Nb_2S_{11}$ und Indium, Mischungen aus Indium und Schwefel und Indiumsulfid.

Bei allen Versuchen mit elementarem Indium wurden transparente Kristalle erhalten (Abb. 9.11, links). Es handelt sich dabei um ternäre Indiumverbindungen mit einem Verhältnis $K/In/S = 1:1:2$. Neben den transparenten Kristallen wurden immer wieder schwarze Substanzen beobachtet, die im Pulverdiffraktogramm die typischen Reflexe der 00I-Serie bei etwa 10, 20, 40, 51 und 62° 2 θ zeigten. Weiterhin wurden zum Teil weisse Substanzen erhalten, die alle 4 Elemente enthielten. Das Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Ansatz A45 (Tab. 9.7) ist rechts in Abbildung 9.11 dargestellt. Die schwarzen Pfeile markieren die Reflexe der bereits mehrfach beobachteten ternären Verbindung/Phase K_xNbS_2 .

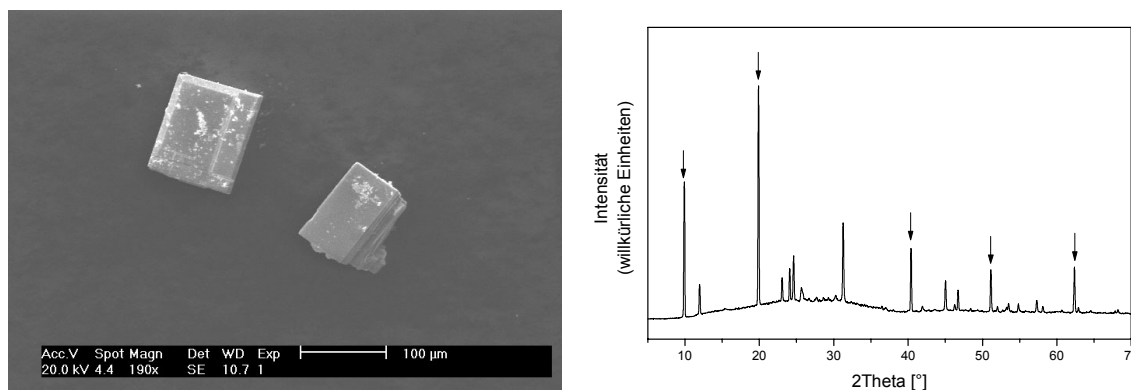


Abb. 9.11: SEM-Bild der transparenten Kristalle (links) und das gemessene Pulverdiffraktogramm (rechts) des Ansatzes A45. Die schwarzen Pfeile markieren die Reflexe der schwarzen Substanz.

Die Erniedrigung der Indiumkonzentration führte zu identischen Produkten. Die Bildung der schwarzen Substanzen wurde allerdings nicht mehr beobachtet.

Bei den Ansätzen mit Mischungen aus Indium und Schwefel bzw. Indiumsulfid kam es ebenfalls zur Bildung ternärer Indiumverbindungen. Die transparenten Kristalle enthielten jedoch die Elemente K/In/S in einem ungefähren Verhältnis von 2:1:3.

Beim Ansatz A46 (Tab. 9.7) wurde die Stammverbindung mit In_2S_3 im Verhältnis 1:1 bei $700^\circ C$ umgesetzt. Neben schwarzen Plättchen wurden wiederum transparente Kristalle erhalten, welche für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die Zellparameter sind mit $a = 10.992(2)$, $b = 10.992(2)$, $c = 15.022(3)$ und $\beta = 100.55(3)^\circ$ identisch mit denen von $KInS_2$ -I [119]. Die Struktur konnte allerdings nicht zur Zufriedenheit verfeinert werden.

Das Pulverdiffraktogramm des Produktes (Ansatz A46) ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Wiederum sind die Reflexe der ternären Phase K_xNbS_2 eindeutig zuzuordnen ($10, 20, 40, 51$ und $62^\circ 2\theta$). Bis auf wenige Reflexe ist das Pulverdiffraktogramm identisch mit dem Pulverdiffraktogramm des Produktes von Ansatz A45.

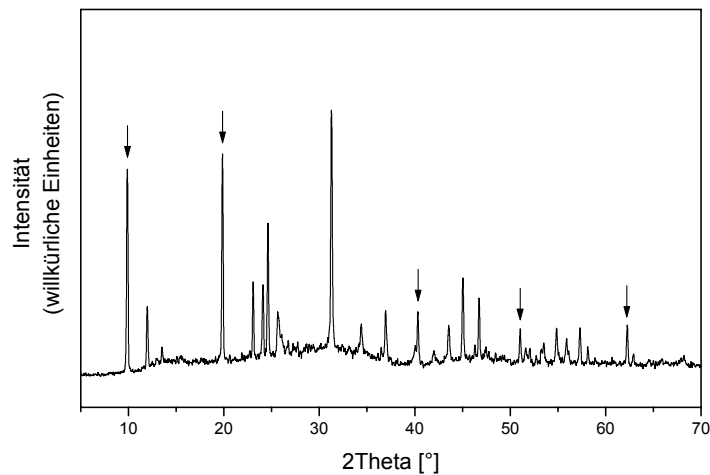


Abb. 9.12: Pulverdiffraktogramm des Produktes von Ansatz A46. Die schwarzen Pfeile markieren die Reflexe der K_xNbS_2 -Phase.

Durch manuelle Auslese wurde die transparente Substanz isoliert und das Pulverdiffraktogramm mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm der Verbindung $KInS_2$ -I verglichen (Abb. 9.13). Die Pulverdiffraktogramme weisen eine gewisse Übereinstimmung auf. Allerdings sind in dem berechneten Diffraktogramm einige Reflexe, die im Pulverdiffraktogramm der ausgelesenen Kristalle von Ansatz A46 nicht vorhanden sind.

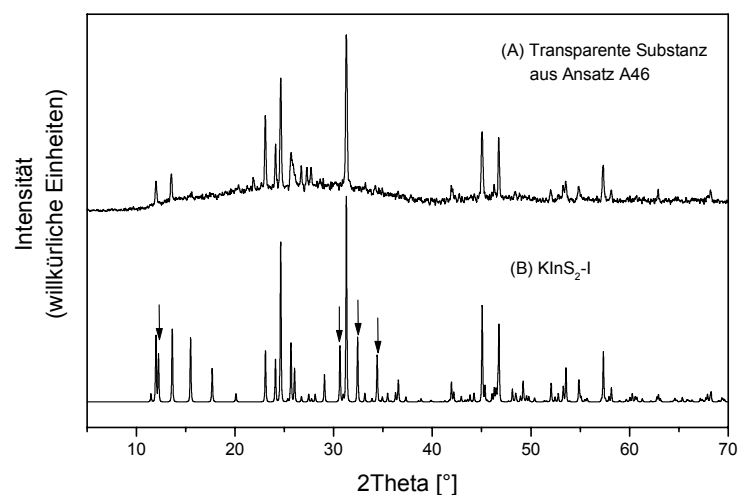


Abb. 9.13: Pulverdiffraktogramm des Ansatzes A46 (A) im Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $KInS_2$ -I (B). Die Pfeile markieren einige Reflexe, welche im PD des Ansatzes A46 nicht vorhanden sind.

Die Umsetzung der Stammverbindung mit weiteren Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe, sowie mit Mischungen aus den Elementen und Schwefel, führte immer wieder zu Produkten in Form von schwarzen Plättchen (Tab. 9.8). Die EDX-Analyse der Plättchen ergab für die Elemente K/Nb/S ein ungefähres Verhältnis von 1:3:6. Die eingesetzten Elemente wurden häufig in elementarer Form, als Sulfide oder in quaternären Substanzen variierender Zusammensetzungen in den Produkten gefunden. Nur bei Verwendung von Zinn konnten nadelförmige Kristallite erhalten werden, in denen die Elemente K/Nb/Sn/S in einheitlichen Verhältnissen vorlagen. In allen Pulverdiffraktogrammen sind die typischen Reflexe der schwarzen K_xNbS_2 -Phase vorhanden.

Nr.	Edukte	Verhältnis	Temperatur, Temperaturdauer	Produkt(e)	Nominelle Schmelzzusammensetzung
A38	Si	1:1	650°C/2d	Schw.Plättchen, $K_4Nb_2S_{11}$	$K_4Nb_2S_{11}Si$
A35	Si	1:3	750°C/4d	Grauschw. Substanz	$K_4Nb_2S_{11}Si_3$
A37	Ge	1:1	650°C/2d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}Ge$
A40	Ge	1:2	650°C/2d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}Ge_2$
A28	Ge	1:3	530°C/4d	Grauschw. Substanz	$K_4Nb_2S_{11}Ge_3$
A29	Ge	1:3	750°C/4d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}Ge_3$
A78	Ge:S	1:1:2	700°C/3d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{13}Ge$
A79	Ge:S	2:1:4	700°C/3d	Schwarze Plättchen	$K_8Nb_4S_{26}Ge$
A56	Sn	1:2	700°C/3d	Schwarze Plättchen, orangebraune Substanz	$K_4Nb_2S_{11}Sn_2$
A67	Sn	1:3	700°C/4d	Schwarze Plättchen	$K_4Nb_2S_{11}Sn_3$
A81	Sn:S	1:1:2	700°C/3d	Schwarze Plättchen, gelbe Substanz	$K_4Nb_2S_{13}Sn$
A82	Sn:S	2:1:4	700°C/3d	Schwarze Plättchen, gelbe Substanz	$K_8Nb_4S_{26}Sn$
A57	Sb	1:2	700°C/3d	Schwarze Plättchen, orangebraune Substanz	$K_4Nb_2S_{11}Sb_2$

Tab. 9.8: Ausgewählte Ansätze zu Experimenten von $K_4Nb_2S_{11}$ mit Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe oder mit Mischungen der Elemente und Schwefel.

DSC-Experimente zeigten nur bei der Umsetzung von $K_4Nb_2S_{11}$ mit Germanium thermische Ereignisse, die auf eine Reaktion schliessen lassen (Abb. 9.14). In

der 1. Aufheizkurve wird ein intensives exothermes Signal bei 471.1°C beobachtet. Weder in der 1. Abkühlkurve noch in der 2. Aufheizkurve treten weitere thermische Ereignisse auf.

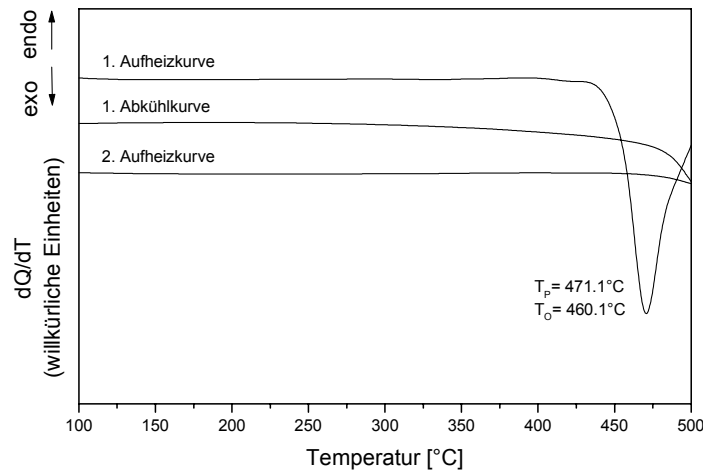


Abb. 9.14: DSC-Kurven eines Gemisches aus $K_4Nb_2S_{11}$ und Germanium im Verhältnis 1:3.

In dem Pulverdiffraktogramm des schwarzen Produktes (Abb. 9.15, links) sind die typischen intensiven Reflexe der 00l-Serie der interkalierten NbS_2 -Phase zu erkennen (Abb. 9.15, rechts). Der Reflex bei ca. 21.5° 2θ stammt von der verwendeten Schutzfolie.

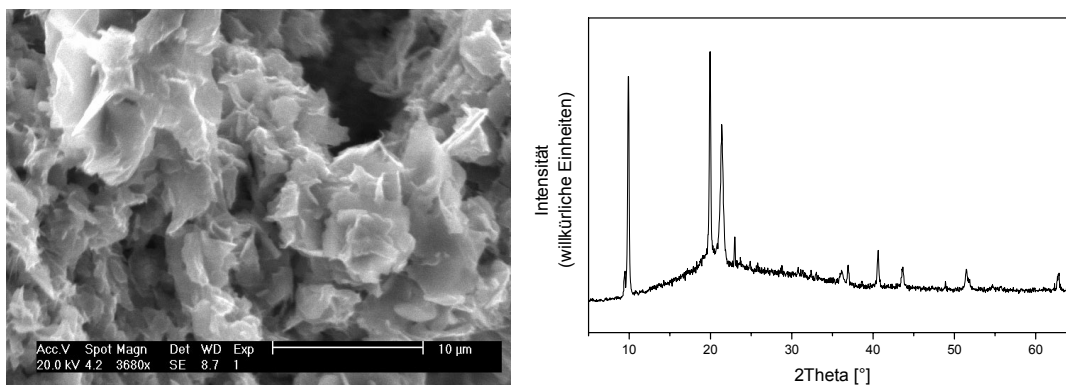


Abb. 9.15: SEM-Bild der schwarzen Substanz (links) und das gemessene Pulverdiffraktogramm (rechts) des DSC-Experiments.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 750°C (Ansatz A29) wurden gut ausgebildete, z.T. hexagonale, schwarze Plättchen erhalten, die die Elemente

K/Nb/S im Verhältnis 1:3:6 enthielten (Abb. 9.16). Das Pulverdiffraktogramm des Produktes ist rechts in Abbildung 9.16 dargestellt. Die Plättchen ließen sich nicht auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen.

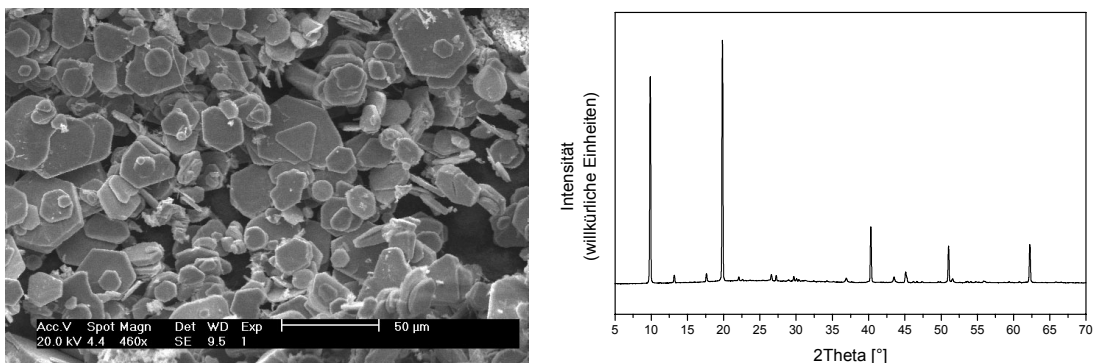


Abb. 9.16: SEM-Bild der schwarzen Plättchen (links) und das gemessene Pulverdiffraktogramm (rechts) des Ansatzes A29.

9.1 Zusammenfassung und Ausblick

Bei den Untersuchungen zur Reaktivität von $K_4Nb_2S_{11}$ konnte durch Isolierung und Charakterisierung der Verbindungen $K_6Nb_4S_{25}$ und KNb_2PS_{10} nachgewiesen werden, dass sich $K_4Nb_2S_{11}$ als Stammverbindung bzw. Precursor für eine neue Synthesechemie eignet. Die Verbindung $K_6Nb_4S_{25}$ konnte durch Reaktion der Stammverbindung mit Schwefel im Verhältnis 1:5 und 1:10 erhalten werden. Bei Umsetzung der Stammverbindung mit Mischungen aus elementarem Phosphor und Schwefel konnte, neben einer interkalierten, ternären Phase K_xNbS_2 , ebenfalls $K_6Nb_4S_{25}$ identifiziert werden. Die Struktur besteht aus $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen, die durch Kaliumkationen separiert werden. Das $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anion entsteht durch Verknüpfung von zwei $[Nb_2S_{11}]$ -Einheiten über ein S_3^{2-} -Fragment.

Die quaternäre Verbindung KNb_2PS_{10} konnte durch Reaktion von $K_4Nb_2S_{11}$ mit P_2S_5 im Verhältnis 1:1 bei 480°C erhalten werden. Die Struktur besteht aus eindimensionalen anionischen Ketten, die aus $[Nb_2S_{12}]$ -Einheiten und $[PS_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den

Strukturen von $K_4Nb_2S_{11}$ und KNb_2PS_{10} ist nicht zu erkennen und machen weitere Untersuchungen notwendig.

Die Reaktion der Stammverbindung mit den reinen Elementen oder binären Niobverbindungen führte häufig zur Bildung von interkalierten NbS_2 -Phasen, die dann aber teilweise in hohen Ausbeuten erhalten wurden. Bei der Umsetzung von $K_4Nb_2S_{11}$ mit Indium oder Indiumsulfid wurden ternäre Indiumverbindungen erhalten. Die Zellparameter wurden bestimmt und sind identisch mit denen von $KInS_2$ -I [119]. Die Struktur ließ sich allerdings nicht zur Zufriedenheit verfeinern und auch durch das Pulverdiffraktogramm war keine eindeutige Zuordnung möglich. Erstaunlich ist, dass in den DSC-Kurven der Mischungen von $K_4Nb_2S_{11}$ mit anderen Elementen bzw. Verbindungen oft keine thermischen Signale auftreten, obwohl offensichtlich Reaktionen stattgefunden haben. Der Grund dafür ist nicht klar. Hier müssen weitere Experimente durchgeführt werden, um dies besser verstehen zu können. Die bisher durchgeführten Untersuchungen können nur als Einstieg betrachtet werden. Die Zahl der zu variierenden Parameter ist sehr gross und nur mit einer systematischen Variation der Temperatur und/oder Eduktverhältnisse kann das Synthesepotential optimal ausgelotet werden.

10. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit hilfreich beigetragen haben.

Zunächst gebührt ein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für die zahlreichen motivierenden wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche.

Der gesamten Arbeitsgruppe und insbesondere meinen „Moflu“-Kollegen Dr. Petra Stoll, Dipl. Chem. Yvonne Klawitter und Dr. Yuandong Wu danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die nette Arbeitsatmosphäre. Besonders bedanken möchte ich mich bei Yvonne Klawitter und Oliver Riemenschneider, die es auf eine ganz besondere Art und Weise immer wieder geschafft haben jeden Tag zu einem unbeschwerten Erlebnis zu machen.

Bei Dr. Christian Näther bedanke ich mich für seine große Hilfsbereitschaft bei allen kristallographischen Problemen und Fragestellungen sowie bei Inke Jeß für die unendliche Ruhe bei der Messung von Einkristallen.

Herrn Dr. Christoph Teske danke ich für die Durchführung der thermischen Experimente sowie Frau Uschi Cornelissen und Frau Stefanie Pehlke für die spektroskopischen Untersuchungen.

Ein Dank gebührt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat, den Mitarbeitern der Werkstatt und allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir auch während der Promotionszeit in allen Lebenslagen die größtmögliche Unterstützung zukommen ließen und somit diese Arbeit erst möglich machten.

Schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Freundin Agnes bedanken, der ich durch ihre liebevolle und motivierende Art die Fertigstellung dieser Arbeit ebenfalls verdanke.

11. Anhang

11.1 Tagungsbeiträge

10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Z. Krist. **Suppl. 19**, 105, Kiel, 2002.

Synthese und Kristallstruktur des neuen quaternären Niobthiophosphats $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ mit alternierenden kurzen und langen Nb-Nb-Abständen

A. Gutzmann, W. Bensch

9th European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart, 2003

Synthesis and Crystal Structure of the New Quaternary Tantalum Thiophosphate $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ and the Relation to $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$

A. Gutzmann, W. Bensch

11.2 Messprotokolle, Atomkoordinaten, Auslenkungs- und Geometrieparameter

Rb ₃ Zr ₂ P ₅ S ₁₈	202
Cs ₃ Zr ₂ P ₅ S ₁₈	208
Cs ₃ Hf ₂ P ₅ S ₁₈	214
KVP ₂ S ₇	220
CsVP ₂ S ₇	223
K ₄ VP ₂ S ₉	226
Cs _{3.17} VP ₂ S ₈	230
K ₂ Nb ₂ P ₂ S ₁₁	234
Rb ₂ Nb ₂ P ₂ S ₁₁	238
CsNb ₂ PS ₁₀	242
K ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	248
Rb ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	254
Cs ₄ Ta ₄ P ₄ S ₂₄	260
Cs ₂ Ta ₂ P ₂ S ₁₂	267

Inklusions- und Interkalationsverbindungen

RbNb ₂ P ₂ S ₁₂	272
K _{0.38} TaPS ₆	276
Rb _{0.46} TaPS ₆	279
K _{0.41} TaPS ₅	283
Rb _{0.43} TaPS ₅	286

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Trirubidium-Dizirkonium-Pentaphosphor-Octadecasulfid	
Formel:	$\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Plättchen	
Kristallformat:	0.20 mm · 0.25 mm · 0.25 mm	
Molekulargewicht:	1170.78 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin	Cc IT.-Nr.:9
Berechnete Dichte:	2.545 g/cm ³	
F(000):	2216	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.1^\circ \leq 2\theta \leq 50.2^\circ$	
	a = 9.2479 (18) Å	
	b = 9.860 (2) Å	$\beta = 94.73 (3)^\circ$
	c = 33.622 (7) Å	
	V = 3055.2(11) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ $-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-39 \leq l \leq 38$
Messbereich in Phi:	100-299.8° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	4 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	75 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	300 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	10785 gemessene Reflexe
	319 systematische ausgelöschte Reflexe
	5040 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	5040 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	4785 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	29.96	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0231$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.2939, $T_{\text{max.}}$: 0.4506; $\mu = 6.92 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Rb-, 2 Zr-, 5 P-, 18 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 254 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	19.8	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.00076$ (11)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0626 \cdot P)^2 + 22.7927 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.42 / Min.: -1.18 $\text{e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 4785 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0362
R1 für alle 5040 Reflexe		= 0.0391
wR2 für 4785 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0928
wR2 für alle 5040 Reflexe		= 0.0945
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.030
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.030
Restraints		2

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x Parameter: 0.000 (8)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Rb(1)	6281 (1)	930 (1)	6355 (1)	56 (1)
Rb(2)	6098 (1)	5954 (1)	9308 (1)	43 (1)
Rb(3)	2028 (1)	1214 (1)	7460 (1)	51 (1)
Zr(1)	5575 (1)	711 (1)	8452 (1)	17 (1)
Zr(2)	6685 (1)	-2094 (1)	5369 (1)	17 (1)
P(1)	5926 (2)	2272 (2)	7598 (1)	25 (1)
P(2)	3811 (2)	7916 (2)	8262 (1)	18 (1)
P(3)	5809 (2)	1404 (2)	9416 (1)	17 (1)
P(4)	5379 (3)	-2844 (3)	6224 (1)	35 (1)
P(5)	4662 (2)	4604 (2)	5555 (1)	19 (1)
S(1)	-1793 (2)	2791 (2)	7642 (1)	24 (1)
S(2)	5170 (3)	3010 (3)	7080 (1)	42 (1)
S(3)	4999 (2)	3011 (2)	8084 (1)	23 (1)
S(4)	7990 (2)	4713 (2)	8448 (1)	21 (1)
S(5)	6005 (2)	8024 (2)	8319 (1)	24 (1)
S(6)	4682 (2)	2450 (2)	8966 (1)	21 (1)
S(7)	7587 (2)	2444 (2)	9649 (1)	21 (1)
S(8)	7479 (2)	-2592 (3)	6124 (1)	32 (1)
S(9)	5875 (2)	252 (2)	7693 (1)	29 (1)
S(10)	4617 (2)	2571 (2)	5483 (1)	25 (1)
S(11)	9603 (2)	6114 (2)	9888 (1)	23 (1)
S(12)	4349 (2)	-1837 (2)	5754 (1)	27 (1)
S(13)	7658 (2)	357 (2)	5372 (1)	24 (1)
S(14)	6291 (2)	4669 (2)	10251 (1)	24 (1)
S(15)	6326 (2)	9630 (2)	9149 (1)	23 (1)
S(16)	3291 (2)	6266 (2)	8574 (1)	24 (1)
S(17)	4969 (3)	4999 (3)	6177 (1)	35 (1)
S(18)	4751 (3)	-2357 (4)	6747 (1)	59 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	61 (1)	67 (1)	39 (1)	-13 (1)	-3 (1)	10 (1)
Rb(2)	43 (1)	54 (1)	29 (1)	13 (1)	-5 (1)	1 (1)
Rb(3)	48 (1)	60 (1)	43 (1)	-12 (1)	-6 (1)	5 (1)
Zr(1)	21 (1)	21 (1)	9 (1)	-4 (1)	2 (1)	-6 (1)
Zr(2)	18 (1)	26 (1)	8 (1)	2 (1)	0 (1)	-3 (1)
P(1)	29 (1)	36 (1)	11 (1)	-2 (1)	0 (1)	-9 (1)
P(2)	22 (1)	21 (1)	10 (1)	-3 (1)	3 (1)	-4 (1)
P(3)	19 (1)	23 (1)	8 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
P(4)	33 (1)	63 (2)	11 (1)	4 (1)	2 (1)	-14 (1)
P(5)	18 (1)	28 (1)	11 (1)	3 (1)	2 (1)	-3 (1)
S(1)	29 (1)	34 (1)	11 (1)	-4 (1)	6 (1)	-13 (1)
S(2)	47 (1)	65 (2)	13 (1)	5 (1)	-2 (1)	-2 (1)
S(3)	29 (1)	28 (1)	12 (1)	1 (1)	2 (1)	-2 (1)
S(4)	21 (1)	20 (1)	22 (1)	-4 (1)	5 (1)	-2 (1)
S(5)	20 (1)	25 (1)	27 (1)	-9 (1)	5 (1)	-2 (1)
S(6)	30 (1)	26 (1)	9 (1)	-4 (1)	-1 (1)	6 (1)
S(7)	23 (1)	31 (1)	11 (1)	-5 (1)	5 (1)	-5 (1)
S(8)	26 (1)	53 (1)	14 (1)	9 (1)	-5 (1)	-20 (1)
S(9)	38 (1)	34 (1)	15 (1)	-11 (1)	9 (1)	-16 (1)
S(10)	20 (1)	26 (1)	29 (1)	9 (1)	-2 (1)	3 (1)
S(11)	19 (1)	43 (1)	9 (1)	-1 (1)	2 (1)	-6 (1)
S(12)	27 (1)	39 (1)	14 (1)	-3 (1)	4 (1)	-2 (1)
S(13)	17 (1)	24 (1)	29 (1)	-2 (1)	-1 (1)	2 (1)
S(14)	25 (1)	26 (1)	23 (1)	0 (1)	11 (1)	3 (1)
S(15)	39 (1)	18 (1)	13 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
S(16)	22 (1)	28 (1)	20 (1)	4 (1)	0 (1)	-7 (1)
S(17)	36 (1)	53 (1)	14 (1)	9 (1)	-1 (1)	-19 (1)
S(18)	57 (2)	103 (3)	16 (1)	-11 (1)	10 (1)	-15 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Zirkonium - Koordination**Abstände [\AA]**

Zr(1) - S(3)	2.617 (2)	Zr(1) - S(4)	2.584 (2)
Zr(1) - S(5)	2.721 (2)	Zr(1) - S(6)	2.616 (2)
Zr(1) - S(9)	2.630 (2)	Zr(1) - S(15)	2.617 (2)
Zr(1) - S(16)	2.571 (2)	Zr(2) - S(7)	2.648 (2)
Zr(2) - S(8)	2.629 (2)	Zr(2) - S(10)	2.727 (2)
Zr(2) - S(11)	2.596 (2)	Zr(2) - S(12)	2.622 (2)
Zr(2) - S(13)	2.578 (2)	Zr(2) - S(14)	2.591 (2)

Winkel [°]

S(3) - Zr(1) - S(5)	142.45 (7)	S(3) - Zr(1) - S(9)	73.93 (7)
S(4) - Zr(1) - S(3)	100.09 (7)	S(4) - Zr(1) - S(5)	77.07 (6)
S(4) - Zr(1) - S(6)	84.89 (7)	S(4) - Zr(1) - S(9)	95.80 (7)
S(4) - Zr(1) - S(15)	91.54 (7)	S(6) - Zr(1) - S(3)	71.45 (7)
S(6) - Zr(1) - S(5)	143.58 (7)	S(6) - Zr(1) - S(9)	144.92 (7)
S(6) - Zr(1) - S(15)	75.53 (6)	S(9) - Zr(1) - S(5)	69.21 (7)
S(15) - Zr(1) - S(3)	143.68 (7)	S(15) - Zr(1) - S(5)	73.64 (7)
S(15) - Zr(1) - S(9)	139.30 (7)	S(16) - Zr(1) - S(3)	92.83 (7)
S(16) - Zr(1) - S(4)	166.72 (7)	S(16) - Zr(1) - S(5)	94.54 (7)
S(16) - Zr(1) - S(6)	96.44 (7)	S(16) - Zr(1) - S(9)	90.68 (8)
S(16) - Zr(1) - S(15)	76.09 (7)	S(7) - Zr(2) - S(10)	74.21 (7)
S(8) - Zr(2) - S(7)	140.75 (7)	S(8) - Zr(2) - S(10)	69.31 (7)
S(11) - Zr(2) - S(7)	75.69 (7)	S(11) - Zr(2) - S(8)	143.51 (8)
S(11) - Zr(2) - S(10)	144.14 (7)	S(11) - Zr(2) - S(12)	70.90 (7)
S(12) - Zr(2) - S(7)	143.08 (7)	S(12) - Zr(2) - S(8)	73.52 (7)
S(12) - Zr(2) - S(10)	142.42 (7)	S(13) - Zr(2) - S(7)	89.44 (7)
S(13) - Zr(2) - S(8)	95.79 (7)	S(13) - Zr(2) - S(10)	76.72 (6)
S(13) - Zr(2) - S(11)	83.97 (7)	S(13) - Zr(2) - S(12)	102.04 (7)
S(13) - Zr(2) - S(14)	164.54 (7)	S(14) - Zr(2) - S(7)	77.48 (7)
S(14) - Zr(2) - S(8)	89.40 (7)	S(14) - Zr(2) - S(10)	91.63 (7)
S(14) - Zr(2) - S(11)	100.45 (7)	S(14) - Zr(2) - S(12)	93.39 (7)

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [Å]**

Rb(1) - S(2)	3.409 (3)	Rb(1) - S(8)	3.746 (3)
Rb(1) - S(8)	3.826 (3)	Rb(1) - S(10)	3.582 (2)
Rb(1) - S(12)	3.756 (3)	Rb(1) - S(13)	3.680 (3)
Rb(1) - S(17)	3.629 (3)	Rb(1) - S(18)	3.767 (3)
Rb(1) - S(18)	3.815 (4)	Rb(2) - S(4)	3.709 (2)
Rb(2) - S(5)	3.895 (2)	Rb(2) - S(6)	3.837 (2)
Rb(2) - S(6)	3.887 (2)	Rb(2) - S(7)	3.824 (2)
Rb(2) - S(7)	3.864 (2)	Rb(2) - S(11)	3.646 (2)
Rb(2) - S(14)	3.404 (2)	Rb(2) - S(15)	3.672 (2)
Rb(2) - S(16)	3.444 (2)	Rb(3) - S(1)	3.583 (3)
Rb(3) - S(1)	3.955 (3)	Rb(3) - S(2)	3.718 (3)
Rb(3) - S(2)	3.768 (3)	Rb(3) - S(3)	3.760 (2)
Rb(3) - S(4)	3.678 (2)	Rb(3) - S(5)	3.590 (2)
Rb(3) - S(9)	3.703 (3)	Rb(3) - S(18)	3.366 (4)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.164 (3)	P(1) - S(2)	1.962 (3)
P(1) - S(3)	2.040 (3)	P(1) - S(9)	2.018 (3)
P(2) - S(1)	2.115 (3)	P(2) - S(4)	2.046 (3)
P(2) - S(5)	2.026 (3)	P(2) - S(16)	2.016 (3)
P(3) - S(6)	2.045 (3)	P(3) - S(7)	2.039 (3)
P(3) - S(11)	2.033 (3)	P(3) - S(15)	2.041 (3)
P(4) - S(8)	2.013 (3)	P(4) - S(12)	2.035 (3)
P(4) - S(17)	2.164 (4)	P(4) - S(18)	1.955 (4)
P(5) - S(10)	2.019 (3)	P(5) - S(13)	2.043 (3)
P(5) - S(14)	2.021 (3)	P(5) - S(17)	2.125 (3)

Winkel [°]

S(2) - P(1) - S(1)	104.31	(14)	S(2) - P(1) - S(3)	115.82	(15)
S(2) - P(1) - S(9)	119.64	(15)	S(3) - P(1) - S(1)	109.40	(12)
S(9) - P(1) - S(1)	104.93	(13)	S(9) - P(1) - S(3)	102.11	(13)
S(4) - P(2) - S(1)	106.05	(12)	S(5) - P(2) - S(1)	106.13	(12)
S(5) - P(2) - S(4)	108.64	(12)	S(16) - P(2) - S(1)	114.31	(12)
S(16) - P(2) - S(4)	115.43	(13)	S(16) - P(2) - S(5)	105.81	(12)
S(7) - P(3) - S(6)	112.08	(12)	S(7) - P(3) - S(15)	112.87	(12)
S(11) - P(3) - S(6)	111.71	(12)	S(11) - P(3) - S(7)	104.39	(12)
S(11) - P(3) - S(15)	112.73	(13)	S(15) - P(3) - S(6)	103.33	(11)
S(8) - P(4) - S(12)	101.84	(14)	S(8) - P(4) - S(17)	105.94	(16)
S(12) - P(4) - S(17)	110.78	(14)	S(18) - P(4) - S(8)	118.90	(16)
S(18) - P(4) - S(12)	115.04	(19)	S(18) - P(4) - S(17)	104.08	(17)
S(10) - P(5) - S(13)	108.38	(12)	S(10) - P(5) - S(14)	107.50	(13)
S(10) - P(5) - S(17)	107.47	(13)	S(13) - P(5) - S(17)	105.85	(13)
S(14) - P(5) - S(13)	114.48	(13)	S(14) - P(5) - S(17)	112.89	(12)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tricäsium-Dizirkonium-Pentaphosphor-octadecasulfid	
Formel:	$\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Plättchen	
Kristallformat:	0.1 mm · 0.15 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	1313.10 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin	Cc IT.-Nr.:9
Berechnete Dichte:	2.777 g/cm ³	
F(000):	2432	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.1^\circ \leq 2\theta \leq 50.2^\circ$	
	a = 9.2882 (19) Å	
	b = 9.956 (2) Å	$\beta = 94.26 (3)^\circ$
	c = 34.061 (7) Å	
	V = 3141.1(11) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-40 \leq l \leq 40$
Messbereich in Phi:	0-240° (400 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	75 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	300 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	13475 gemessene Reflexe
	360 systematische ausgelöschte Reflexe
	5313 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	5313 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	5172 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	33.10	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0226$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.4084, $T_{\text{max.}}$: 0.5105; $\mu = 5.54 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Cs-, 2 Zr-, 5 P-, 18 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 254 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	20.9	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.00037(3)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0367 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.78 / Min.: -0.73 $\text{e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 5172 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0201
R1 für alle 5313 Reflexe		= 0.0211
wR2 für 5172 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0504
wR2 für alle 5313 Reflexe		= 0.0506
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.030
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.030
Restraints		2

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x Parameter: -0.014 (9)). Die Verfeinerung der Struktur führte zu deutlich besseren Gütekriterien.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cs(1)	6179 (1)	960 (1)	6366 (1)	27 (1)
Cs(2)	6109 (1)	6086 (1)	9319 (1)	28 (1)
Cs(3)	1988 (1)	1407 (1)	7453 (1)	29 (1)
Zr(1)	5629 (1)	867 (1)	8454 (1)	13 (1)
Zr(2)	6690 (1)	-2085 (1)	5364 (1)	11 (1)
P(1)	5958 (2)	2468 (1)	7613 (1)	17 (1)
P(2)	3829 (1)	8111 (1)	8260 (1)	14 (1)
P(3)	5875 (1)	1493 (1)	9413 (1)	13 (1)
P(4)	5280 (1)	-2796 (1)	6208 (1)	16 (1)
P(5)	4627 (1)	4657 (1)	5556 (1)	13 (1)
S(1)	-1776 (2)	2987 (1)	7649 (1)	18 (1)
S(2)	5199 (2)	3215 (2)	7104 (1)	27 (1)
S(3)	5053 (1)	3167 (1)	8099 (1)	17 (1)
S(4)	8038 (1)	4884 (1)	8452 (1)	17 (1)
S(5)	6017 (2)	8209 (1)	8313 (1)	19 (1)
S(6)	4756 (2)	2561 (1)	8977 (1)	18 (1)
S(7)	7622 (1)	2512 (1)	9656 (1)	16 (1)
S(8)	7398 (1)	-2543 (1)	6119 (1)	18 (1)
S(9)	5912 (2)	452 (1)	7698 (1)	20 (1)
S(10)	4600 (1)	2635 (1)	5492 (1)	17 (1)
S(11)	9664 (1)	6123 (1)	9876 (1)	19 (1)
S(12)	4312 (1)	-1859 (1)	5727 (1)	16 (1)
S(13)	7645 (1)	352 (1)	5357 (1)	15 (1)
S(14)	6290 (2)	4640 (1)	10264 (1)	19 (1)
S(15)	6420 (2)	9767 (1)	9134 (1)	20 (1)
S(16)	3309 (2)	6463 (1)	8565 (1)	23 (1)
S(17)	4896 (1)	5063 (1)	6170 (1)	17 (1)
S(18)	4575 (2)	-2280 (2)	6716 (1)	25 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	27 (1)	30 (1)	25 (1)	-5 (1)	0 (1)	3 (1)
Cs(2)	27 (1)	35 (1)	21 (1)	8 (1)	0 (1)	4 (1)
Cs(3)	28 (1)	33 (1)	25 (1)	-4 (1)	-5 (1)	5 (1)
Zr(1)	17 (1)	16 (1)	7 (1)	-3 (1)	0 (1)	-1 (1)
Zr(2)	12 (1)	16 (1)	6 (1)	1 (1)	0 (1)	-2 (1)
P(1)	21 (1)	23 (1)	8 (1)	-3 (1)	1 (1)	-6 (1)
P(2)	18 (1)	16 (1)	8 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
P(3)	16 (1)	16 (1)	7 (1)	-2 (1)	0 (1)	1 (1)
P(4)	17 (1)	23 (1)	7 (1)	1 (1)	0 (1)	-5 (1)
P(5)	13 (1)	16 (1)	9 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(1)	20 (1)	25 (1)	9 (1)	-3 (1)	4 (1)	-7 (1)
S(2)	35 (1)	35 (1)	9 (1)	1 (1)	-3 (1)	-4 (1)
S(3)	21 (1)	20 (1)	11 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
S(4)	18 (1)	17 (1)	15 (1)	-5 (1)	3 (1)	0 (1)
S(5)	17 (1)	22 (1)	18 (1)	-7 (1)	-1 (1)	3 (1)
S(6)	24 (1)	20 (1)	8 (1)	-3 (1)	-2 (1)	6 (1)
S(7)	16 (1)	24 (1)	9 (1)	-3 (1)	2 (1)	-2 (1)
S(8)	15 (1)	27 (1)	11 (1)	3 (1)	-3 (1)	-7 (1)
S(9)	26 (1)	21 (1)	12 (1)	-7 (1)	5 (1)	-8 (1)
S(10)	15 (1)	17 (1)	19 (1)	1 (1)	-1 (1)	3 (1)
S(11)	15 (1)	32 (1)	9 (1)	-1 (1)	0 (1)	-5 (1)
S(12)	15 (1)	23 (1)	10 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
S(13)	14 (1)	15 (1)	17 (1)	2 (1)	-3 (1)	-1 (1)
S(14)	21 (1)	20 (1)	17 (1)	1 (1)	8 (1)	5 (1)
S(15)	31 (1)	17 (1)	12 (1)	-2 (1)	0 (1)	4 (1)
S(16)	21 (1)	25 (1)	22 (1)	4 (1)	-2 (1)	-5 (1)
S(17)	20 (1)	21 (1)	9 (1)	3 (1)	-1 (1)	-6 (1)
S(18)	30 (1)	36 (1)	10 (1)	-4 (1)	4 (1)	-4 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Zirkonium - Koordination**Abstände [\AA]**

Zr(1) - S(3)	2.6252 (14)	Zr(1) - S(4)	2.5972 (15)
Zr(1) - S(5)	2.7184 (14)	Zr(1) - S(6)	2.6261 (13)
Zr(1) - S(9)	2.6388 (14)	Zr(1) - S(15)	2.6167 (14)
Zr(1) - S(16)	2.5592 (16)	Zr(2) - S(7)	2.6576 (14)
Zr(2) - S(8)	2.6440 (14)	Zr(2) - S(10)	2.7199 (15)
Zr(2) - S(11)	2.5996 (15)	Zr(2) - S(12)	2.6203 (15)
Zr(2) - S(13)	2.5842 (13)	Zr(2) - S(14)	2.5892 (14)

Winkel [$^\circ$]

S(3) - Zr(1) - S(5)	142.47 (4)	S(3) - Zr(1) - S(6)	71.90 (4)
S(3) - Zr(1) - S(9)	73.73 (4)	S(4) - Zr(1) - S(3)	99.82 (5)
S(4) - Zr(1) - S(5)	76.55 (4)	S(4) - Zr(1) - S(6)	84.90 (5)
S(4) - Zr(1) - S(9)	95.62 (5)	S(4) - Zr(1) - S(15)	92.49 (5)
S(6) - Zr(1) - S(5)	142.84 (4)	S(6) - Zr(1) - S(9)	145.18 (4)
S(9) - Zr(1) - S(5)	69.57 (4)	S(15) - Zr(1) - S(3)	143.72 (4)

S(15) - Zr(1) - S(5)	73.56 (4)	S(15) - Zr(1) - S(6)	75.42 (4)
S(15) - Zr(1) - S(9)	139.09 (5)	S(16) - Zr(1) - S(3)	91.63 (5)
S(16) - Zr(1) - S(4)	168.07 (5)	S(16) - Zr(1) - S(5)	96.40 (5)
S(16) - Zr(1) - S(6)	95.56 (5)	S(16) - Zr(1) - S(9)	90.79 (6)
S(16) - Zr(1) - S(15)	76.15 (5)	S(7) - Zr(2) - S(10)	75.07 (5)
S(8) - Zr(2) - S(7)	141.31 (4)	S(8) - Zr(2) - S(10)	69.77 (5)
S(11) - Zr(2) - S(7)	75.38 (5)	S(11) - Zr(2) - S(8)	143.21 (5)
S(11) - Zr(2) - S(10)	143.51 (5)	S(11) - Zr(2) - S(12)	70.98 (4)
S(12) - Zr(2) - S(7)	141.72 (5)	S(12) - Zr(2) - S(8)	73.37 (5)
S(12) - Zr(2) - S(10)	142.73 (4)	S(13) - Zr(2) - S(7)	90.37 (4)
S(13) - Zr(2) - S(8)	96.33 (4)	S(13) - Zr(2) - S(10)	76.12 (4)
S(13) - Zr(2) - S(11)	83.15 (4)	S(13) - Zr(2) - S(12)	103.03 (4)
S(13) - Zr(2) - S(14)	165.28 (5)	S(14) - Zr(2) - S(7)	77.10 (4)
S(14) - Zr(2) - S(8)	88.94 (4)	S(14) - Zr(2) - S(10)	92.98 (4)
S(14) - Zr(2) - S(11)	100.80 (5)	S(14) - Zr(2) - S(12)	91.64 (4)

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(2)	3.5391 (16)	Cs(1) - S(8)	3.7819 (15)
Cs(1) - S(8)	3.8497 (16)	Cs(1) - S(10)	3.6254 (15)
Cs(1) - S(12)	3.8806 (15)	Cs(1) - S(13)	3.8377 (16)
Cs(1) - S(17)	3.6755 (16)	Cs(1) - S(18)	3.7262 (17)
Cs(1) - S(18)	3.7836 (16)	Cs(2) - S(4)	3.7604 (16)
Cs(2) - S(5)	4.0217 (15)	Cs(2) - S(6)	3.8762 (15)
Cs(2) - S(6)	3.9458 (17)	Cs(2) - S(7)	3.7918 (16)
Cs(2) - S(7)	3.9642 (15)	Cs(2) - S(11)	3.6846 (17)
Cs(2) - S(14)	3.5202 (14)	Cs(2) - S(15)	3.7340 (15)
Cs(2) - S(16)	3.5373 (18)	Cs(3) - S(1)	3.6389 (15)
Cs(3) - S(1)	3.9354 (16)	Cs(3) - S(2)	3.7385 (16)
Cs(3) - S(2)	3.7514 (18)	Cs(3) - S(3)	3.8855 (16)
Cs(3) - S(4)	3.7869 (15)	Cs(3) - S(5)	3.6060 (15)
Cs(3) - S(9)	3.7992 (17)	Cs(3) - S(18)	3.4910 (18)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.162 (2)	P(1) - S(2)	1.967 (2)
P(1) - S(3)	2.0365 (19)	P(1) - S(9)	2.0287 (19)
P(2) - S(1)	2.1197 (18)	P(2) - S(4)	2.0378 (18)
P(2) - S(5)	2.029 (2)	P(2) - S(16)	2.0188 (19)
P(3) - S(6)	2.0462 (18)	P(3) - S(7)	2.0359 (19)
P(3) - S(11)	2.038 (2)	P(3) - S(15)	2.0457 (18)
P(4) - S(8)	2.029 (2)	P(4) - S(12)	2.0343 (18)
P(4) - S(17)	2.1634 (19)	P(4) - S(18)	1.965 (2)
P(5) - S(10)	2.0246 (17)	P(5) - S(13)	2.0348 (18)
P(5) - S(14)	2.0226 (19)	P(5) - S(17)	2.1278 (17)

Winkel [°]

S(2) - P(1) - S(1)	104.07 (9)	S(2) - P(1) - S(3)	116.42 (9)
S(2) - P(1) - S(9)	119.39 (8)	S(3) - P(1) - S(1)	109.31 (8)
S(9) - P(1) - S(1)	105.03 (8)	S(9) - P(1) - S(3)	101.95 (8)
S(4) - P(2) - S(1)	106.85 (7)	S(5) - P(2) - S(1)	106.25 (8)
S(5) - P(2) - S(4)	108.20 (8)	S(16) - P(2) - S(1)	113.65 (8)
S(16) - P(2) - S(4)	115.71 (9)	S(16) - P(2) - S(5)	105.68 (8)
S(6) - P(3) - S(15)	103.21 (7)	S(7) - P(3) - S(6)	112.44 (8)
S(7) - P(3) - S(11)	104.19 (7)	S(7) - P(3) - S(15)	112.97 (8)
S(11) - P(3) - S(6)	112.05 (8)	S(11) - P(3) - S(15)	112.25 (8)
S(8) - P(4) - S(12)	101.44 (8)	S(8) - P(4) - S(17)	105.70 (8)
S(12) - P(4) - S(17)	110.09 (7)	S(18) - P(4) - S(8)	119.32 (9)
S(18) - P(4) - S(12)	115.68 (9)	S(18) - P(4) - S(17)	104.19 (8)
S(10) - P(5) - S(13)	107.40 (8)	S(10) - P(5) - S(17)	107.08 (7)
S(13) - P(5) - S(17)	107.46 (8)	S(14) - P(5) - S(10)	107.17 (8)
S(14) - P(5) - S(13)	115.08 (8)	S(14) - P(5) - S(17)	112.27 (8)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tricäsium-Dihafnium-Pentaphosphor-octadecasulfid	
Formel:	$\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbliche Plättchen	
Kristallformat:	0.11 mm · 0.18 mm · 0.40 mm	
Molekulargewicht:	1487.64 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin	Cc IT.-Nr.:9
Berechnete Dichte:	3.152 g/cm ³	
F(000):	2688	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $2.7^\circ \leq 2\theta \leq 46.6^\circ$	
	a =	9.3168(4) Å
	b =	9.8985(6) Å
	c =	34.0830(17) Å
		$\beta = 94.236(6)^\circ$
	V =	3134.6(3) Å ³
	Z =	4

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	180 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ $-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-37 \leq l \leq 37$
Messbereich in Phi:	0-240° (400 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	4 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	85 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	10000 gemessene Reflexe
	373 systematische ausgelöschte Reflexe
	4211 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4211 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	4119 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	28.63	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0414$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; T_{min} : 0.1434, T_{max} : 0.3406; $\mu = 11.51 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Cs-, 2 Hf-, 5 P-, 18 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 254 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.6	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.00031(3)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0238 \cdot P)^2 + 298.6042 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.82/ Min.: -1.87 e/Å ³	
R1 für 4119 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0407
R1 für alle 4211 Reflexe		= 0.0417
wR2 für 4119 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1033
wR2 für alle 4211 Reflexe		= 0.1037
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.147
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.147
Restraints		2

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x Parameter: 0.010(13)). Die Verfeinerung der Struktur führte zu besseren Gütekriterien.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cs(1)	6187 (1)	995 (1)	6365 (1)	26 (1)
Cs(2)	6129 (2)	6098 (1)	9318 (1)	25 (1)
Cs(3)	2018 (2)	1446 (2)	7451 (1)	29 (1)
Hf(1)	5630 (1)	889 (1)	8455 (1)	13 (1)
Hf(2)	6676 (1)	-2079 (1)	5364 (1)	12 (1)
P(1)	5973 (6)	2485 (6)	7616 (2)	16 (1)
P(2)	3836 (6)	8129 (5)	8260 (2)	13 (1)
P(3)	5879 (5)	1478 (5)	9409 (2)	11 (1)
P(4)	5287 (6)	-2784 (5)	6204 (2)	14 (1)
P(5)	4599 (6)	4668 (5)	5556 (2)	14 (1)
S(1)	-1753 (6)	2995 (5)	7649 (2)	18 (1)
S(2)	5236 (7)	3250 (6)	7107 (2)	28 (1)
S(3)	5074 (6)	3196 (5)	8100 (1)	16 (1)
S(4)	8050 (5)	4924 (5)	8451 (2)	15 (1)
S(5)	6028 (5)	8221 (5)	8315 (2)	17 (1)
S(6)	4787 (6)	2591 (5)	8977 (1)	16 (1)
S(7)	7611 (5)	2495 (5)	9661 (2)	14 (1)
S(8)	7386 (6)	-2540 (6)	6117 (2)	18 (1)
S(9)	5910 (6)	478 (5)	7701 (2)	18 (1)
S(10)	4568 (5)	2629 (5)	5490 (2)	17 (1)
S(11)	9653 (6)	6137 (5)	9874 (2)	17 (1)
S(12)	4323 (5)	-1832 (5)	5729 (2)	15 (1)
S(13)	7608 (5)	369 (5)	5361 (2)	14 (1)
S(14)	6250 (6)	4622 (5)	10259 (2)	17 (1)
S(15)	6390 (6)	9766 (5)	9129 (2)	18 (1)
S(16)	3302 (6)	6468 (5)	8563 (2)	16 (1)
S(17)	4865 (6)	5071 (5)	6172 (1)	16 (1)
S(18)	4582 (6)	-2252 (6)	6716 (2)	23 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	24 (1)	25 (1)	30 (1)	-5 (1)	1 (1)	3 (1)
Cs(2)	24 (1)	27 (1)	24 (1)	8 (1)	-2 (1)	2 (1)
Cs(3)	26 (1)	29 (1)	30 (1)	-4 (1)	-5 (1)	5 (1)
Hf(1)	14 (1)	13 (1)	13 (1)	-2 (1)	0 (1)	-3 (1)
Hf(2)	11 (1)	14 (1)	12 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
P(1)	15 (3)	23 (3)	10 (3)	0 (2)	-1 (2)	-6 (2)
P(2)	16 (3)	13 (3)	9 (2)	2 (2)	-3 (2)	1 (2)
P(3)	13 (3)	12 (2)	10 (2)	2 (2)	0 (2)	-3 (2)
P(4)	16 (3)	19 (3)	5 (2)	0 (2)	0 (2)	-4 (2)
P(5)	13 (3)	15 (3)	13 (3)	1 (2)	-3 (2)	-5 (2)
S(1)	17 (3)	26 (3)	12 (3)	-1 (2)	4 (2)	-6 (2)
S(2)	35 (4)	36 (3)	12 (3)	0 (2)	-5 (3)	-6 (3)
S(3)	23 (3)	16 (3)	9 (2)	2 (2)	1 (2)	1 (2)
S(4)	10 (3)	11 (3)	24 (3)	-2 (2)	5 (2)	0 (2)
S(5)	11 (3)	16 (3)	24 (3)	-6 (2)	4 (2)	2 (2)
S(6)	25 (3)	13 (3)	10 (2)	-4 (2)	-2 (2)	4 (2)
S(7)	13 (3)	18 (3)	12 (2)	-2 (2)	4 (2)	-4 (2)
S(8)	13 (3)	28 (3)	13 (3)	0 (2)	0 (2)	-11 (2)
S(9)	21 (3)	15 (3)	19 (3)	-6 (2)	2 (2)	-9 (2)
S(10)	9 (2)	13 (3)	27 (3)	0 (2)	-4 (2)	4 (2)
S(11)	13 (3)	25 (3)	14 (3)	1 (2)	-2 (2)	-4 (2)
S(12)	14 (3)	17 (3)	13 (3)	3 (2)	2 (2)	4 (2)
S(13)	9 (3)	12 (2)	19 (3)	1 (2)	0 (2)	-6 (2)
S(14)	18 (3)	14 (3)	21 (3)	0 (2)	8 (2)	2 (2)
S(15)	27 (3)	14 (3)	13 (3)	-1 (2)	3 (2)	-1 (2)
S(16)	11 (3)	18 (3)	20 (3)	5 (2)	-3 (2)	-6 (2)
S(17)	16 (3)	21 (3)	10 (3)	5 (2)	-3 (2)	-7 (2)
S(18)	31 (3)	32 (3)	5 (2)	-5 (2)	2 (2)	-3 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Hafnium - Koordination**Abstände [\AA]**

Hf(1) - S(3)	2.618 (5)	Hf(1) - S(4)	2.586 (5)
Hf(1) - S(5)	2.713 (5)	Hf(1) - S(6)	2.615 (5)
Hf(1) - S(9)	2.632 (5)	Hf(1) - S(15)	2.604 (5)
Hf(1) - S(16)	2.554 (5)	Hf(2) - S(7)	2.644 (5)
Hf(2) - S(8)	2.640 (5)	Hf(2) - S(10)	2.712 (5)
Hf(2) - S(11)	2.597 (5)	Hf(2) - S(12)	2.611 (5)
Hf(2) - S(13)	2.574 (5)	Hf(2) - S(14)	2.570 (5)

Winkel [°]

S(3) - Hf(1) - S(5)	142.48 (16)	S(3) - Hf(1) - S(9)	73.44 (16)
S(4) - Hf(1) - S(3)	99.61 (16)	S(4) - Hf(1) - S(5)	77.21 (16)
S(4) - Hf(1) - S(6)	85.17 (17)	S(4) - Hf(1) - S(9)	95.54 (16)
S(4) - Hf(1) - S(15)	92.26 (17)	S(6) - Hf(1) - S(3)	72.10 (16)
S(6) - Hf(1) - S(5)	142.99 (17)	S(6) - Hf(1) - S(9)	145.15 (16)
S(9) - Hf(1) - S(5)	69.75 (16)	S(15) - Hf(1) - S(3)	144.23 (16)
S(15) - Hf(1) - S(5)	73.02 (16)	S(15) - Hf(1) - S(6)	75.48 (16)
S(15) - Hf(1) - S(9)	139.08 (17)	S(16) - Hf(1) - S(3)	91.62 (17)
S(16) - Hf(1) - S(4)	168.37 (16)	S(16) - Hf(1) - S(5)	95.72 (17)
S(16) - Hf(1) - S(6)	95.50 (18)	S(16) - Hf(1) - S(9)	90.53 (17)
S(16) - Hf(1) - S(15)	76.73 (17)	S(7) - Hf(2) - S(10)	74.74 (16)
S(8) - Hf(2) - S(7)	141.12 (17)	S(8) - Hf(2) - S(10)	69.72 (16)
S(11) - Hf(2) - S(7)	75.21 (16)	S(11) - Hf(2) - S(8)	143.54 (17)
S(11) - Hf(2) - S(10)	143.64 (17)	S(11) - Hf(2) - S(12)	71.20 (16)
S(12) - Hf(2) - S(7)	142.32 (15)	S(12) - Hf(2) - S(8)	73.27 (16)
S(12) - Hf(2) - S(10)	142.55 (16)	S(13) - Hf(2) - S(7)	90.48 (16)
S(13) - Hf(2) - S(8)	96.15 (16)	S(13) - Hf(2) - S(10)	76.69 (15)
S(13) - Hf(2) - S(11)	83.57 (16)	S(13) - Hf(2) - S(12)	102.11 (16)
S(14) - Hf(2) - S(7)	77.21 (17)	S(14) - Hf(2) - S(8)	89.49 (17)
S(14) - Hf(2) - S(10)	93.38 (16)	S(14) - Hf(2) - S(11)	99.47 (17)
S(14) - Hf(2) - S(12)	91.79 (17)	S(14) - Hf(2) - S(13)	165.98 (17)

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(2)	3.534 (6)	Cs(1) - S(8)	3.788 (6)
Cs(1) - S(8)	3.863 (6)	Cs(1) - S(10)	3.623 (5)
Cs(1) - S(12)	3.872 (5)	Cs(1) - S(13)	3.812 (5)
Cs(1) - S(17)	3.654 (6)	Cs(1) - S(18)	3.727 (6)
Cs(1) - S(18)	3.776 (6)	Cs(2) - S(4)	3.752 (5)
Cs(2) - S(5)	4.008 (6)	Cs(2) - S(6)	3.840 (5)
Cs(2) - S(6)	3.967 (6)	Cs(2) - S(7)	3.818 (6)
Cs(2) - S(7)	3.969 (5)	Cs(2) - S(11)	3.669 (5)
Cs(2) - S(14)	3.518 (6)	Cs(2) - S(15)	3.699 (5)
Cs(2) - S(16)	3.563 (5)	Cs(3) - S(1)	3.650 (6)
Cs(3) - S(1)	3.938 (6)	Cs(3) - S(2)	3.722 (6)
Cs(3) - S(2)	3.751 (7)	Cs(3) - S(3)	3.882 (5)
Cs(3) - S(4)	3.783 (5)	Cs(3) - S(5)	3.607 (5)
Cs(3) - S(9)	3.787 (6)	Cs(3) - S(18)	3.499 (6)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.172 (8)	P(1) - S(2)	1.969 (8)
P(1) - S(3)	2.032 (8)	P(1) - S(9)	2.010 (7)
P(2) - S(1)	2.115 (7)	P(2) - S(4)	2.046 (7)
P(2) - S(5)	2.039 (7)	P(2) - S(16)	2.023 (7)
P(3) - S(6)	2.047 (7)	P(3) - S(7)	2.037 (7)
P(3) - S(11)	2.051 (7)	P(3) - S(15)	2.017 (7)
P(4) - S(8)	2.014 (8)	P(4) - S(12)	2.024 (7)
P(4) - S(17)	2.160 (8)	P(4) - S(18)	1.982 (8)
P(5) - S(10)	2.031 (7)	P(5) - S(13)	2.045 (7)
P(5) - S(14)	2.028 (8)	P(5) - S(17)	2.132 (7)

Winkel [°]

S(2) - P(1) - S(1)	103.4	(3)	S(2) - P(1) - S(3)	116.4	(4)
S(2) - P(1) - S(9)	119.8	(3)	S(3) - P(1) - S(1)	109.6	(3)
S(9) - P(1) - S(1)	105.1	(3)	S(9) - P(1) - S(3)	101.9	(3)
S(4) - P(2) - S(1)	107.1	(3)	S(5) - P(2) - S(1)	106.2	(3)
S(5) - P(2) - S(4)	108.2	(3)	S(16) - P(2) - S(1)	113.3	(3)
S(16) - P(2) - S(4)	115.8	(3)	S(16) - P(2) - S(5)	105.7	(3)
S(6) - P(3) - S(11)	111.6	(3)	S(7) - P(3) - S(6)	111.9	(3)
S(7) - P(3) - S(11)	103.0	(3)	S(15) - P(3) - S(6)	103.6	(3)
S(15) - P(3) - S(7)	114.0	(3)	S(15) - P(3) - S(11)	113.0	(3)
S(8) - P(4) - S(12)	101.8	(3)	S(8) - P(4) - S(17)	106.6	(3)
S(12) - P(4) - S(17)	110.4	(3)	S(18) - P(4) - S(8)	119.1	(3)
S(18) - P(4) - S(12)	115.1	(3)	S(18) - P(4) - S(17)	103.6	(3)
S(10) - P(5) - S(13)	107.2	(3)	S(10) - P(5) - S(17)	107.1	(3)
S(13) - P(5) - S(17)	107.1	(3)	S(14) - P(5) - S(10)	107.1	(3)
S(14) - P(5) - S(13)	115.0	(3)	S(14) - P(5) - S(17)	112.9	(3)

Einkristallstrukturbestimmung von KVP_2S_7

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Kalium-vanadium-diphosphor-heptasulfid	
Formel:	KVP_2S_7	
Kristall-Farbe, -Habitus:	dunkelgrüne Plättchen	
Kristallformat:	0.15 mm · 0.02 mm · 0.03 mm	
Molekulargewicht:	376.40 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin	C2 IT.-Nr.:5
Berechnete Dichte:	2.432 g/cm ³	
F(000):	368	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 1072 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$	
	a = 8.5606 (17) Å	
	b = 9.5335 (19) Å	$\beta = 99.00(3)^\circ$
	c = 6.3772 (13) Å	
	V = 514.05 (18) Å ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-8 \leq l \leq 8$
Messbereich in Phi:	0-300° (500 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	2.5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	55 mm
Indizierung:	1072 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2911 gemessene Reflexe
	963 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	963 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	946 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	50.06

R _{int.} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0537$	
Absorptionskorrektur:	keine, $\mu = 3.03 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 K-, 1 V-, 4 S-, 1 P-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 53 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	18.2	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.041$ (6)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0655 \cdot P)^2 + 1.47 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.72 / Min.: -057 e/Å ³	
R1 für 946 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0360
R1 für alle 963 Reflexe		= 0.0364
wR2 für 946 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1014
wR2 für alle 963 Reflexe		= 0.1015
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.143
Restraint GoF (Alle R.)		= 1.143
Restraints		1

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x Parameter: -0.05 (6)). Die Verfeinerung der Struktur führte zu besseren Gütekriterien (wR2 für alle Reflexe: 0.1015).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
K(1)	0	8852 (5)	5000	56 (1)
V(1)	5000	- 35 (1)	0	12 (1)
P(1)	3010 (1)	6437 (1)	9165 (2)	11 (1)
S(1)	6585 (2)	230 (1)	7106 (2)	16 (1)
S(2)	3073 (2)	1628 (2)	8231 (2)	18 (1)
S(3)	3621 (2)	8159 (2)	7666 (2)	19 (1)
S(4)	0	104 (2)	0	19 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	41 (1)	95 (3)	33 (2)	0	6 (1)	0
V(1)	11 (1)	10 (1)	16 (1)	0	4 (1)	0
P(1)	9 (1)	9 (1)	14 (1)	0 (1)	2 (1)	-2 (1)
S(1)	14 (1)	20 (1)	14 (1)	-5 (1)	3 (1)	-6 (1)
S(2)	21 (1)	17 (1)	18 (1)	6 (1)	9 (1)	7 (1)
S(3)	25 (1)	14 (1)	18 (1)	5 (1)	-1 (1)	-9 (1)
S(4)	11 (1)	11 (1)	32 (1)	0	-1 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Vanadium-Koordination**Abstände [\AA]**

V(1) - S(2)	2.4340 (16)	(x2)	V(1) - S(3)	2.4543 (17)	(x2)
V(1) - S(1)	2.4688 (15)	(x2)			

Winkel [$^\circ$]

S(1) - V(1) - S(1)	168.23 (9)	S(2) - V(1) - S(1)	82.40 (5) (x2)
S(2) - V(1) - S(1)	89.93 (5) (x2)	S(2) - V(1) - S(2)	98.72 (9)
S(2) - V(1) - S(3)	164.74 (5) (x2)	S(2) - V(1) - S(3)	87.08 (6) (x2)
S(3) - V(1) - S(1)	83.51 (5) (x2)	S(3) - V(1) - S(1)	104.89 (5) (x2)
S(3) - V(1) - S(3)	90.90 (9)		

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination**Abstände [\AA]**

K(1) - S(2)	3.539 (3)	(x2)	K(1) - S(1)	3.648 (2)	(x2)
K(1) - S(3)	3.360 (2)	(x2)	K(1) - S(4)	3.405 (2)	(x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [\AA]**

P(1) - S(1)	2.0087 (17)	P(1) - S(2)	2.033 (2)
P(1) - S(3)	2.0097 (18)	P(1) - S(4)	2.1245 (18)

Winkel [$^\circ$]

S(1) - P(1) - S(2)	106.09 (8)	S(1) - P(1) - S(3)	109.48 (8)
S(1) - P(1) - S(4)	101.70 (8)	S(2) - P(1) - S(4)	107.41 (7)
S(3) - P(1) - S(2)	120.08 (9)	S(3) - P(1) - S(4)	110.46 (8)

Einkristallstrukturbestimmung von CsVP₂S₇

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Cäsium-vanadium-diphosphor-heptasulfid	
Formel:	CsVP ₂ S ₇	
Kristall-Farbe, -Habitus:	dunkelgrüne Plättchen	
Kristallformat:	0.15 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	470.21 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin	C2 IT.-Nr.:5
Berechnete Dichte:	2.864 g/cm ³	
F(000):	440	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 36 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 21° ≤ 2θ ≤ 30°	
	a = 8.6010 (17) Å	
	b = 9.5176 (19) Å	β = 98.17(3)°
	c = 6.7287 (13) Å	
	V = 545.23 (19) Å ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100-4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von 21° ≤ 2θ ≤ 29°
Messbereich:	6° ≤ 2θ ≤ 55° 0 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -8 ≤ l ≤ 8
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 2 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.20 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1283 gemessene Reflexe
	1207 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1207 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	980 unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)
Durchschnittliches I/σ(I)	14.07
R _{int.} :	Σ F _o ² -(F _o ²) _{mean} / [ΣF _o ²] = 0.0437

Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red / X-Shape; T_{\min} : 0.3944, T_{\max} : 0.4799; $\mu = 5.77 \text{ mm}^{-1}$		
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)		
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)		
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cs-, 1 V-, 4 S-, 1 P-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 53 Parameter full matrix verfeinert		
Reflexe pro Parameter:	22.8		
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome		
LP-Korrektur:	Ja		
Extinktionskorrektur:	keine		
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0707 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte:	Max.: 1.82 / Min.: -0.87 e/Å ³		
R1 für 980 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $		= 0.0463
R1 für alle 1207 Reflexe			= 0.0771
wR2 für 980 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		= 0.1070
wR2 für alle 1207 Reflexe			= 0.1188
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$		= 1.045
Restrained GoF (Alle R.)			= 1.045
Restraints			1

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x Parameter: -0.03 (5)). Die Verfeinerung der Struktur führte zu besseren Gütekriterien (wR2 für alle Reflexe: 0.1188).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cs(1)	0	8953 (1)	5000	37 (1)
V(1)	5000	-25 (3)	0	17 (1)
P(1)	3029 (3)	6425 (3)	9198 (4)	17 (1)
S(1)	6581 (3)	244 (3)	7257 (4)	22 (1)
S(2)	3075 (3)	1633 (3)	8353 (4)	23 (1)
S(3)	3701 (3)	8140 (3)	7804 (4)	25 (1)
S(4)	0	67 (4)	0	17 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	27 (1)	63 (1)	22 (1)	0	3 (1)	0
V(1)	13 (1)	17 (1)	21 (1)	0	6 (1)	0
P(1)	14 (1)	17 (2)	20 (1)	1 (1)	3 (1)	-1 (1)
S(1)	15 (1)	27 (2)	22 (1)	-2 (1)	2 (1)	-7 (1)
S(2)	21 (1)	23 (2)	29 (1)	9 (1)	11 (1)	6 (1)
S(3)	25 (2)	23 (2)	26 (1)	7 (1)	-3 (1)	-8 (1)
S(4)	17 (2)	14 (2)	22 (2)	0	2 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Vanadium-Koordination**Abstände [\AA]**

V(1) - S(1)	2.457 (3) (x2)	V(1) - S(2)	2.437 (3) (x2)
V(1) - S(3)	2.452 (3) (x2)		

Winkel [$^\circ$]

S(1) - V(1) - S(1)	168.03 (19)	S(2) - V(1) - S(1)	90.21 (11) (x2)
S(2) - V(1) - S(1)	82.03 (10) (x2)	S(2) - V(1) - S(2)	99.27 (18)
S(2) - V(1) - S(3)	163.19 (10) (x2)	S(2) - V(1) - S(3)	88.01 (11) (x2)
S(3) - V(1) - S(1)	105.87 (11) (x2)	S(3) - V(1) - S(1)	82.82 (10) (x2)
S(3) - V(1) - S(3)	89.17 (16)		

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [\AA]**

Cs(1) - S(1)	4.004 (3) (x2)	Cs(1) - S(1)	3.706 (3) (x2)
Cs(1) - S(2)	3.710 (3) (x2)	Cs(1) - S(2)	4.111 (3) (x2)
Cs(1) - S(3)	3.547 (3) (x2)	Cs(1) - S(4)	3.5276 (15) (x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [\AA]**

P(1) - S(1)	2.014 (4)	P(1) - S(2)	2.025 (4)
P(1) - S(3)	2.008 (4)	P(1) - S(4)	2.139 (4)

Winkel [$^\circ$]

S(1) - P(1) - S(2)	105.31 (16)	S(1) - P(1) - S(4)	102.77 (17)
S(2) - P(1) - S(4)	107.48 (16)	S(3) - P(1) - S(1)	110.06 (17)
S(3) - P(1) - S(2)	120.01 (19)	S(3) - P(1) - S(4)	109.79 (18)

Einkristallstrukturbestimmung von $K_4VP_2S_9$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tetrakalium-Vanadium-Diphosphor-Nonasulfid	
Formel:	$K_4VP_2S_9$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Kristallblöcke	
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	557.82 g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch	Pna ₂₁ IT.-Nr.:33
Berechnete Dichte:	2.212 g/cm ³	
F(000):	1092	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$	
	a =	19.359 (4) Å
	b =	6.7658 (14) Å
	c =	12.787 (3) Å
	V =	1674.8 (6) Å ³
	Z =	4

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	180 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-25 \leq h \leq 25$ $-8 \leq k \leq 8$ $-16 \leq l \leq 16$
Messbereich in Phi:	0-220° (220 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	17898 gemessene Reflexe
	1025 systematische ausgelöschte Reflexe
	3999 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	3999 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3611 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	37	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0478$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.6037, $T_{\text{max.}}$: 0.7447; $\mu = 2.87 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 K-, 1 V-, 2 P-, 9 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 147 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	27.4	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.0048(8)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1058 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.67/ Min.: -1.20e/Å ³	
R1 für 3611 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0484
R1 für alle 3999 Reflexe		= 0.0508
wR2 für 3611 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1241
wR2 für alle 3999 Reflexe		= 0.1266
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.051
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.051
Restraints		1

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde eine Zwillingsverfeinerung der Struktur unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.41 (6) : 0.59. Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack-x-Parameter: 0.0 (4)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
K(1)	-2845 (1)	7488 (1)	13232 (1)	21 (1)
K(2)	-362 (1)	2443 (1)	9738 (1)	19 (1)
K(3)	-681 (1)	7503 (1)	11716 (1)	14 (1)
K(4)	1813 (1)	2552 (1)	11243 (1)	15 (1)
V(1)	1250 (1)	8569 (1)	8985 (2)	8 (1)
P(1)	2679 (1)	7516 (1)	10001 (1)	8 (1)
P(2)	-173 (1)	7483 (1)	7980 (2)	8 (1)
S(1)	1247 (1)	11692 (1)	8985 (2)	13 (1)
S(2)	138 (1)	7513 (1)	9554 (2)	11 (1)
S(3)	816 (1)	7503 (1)	7338 (2)	10 (1)
S(4)	1678 (1)	7523 (1)	10630 (1)	12 (1)
S(5)	2367 (1)	7539 (1)	8434 (2)	13 (1)
S(6)	3158 (1)	5019 (2)	10395 (1)	15 (1)
S(7)	3173 (1)	9985 (2)	10415 (1)	16 (1)
S(8)	-676 (1)	9943 (2)	7543 (1)	14 (1)
S(9)	-653 (1)	4975 (2)	7570 (1)	13 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K(1)	16 (1)	23 (1)	24 (1)	1 (1)	-3 (1)	-3 (1)
K(2)	17 (1)	21 (1)	18 (1)	0 (1)	3 (1)	2 (1)
K(3)	12 (1)	19 (1)	11 (1)	-1 (1)	1 (1)	1 (1)
K(4)	14 (1)	16 (1)	15 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
V(1)	6 (1)	10 (1)	9 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
P(1)	9 (1)	10 (1)	4 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
P(2)	4 (1)	4 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
S(1)	15 (1)	9 (1)	16 (1)	-1 (1)	-4 (1)	0 (1)
S(2)	6 (1)	16 (1)	11 (1)	0 (1)	2 (1)	-2 (1)
S(3)	7 (1)	13 (1)	10 (1)	-3 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(4)	9 (1)	20 (1)	8 (1)	3 (1)	2 (1)	2 (1)
S(5)	10 (1)	22 (1)	6 (1)	-1 (1)	-2 (1)	3 (1)
S(6)	12 (1)	8 (1)	24 (1)	0 (1)	-1 (1)	2 (1)
S(7)	13 (1)	9 (1)	26 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-2 (1)
S(8)	11 (1)	7 (1)	23 (1)	3 (1)	-7 (1)	3 (1)
S(9)	12 (1)	7 (1)	21 (1)	-3 (1)	-5 (1)	-3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Vanadium - Koordination**Abstände [Å]**

V(1) - S(1)	2.1131 (10)	V(1) - S(2)	2.3826 (19)
V(1) - S(5)	2.3775 (19)	V(1) - S(4)	2.369 (3)
V(1) - S(3)	2.379 (3)		

Winkel [°]

S(1) - V(1) - S(2)	107.31 (5)	S(1) - V(1) - S(5)	107.19 (5)
S(1) - V(1) - S(4)	107.43 (9)	S(1) - V(1) - S(3)	107.58 (8)
S(5) - V(1) - S(2)	145.50 (4)	S(5) - V(1) - S(3)	88.30 (9)
S(4) - V(1) - S(2)	87.46 (9)	S(4) - V(1) - S(4)	81.80 (7)
S(4) - V(1) - S(3)	144.99 (4)	S(3) - V(1) - S(2)	81.95 (7)

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination**Abstände [Å]**

K(1) - S(1)	3.287 (2)	K(1) - S(6)	3.301 (2)
K(1) - S(7)	3.335 (2)	K(1) - S(8)	3.455 (2)
K(1) - S(9)	3.464 (2)	K(1) - S(5)	3.5000(15)
K(1) - S(5)	3.5343(15)	K(1) - S(4)	3.452 (3)
K(2) - S(1)	3.301 (2)	K(2) - S(2)	3.4811(14)
K(2) - S(2)	3.5719(15)	K(2) - S(6)	3.419 (2)
K(2) - S(7)	3.4373(19)	K(2) - S(8)	3.333 (2)
K(2) - S(9)	3.307 (2)	K(2) - S(3)	3.439 (3)
K(3) - S(1)	3.149 (3)	K(3) - S(2)	3.187 (3)
K(3) - S(6)	3.273 (2)	K(3) - S(7)	3.243 (2)
K(3) - S(8)	3.3176(19)	K(3) - S(9)	3.267 (2)
K(3) - S(3)	3.4808(14)	K(3) - S(3)	3.4893(14)
K(4) - S(1)	3.143 (3)	K(4) - S(6)	3.277 (2)
K(4) - S(7)	3.328 (2)	K(4) - S(8)	3.234 (2)
K(4) - S(9)	3.275 (2)	K(4) - S(5)	3.221 (3)
K(4) - S(4)	3.4637(14)	K(4) - S(4)	3.5009(15)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(6)	1.9924 (18)	P(1) - S(7)	1.9968(18)
P(1) - S(5)	2.092 (3)	P(1) - S(4)	2.097 (3)
P(2) - S(2)	2.101 (3)	P(2) - S(8)	2.0070(17)
P(2) - S(9)	2.0039 (17)	P(2) - S(3)	2.083 (3)

Winkel [°]

S(6) - P(1) - S(7)	114.75 (11)	S(6) - P(1) - S(5)	112.51 (8)
S(6) - P(1) - S(4)	109.56 (7)	S(7) - P(1) - S(5)	112.74 (8)
S(7) - P(1) - S(4)	109.82 (8)	S(5) - P(1) - S(4)	95.78 (10)
S(8) - P(2) - S(2)	113.40 (9)	S(8) - P(2) - S(3)	109.32 (8)
S(9) - P(2) - S(2)	113.04 (9)	S(9) - P(2) - S(8)	113.90 (11)
S(9) - P(2) - S(3)	109.19 (8)	S(3) - P(2) - S(2)	96.51 (10)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Cäsium-Vanadium-Diphosphor-Octasulfid		
Formel:	$\text{Cs}_{3.17}\text{VP}_2\text{S}_8$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Kristallblöcke		
Kristallformat:	0.24 mm · 0.18 mm · 0.15 mm		
Molekulargewicht:	790.24g/mol		
Raumgruppe:	Rhomboedrisch	R-3 IT.-Nr.: 148	
Berechnete Dichte:	2.902 g/cm ³		
F(000):	6393		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a = 32.346(5) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 32.346(5) Å	$\beta = 90^\circ$	
	c = 8.9830(18) Å	$\gamma = 120^\circ$	
	V = 8140(2) Å ³		
	Z = 18		

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -37 $\leq h \leq 41$ -42 $\leq k \leq 42$ -11 $\leq l \leq 11$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	25 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	19978 gemessene Reflexe
	4327 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4327 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3356 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	17.16

R _{int.} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0420$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; T _{min} : 0.2409, T _{max} : 0.4301; $\mu = 7.90 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3.17 Cs-, 1 V-, 2 P-, 8 S-Atome 130 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	33.3	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0677 \cdot P)^2 + 211.2845 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 4.22/ Min.: - 2.02 e/Å ³	
R1 für 3356 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0463
R1 für alle 4327 Reflexe		= 0.0650
wR2 für 3356 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1244
wR2 für alle 4327 Reflexe		= 0.1364
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.049
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.049
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Nach Verfeinerung der Struktur ergibt sich mit Cs(4) eine um 1/6 erhöhte Cäsium Konzentration, die sich innerhalb der isolierten Ringanionen wiederfindet. Aufgrund der noch verbleibenden Restelektronendichte kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Cs Konzentration vermutlich noch etwas höher sein müsste.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cs(1)	4708 (1)	596 (1)	9765 (1)	42 (1)
Cs(2)	4129 (1)	157 (1)	14688 (1)	67 (1)
Cs(3)	6079 (1)	1801 (1)	6842 (1)	50 (1)
Cs(4)	6667	3333	3865 (4)	71 (1)
V(1)	6147 (1)	1349 (1)	12051 (1)	21 (1)
P(1)	5322 (1)	1555 (1)	12824 (2)	22 (1)
P(2)	3855 (1)	-715 (1)	10670 (2)	26 (1)
S(1)	5686 (1)	1671 (1)	10842 (2)	27 (1)
S(2)	6690 (1)	2201 (1)	2734 (2)	27 (1)
S(3)	5469 (1)	1088 (1)	13862 (2)	30 (1)
S(4)	4607 (1)	1306 (1)	12604 (2)	31 (1)
S(5)	4769 (1)	1494 (1)	6887 (2)	29 (1)
S(6)	5795 (1)	536 (1)	11396 (2)	39 (1)
S(7)	3502 (1)	-366 (1)	11102 (3)	38 (1)
S(8)	4334 (1)	-601 (1)	12273 (3)	45 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	36 (1)	28 (1)	53 (1)	-15 (1)	-1 (1)	10 (1)
Cs(2)	82 (1)	67 (1)	51 (1)	-12 (1)	11 (1)	35 (1)
Cs(3)	50 (1)	74 (1)	34 (1)	2 (1)	-3 (1)	38 (1)
Cs(4)	46 (1)	46 (1)	120 (3)	0	0	23 (1)
V(1)	20 (1)	20 (1)	24 (1)	-4 (1)	-1 (1)	10 (1)
P(1)	20 (1)	25 (1)	23 (1)	-4 (1)	0 (1)	12 (1)
P(2)	26 (1)	22 (1)	28 (1)	-5 (1)	4 (1)	11 (1)
S(1)	25 (1)	37 (1)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	18 (1)
S(2)	26 (1)	19 (1)	35 (1)	-2 (1)	-8 (1)	11 (1)
S(3)	32 (1)	31 (1)	32 (1)	5 (1)	7 (1)	20 (1)
S(4)	21 (1)	32 (1)	39 (1)	-12 (1)	-4 (1)	13 (1)
S(5)	22 (1)	34 (1)	32 (1)	8 (1)	2 (1)	15 (1)
S(6)	45 (1)	20 (1)	37 (1)	-5 (1)	16 (1)	5 (1)
S(7)	40 (1)	36 (1)	46 (1)	-7 (1)	1 (1)	25 (1)
S(8)	41 (1)	54 (1)	44 (1)	-20 (1)	-13 (1)	27 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Vanadium - Koordination**Abstände [Å]**

V(1) - S(1)	2.457 (2)	V(1) - S(2)	2.493 (2)
V(1) - S(3)	2.512 (2)	V(1) - S(4)	2.491 (2)
V(1) - S(5)	2.460 (2)	V(1) - S(6)	2.359 (2)

Winkel [°]

S(1) - V(1) - S(2)	83.22 (7)	S(1) - V(1) - S(3)	79.45 (7)
S(1) - V(1) - S(4)	155.64 (8)	S(1) - V(1) - S(5)	92.73 (8)
S(2) - V(1) - S(3)	103.10 (8)	S(4) - V(1) - S(2)	78.43 (7)
S(4) - V(1) - S(3)	89.20 (8)	S(5) - V(1) - S(2)	91.51 (7)
S(5) - V(1) - S(3)	162.37 (8)	S(5) - V(1) - S(4)	103.55 (8)
S(6) - V(1) - S(1)	107.82 (9)	S(6) - V(1) - S(2)	166.92 (9)
S(6) - V(1) - S(3)	86.17 (8)	S(6) - V(1) - S(4)	92.67 (9)
S(6) - V(1) - S(5)	81.18 (7)		

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(1)	3.469 (2)	Cs(1) - S(4)	3.553 (2)
Cs(1) - S(3)	4.268 (2)	Cs(1) - S(5)	3.819 (2)
Cs(1) - S(6)	3.345 (2)	Cs(1) - S(6)	3.904 (3)
Cs(1) - S(7)	3.639 (2)	Cs(1) - S(7)	3.768 (2)
Cs(1) - S(8)	3.594 (3)	Cs(1) - S(8)	4.105 (3)
Cs(2) - S(1)	3.681 (2)	Cs(2) - S(1)	3.7638(19)
Cs(2) - S(2)	3.683 (2)	Cs(2) - S(2)	4.079 (2)
Cs(2) - S(3)	3.440 (2)	Cs(2) - S(4)	3.931 (2)
Cs(2) - S(5)	3.650 (2)	Cs(2) - S(5)	3.837 (2)
Cs(2) - S(8)	3.507 (3)	Cs(3) - S(3)	3.918 (2)
Cs(3) - S(4)	3.735 (2)	Cs(3) - S(5)	4.235 (2)
Cs(3) - S(6)	4.245 (2)	Cs(3) - S(4)	4.165 (2)
Cs(3) - S(7)	3.574 (2)	Cs(3) - S(7)	3.731 (2)
Cs(3) - S(7)	3.890 (2)	Cs(3) - S(8)	3.576 (2)
Cs(4) - S(2)	3.7004 (18) (x3)	Cs(4) - S(2)	3.837 (2) (x3)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.063 (3)	P(1) - S(2)	2.035 (3)
P(1) - S(3)	2.025 (3)	P(1) - S(4)	2.044 (3)
P(2) - S(5)	2.085 (3)	P(2) - S(6)	2.099 (3)
P(2) - S(7)	2.005 (3)	P(2) - S(8)	2.010 (3)

Winkel [°]

S(2) - P(1) - S(1)	111.27 (12)	S(2) - P(1) - S(4)	101.15 (10)
S(3) - P(1) - S(1)	101.99 (11)	S(3) - P(1) - S(2)	115.14 (12)
S(3) - P(1) - S(4)	113.09 (12)	S(4) - P(1) - S(1)	114.76 (11)
S(5) - P(2) - S(6)	97.14 (10)	S(7) - P(2) - S(5)	112.01 (12)
S(7) - P(2) - S(6)	113.34 (13)	S(7) - P(2) - S(8)	111.18 (13)
S(8) - P(2) - S(5)	113.65 (13)	S(8) - P(2) - S(6)	108.82 (14)

Einkristallstrukturbestimmung von $K_2Nb_2P_2S_{11}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Dikalium-diniob-diphosphor-undecasulfid	
Formel:	$K_2Nb_2P_2S_{11}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Nadeln	
Kristallformat:	0.18 mm · 0.02 mm · 0.03 mm	
Molekulargewicht:	678.62 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin	$P2_1/m$ IT.-Nr.:11
Berechnete Dichte:	2.715 g/cm ³	
F(000):	652	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 54 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$	
	a =	6.5341 (14) Å
	b =	7.0143 (14) Å
	c =	18.336 (4) Å
		$\beta = 98.98(3)^\circ$
	V =	830.1 (3) Å ³
	Z =	2

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100-4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	22 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $0 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 1$ $-24 \leq l \leq 23$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 10 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.575 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (45 Schritte a 0.035 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.20°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2693 gemessene Reflexe
	666 systematische ausgelöschte Reflexe
	2178 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2178 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1471 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	11.92

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0663$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.5341, T _{max} : 0.6557; $\mu = 3.43 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 K-, 1 Nb-, 9 S-, 2 P-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 94 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	23.2	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1702 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.14 / Min.: -2.71 e/Å ³	
R1 für 1471 Fo > 4σ(Fo)	$R1 = \Sigma Fo - Fc / \Sigma Fo $	= 0.0806
R1 für alle 2178 Reflexe		= 0.1301
wR2 für 1471 Fo > 4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.2025
wR2 für alle 2178 Reflexe		= 0.2316
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.005
Restraint GoF (Alle R.)		= 1.005
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Nb	2942 (2)	5485 (1)	2445 (1)	16 (1)
K(1)	7401 (7)	2500	23 (3)	42 (1)
K(2)	7696 (7)	2500	4938 (3)	46 (1)
S(1)	376 (6)	7500	1834 (2)	21 (1)
S(2)	6158 (7)	7500	2696 (2)	27 (1)
S(3)	4398 (7)	7500	3497 (2)	27 (1)
S(4)	4906 (5)	4809 (5)	1408 (2)	29 (1)
S(5)	854 (6)	2500	1728 (2)	18 (1)
S(6)	2223 (7)	2500	-25 (2)	29 (1)
S(7)	346 (5)	4850 (4)	3358 (2)	25 (1)
S(8)	4658 (6)	2500	3255 (2)	17 (1)
S(9)	2632 (7)	2500	4859 (2)	29 (1)
P(1)	3106 (6)	2500	1057 (2)	19 (1)
P(2)	1979 (6)	2500	3758 (2)	18 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb	23 (1)	10 (1)	15 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
K(1)	29 (2)	37 (2)	59 (3)	0	6 (2)	0
K(2)	31 (2)	57 (3)	50 (3)	0	8 (2)	0
S(1)	27 (2)	13 (2)	21 (2)	0	-2 (1)	0
S(2)	24 (2)	23 (2)	32 (2)	0	-1 (2)	0
S(3)	38 (2)	22 (2)	21 (2)	0	-1 (2)	0
S(4)	34 (2)	26 (2)	30 (2)	-4 (1)	15 (1)	-9 (1)
S(5)	20 (2)	16 (2)	18 (2)	0	5 (1)	0
S(6)	34 (2)	38 (2)	15 (2)	0	5 (2)	0
S(7)	26 (1)	21 (1)	31 (2)	6 (1)	10 (1)	6 (1)
S(8)	19 (2)	12 (2)	19 (2)	0	3 (1)	0
S(9)	30 (2)	41 (3)	16 (2)	0	4 (2)	0
P(1)	23 (2)	14 (2)	21 (2)	0	6 (2)	0
P(2)	20 (2)	17 (2)	16 (2)	0	3 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Niob-Koordination**Abstände [\AA]**

Nb - S(1)	2.341 (3)	Nb - S(2)	2.515 (4)
Nb - S(3)	2.460 (3)	Nb - S(4)	2.499 (3)
Nb - S(5)	2.722 (3)	Nb - S(7)	2.601 (3)
Nb - S(8)	2.707 (2)	Nb - Nb	2.8273 (19)
S(2) - S(3)	2.002 (6)		

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Nb - S(2)	105.29 (10)	S(1) - Nb - S(3)	100.88 (11)
S(1) - Nb - S(4)	99.49 (13)	S(1) - Nb - S(5)	88.04 (9)
S(1) - Nb - S(7)	85.47 (12)	S(1) - Nb - S(8)	159.10 (12)
S(2) - Nb - S(5)	149.55 (12)	S(2) - Nb - S(7)	126.09 (13)
S(2) - Nb - S(8)	94.12 (10)	S(3) - Nb - S(2)	47.45 (15)
S(3) - Nb - S(4)	121.58 (14)	S(3) - Nb - S(5)	157.48 (12)
S(3) - Nb - S(7)	78.76 (13)	S(3) - Nb - S(8)	86.43 (9)
S(4) - Nb - S(2)	74.45 (13)	S(4) - Nb - S(5)	76.42 (11)
S(4) - Nb - S(7)	157.07 (11)	S(4) - Nb - S(8)	93.03 (11)
S(7) - Nb - S(5)	81.43 (11)	S(7) - Nb - S(8)	76.72 (10)
S(8) - Nb - S(5)	78.67 (9)		

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination**Abstände [\AA]**

K(1) - S(1)	3.904 (6)	K(1) - S(4)	3.609 (5)	(x2)
K(1) - S(4)	3.389 (5)	K(1) - S(5)	3.559 (6)	
K(1) - S(6)	3.165 (6)	K(1) - S(6)	3.371 (6)	
K(1) - S(6)	3.5157 (8)	K(2) - S(3)	3.366 (7)	
K(2) - S(7)	3.689 (6)	K(2) - S(7)	3.959 (5)	(x2)
K(2) - S(8)	3.399 (6)	K(2) - S(9)	3.251 (6)	
K(2) - S(9)	3.289 (6)	K(2) - S(9)	3.5368 (11)	(x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

S(4) -P(1)	2.046	(4)	(x2)	S(5) - P(1)	2.060	(5)	
S(6) -P(1)	1.977	(6)		S(7) - P(2)	2.037	(4)	(x2)
S(8) -P(2)	2.102	(5)		S(9) - P(2)	1.998	(6)	

Winkel [°]

S(6) - P(1) - S(4)	112.30	(17)	(x2)	S(4) - P(1) - S(4)	104.7	(3)	
S(6) - P(1) - S(5)	118.4	(3)		S(4) - P(1) - S(5)	103.94	(17)	(x2)
S(9) - P(2) - S(7)	112.41	(16)	(x2)	S(7) - P(2) - S(7)	108.0	(3)	
S(9) - P(2) - S(8)	112.5	(2)		S(7) - P(2) - S(8)	105.52	(16)	(x2)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Dirubidium-diniob-diphosphor-undecasulfid		
Formel:	$\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Nadeln		
Kristallformat:	0.15 mm · 0.02 mm · 0.03 mm		
Molekulargewicht:	771.36 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin	P2 ₁ /m IT.-Nr.:11	
Berechnete Dichte:	2.953 g/cm ³		
F(000):	724		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 54 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 21° ≤ 2θ ≤ 33°		
	a =	6.751 (2) Å	
	b =	7.053 (2) Å	β = 98.80(3)°
	c =	18.437 (4) Å	
	V =	867.6 (3) Å ³	
	Z =	2	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100-4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von 19° ≤ 2θ ≤ 27°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 56° 0 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 4 -24 ≤ l ≤ 24
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 8 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.20 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3635 gemessene Reflexe
	2251 unabhängige Reflexe
	1 unterdrückte Reflexe
	2250 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1613 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	15.08
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0526$

Absorptionskorrektur:	Psiscan mit X-Red / X-Shape; T_{\min} : 0.2817, T_{\max} : 0.3394; $\mu = 8.38 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Rb-, 1 Nb-, 9 S-, 2 P-Atome 94 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	23.9	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0322 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.28 / Min.: -0.96 e/Å ³	
R1 für 1613 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0280
R1 für alle 2250 Reflexe		= 0.0690
wR2 für 1613 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0628
wR2 für alle 2250 Reflexe		= 0.0695
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.006
Restraint GoF (Alle R.)		= 1.006
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Nb	3007 (1)	5487 (1)	2444 (1)	18 (1)
Rb(1)	7467 (1)	2500	49 (1)	36 (1)
Rb(2)	7744 (1)	2500	4919 (1)	39 (1)
S(1)	532 (2)	7500	1834 (1)	24 (1)
S(2)	6126 (2)	7500	2689 (1)	27 (1)
S(3)	4418 (3)	7500	3486 (1)	28 (1)
S(4)	4910 (2)	4800 (2)	1414 (1)	29 (1)
S(5)	984 (2)	2500	1735 (1)	20 (1)
S(6)	2293 (2)	2500	-11 (1)	27 (1)
S(7)	474 (2)	4843 (2)	3344 (1)	26 (1)
S(8)	4631 (2)	2500	3244 (1)	19 (1)
S(9)	2690 (2)	2500	4839 (1)	28 (1)
P(1)	3163 (2)	2500	1063 (1)	21 (1)
P(2)	2045 (2)	2500	3748 (1)	19 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb	26 (1)	9 (1)	18 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Rb(1)	30 (1)	30 (1)	48 (1)	0	7 (1)	0
Rb(2)	30 (1)	41 (1)	46 (1)	0	7 (1)	0
S(1)	29 (1)	16 (1)	26 (1)	0	-2 (1)	0
S(2)	27 (1)	21 (1)	32 (1)	0	1 (1)	0
S(3)	40 (1)	20 (1)	21 (1)	0	-1 (1)	0
S(4)	36 (1)	24 (1)	31 (1)	-6 (1)	13 (1)	-9 (1)
S(5)	25 (1)	16 (1)	19 (1)	0	5 (1)	0
S(6)	31 (1)	31 (1)	21 (1)	0	6 (1)	0
S(7)	29 (1)	20 (1)	32 (1)	5 (1)	10 (1)	7 (1)
S(8)	21 (1)	14 (1)	21 (1)	0	5 (1)	0
S(9)	30 (1)	33 (1)	20 (1)	0	4 (1)	0
P(1)	26 (1)	17 (1)	19 (1)	0	5 (1)	0
P(2)	23 (1)	14 (1)	20 (1)	0	5 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Niob-Koordination**Abstände [\AA]**

Nb - S(1)	2.345 (2)	Nb - S(3)	2.460 (2)
Nb - S(4)	2.498 (2)	Nb - S(2)	2.522 (2)
Nb - S(7)	2.598 (2)	Nb - S(8)	2.7053 (2)
Nb - S(5)	2.732 (2)	Nb - Nb	2.8400 (9)
S(2) - S(3)	2.001 (2)		

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Nb - S(3)	100.82 (4)	S(1) - Nb - S(4)	99.43 (5)
S(3) - Nb - S(4)	121.53 (5)	S(1) - Nb - S(2)	105.01 (4)
S(3) - Nb - S(2)	47.34 (5)	S(4) - Nb - S(2)	74.53 (5)
S(1) - Nb - S(7)	85.53 (5)	S(3) - Nb - S(7)	79.43 (5)
S(4) - Nb - S(7)	156.48 (4)	S(2) - Nb - S(7)	126.65 (5)
S(1) - Nb - S(8)	158.85 (4)	S(3) - Nb - S(8)	87.01 (4)
S(4) - Nb - S(8)	92.91 (4)	S(2) - Nb - S(8)	94.77 (4)
S(7) - Nb - S(8)	76.56 (4)	S(1) - Nb - S(5)	88.26 (4)
S(3) - Nb - S(5)	157.54 (4)	S(4) - Nb - S(5)	76.34 (4)
S(2) - Nb - S(5)	149.54 (4)	S(7) - Nb - S(5)	80.88 (4)
S(8) - Nb - S(5)	77.99 (4)	S(1) - Nb - Nb	52.74 (3)
S(3) - Nb - Nb	54.75 (2)	S(4) - Nb - Nb	101.19 (3)
S(2) - Nb - Nb	55.74 (2)	S(7) - Nb - Nb	100.06 (3)
S(8) - Nb - Nb	141.14 (3)	S(5) - Nb - Nb	140.43 (3)

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [Å]**

Rb(1) - S(1)	3.912	(2)		Rb(2) - S(3)	3.477	(2)	
Rb(1) - S(4)	3.486	(2)	(x2)	Rb(2) - S(7)	3.746	(2)	(x2)
Rb(1) - S(4)	3.642	(2)	(x2)	Rb(2) - S(8)	3.459	(2)	
Rb(1) - S(5)	3.610	(2)		Rb(2) - S(9)	3.364	(2)	
Rb(1) - S(6)	3.276	(2)		Rb(2) - S(9)	3.392	(2)	
Rb(1) - S(6)	3.477	(2)		Rb(2) - S(9)	3.5724	(7)	(x2)
Rb(1) - S(6)	3.5315	(7)	(x2)				

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

S(4) - P(1)	2.051	(2)		S(7) - P(2)	2.041	(2)	
S(5) - P(1)	2.062	(2)		S(8) - P(2)	2.099	(2)	
S(6) - P(1)	1.978	(2)		S(9) - P(2)	1.993	(2)	

Winkel [°]

S(4) - P(1) - S(4)	104.5	(2)		S(7) - P(2) - S(7)	108.10	(9)	
S(4) - P(1) - S(5)	103.86	(6)	(x2)	S(7) - P(2) - S(8)	105.06	(6)	(x2)
S(6) - P(1) - S(4)	112.57	(6)	(x2)	S(9) - P(2) - S(7)	112.89	(6)	(x2)
S(6) - P(1) - S(5)	118.1	(2)		S(9) - P(2) - S(8)	112.25	(9)	

Einkristallstrukturbestimmung von CsNb₂PS₁₀

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Cäsium-Diniob-Phosphor-Decasulfid	
Formel:	CsNb ₂ PS ₁₀	
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Nadeln	
Kristallformat:	0.28 mm · 0.20 mm · 0.15 mm	
Molekulargewicht:	670.30 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin	Pc IT.-Nr.:7
Berechnete Dichte:	3.225 g/cm ³	
F(000):	1248	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 3.8° ≤ 2θ ≤ 56.3°	
	a = 14.101 (3) Å	
	b = 7.5618 (15) Å	β = 95.85 (3)°
	c = 13.015 (3) Å	
	V = 1380.6 (5) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 57° -18 ≤ h ≤ 18 -9 ≤ k ≤ 9 -17 ≤ l ≤ 16
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	18 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	13395 gemessene Reflexe
	439 systematische ausgelöschte Reflexe
	6291 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	6291 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	5219 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	21.95

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0715$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.3601, T _{max} : 0.4688; $\mu = 5.84 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cs-, 2 Nb-, 10 S-, 1 P-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 254 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	24.8	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.0047(6)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1163 \cdot P)^2 + 61.7524 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.54/ Min.: -2.30 e/Å ³	
R1 für 5219 Fo > 4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0699
R1 für alle 6291 Reflexe		= 0.0824
wR2 für 5219 Fo > 4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.2151
wR2 für alle 6291 Reflexe		= 0.2297
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.059
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.059
Restraints		2

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde eine Zwillingsverfeinerung der Struktur unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.73 (4) : 0.27.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cs(1)	5887 (1)	-189 (2)	7457 (1)	34 (1)
Cs(2)	901 (1)	5 (2)	4895 (1)	32 (1)
Nb(1)	3596 (1)	4310 (2)	5963 (1)	12 (1)
Nb(2)	3619 (1)	4435 (2)	8865 (1)	13 (1)
Nb(3)	8658 (1)	-5654 (2)	6540 (1)	11 (1)
Nb(4)	8632 (1)	-4397 (2)	8638 (1)	12 (1)
P(1)	2877 (3)	970 (6)	7418 (4)	16 (1)
P(2)	7895 (4)	-9034 (6)	5020 (4)	16 (1)
S(1)	1909 (4)	-906 (7)	7427 (5)	29 (1)
S(2)	3610 (4)	895 (7)	6122 (4)	19 (1)
S(3)	2354 (3)	3555 (6)	7302 (3)	14 (1)
S(4)	3781 (4)	1044 (7)	8753 (4)	20 (1)
S(5)	2320 (3)	3765 (6)	4468 (4)	16 (1)
S(6)	2375 (3)	6262 (7)	5077 (4)	19 (1)
S(7)	4827 (3)	3531 (8)	4811 (4)	21 (1)
S(8)	4908 (3)	6091 (8)	5267 (4)	22 (1)
S(9)	4854 (3)	4497 (7)	7562 (4)	19 (1)
S(10)	3906 (3)	6594 (6)	7410 (4)	16 (1)
S(11)	6923 (4)	-10902 (7)	5002 (5)	29 (1)
S(12)	8819 (4)	-9021 (6)	6354 (4)	21 (1)
S(13)	7382 (3)	-6434 (6)	4969 (3)	15 (1)
S(14)	8619 (4)	-9046 (7)	3715 (4)	20 (1)
S(15)	7403 (3)	-6393 (6)	7756 (4)	17 (1)
S(16)	7353 (4)	-3891 (7)	7161 (4)	18 (1)
S(17)	9898 (4)	-6298 (7)	7970 (4)	21 (1)
S(18)	9908 (4)	-3725 (7)	7515 (4)	22 (1)
S(19)	8947 (3)	-3408 (6)	5131 (4)	17 (1)
S(20)	9883 (3)	-5517 (6)	5221 (3)	16 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	26 (1)	30 (1)	46 (1)	-9 (1)	2 (1)	1 (1)
Cs(2)	27 (1)	27 (1)	43 (1)	3 (1)	2 (1)	2 (1)
Nb(1)	10 (1)	14 (1)	11 (1)	2 (1)	2 (1)	0 (1)
Nb(2)	12 (1)	15 (1)	11 (1)	-1 (1)	3 (1)	0 (1)
Nb(3)	20 (1)	10 (1)	5 (1)	-2 (1)	2 (1)	1 (1)
Nb(4)	22 (1)	10 (1)	4 (1)	0 (1)	3 (1)	-1 (1)
P(1)	21 (2)	12 (2)	14 (2)	2 (2)	2 (2)	-1 (2)
P(2)	29 (2)	12 (2)	7 (2)	0 (2)	5 (2)	1 (2)
S(1)	35 (3)	20 (2)	32 (3)	4 (2)	1 (2)	-10 (2)
S(2)	23 (2)	17 (2)	18 (3)	0 (2)	8 (2)	4 (2)
S(3)	13 (2)	13 (2)	16 (2)	2 (2)	3 (2)	1 (2)
S(4)	28 (2)	17 (2)	15 (3)	1 (2)	2 (2)	5 (2)
S(5)	13 (2)	14 (2)	22 (3)	2 (2)	5 (2)	-1 (2)
S(6)	15 (2)	18 (2)	24 (3)	0 (2)	5 (2)	6 (2)
S(7)	13 (2)	30 (3)	22 (3)	4 (2)	5 (2)	6 (2)
S(8)	16 (2)	31 (3)	18 (3)	4 (2)	1 (2)	-9 (2)
S(9)	13 (2)	24 (2)	20 (3)	3 (2)	5 (2)	6 (2)
S(10)	13 (2)	12 (2)	24 (3)	-3 (2)	-1 (2)	-5 (2)
S(11)	40 (3)	22 (2)	26 (3)	4 (2)	4 (2)	-9 (2)
S(12)	43 (3)	13 (2)	6 (2)	0 (2)	-2 (2)	6 (2)
S(13)	24 (2)	13 (2)	8 (2)	-1 (1)	4 (2)	3 (2)
S(14)	41 (3)	15 (2)	5 (2)	-2 (2)	7 (2)	5 (2)
S(15)	23 (2)	18 (2)	11 (2)	-1 (2)	1 (2)	-3 (2)
S(16)	25 (2)	16 (2)	14 (2)	2 (2)	6 (2)	3 (2)
S(17)	27 (2)	27 (3)	9 (2)	-4 (2)	3 (2)	7 (2)
S(18)	32 (3)	27 (3)	9 (2)	-6 (2)	6 (2)	-7 (2)
S(19)	26 (2)	12 (2)	12 (2)	-2 (2)	4 (2)	-3 (2)
S(20)	29 (2)	15 (2)	6 (2)	-1 (1)	2 (2)	3 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Niob-Koordination**Abstände [\AA]**

Nb(1) - S(2)	2.591 (5)	Nb(1) - S(3)	2.656 (5)
Nb(1) - S(5)	2.546 (5)	Nb(1) - S(6)	2.463 (5)
Nb(1) - S(7)	2.477 (5)	Nb(1) - S(8)	2.529 (5)
Nb(1) - S(9)	2.597 (5)	Nb(1) - S(10)	2.560 (5)
Nb(2) - S(3)	2.650 (5)	Nb(2) - S(4)	2.580 (6)
Nb(2) - S(5)	2.473 (5)	Nb(2) - S(6)	2.531 (5)
Nb(2) - S(7)	2.521 (5)	Nb(2) - S(8)	2.473 (6)
Nb(2) - S(9)	2.553 (5)	Nb(2) - S(10)	2.563 (5)
Nb(3) - S(12)	2.570 (5)	Nb(3) - S(13)	2.648 (5)
Nb(3) - S(15)	2.553 (5)	Nb(3) - S(16)	2.473 (5)
Nb(3) - S(17)	2.469 (5)	Nb(3) - S(18)	2.528 (6)
Nb(3) - S(19)	2.563 (5)	Nb(3) - S(20)	2.560 (5)
Nb(4) - S(13)	2.670 (5)	Nb(4) - S(14)	2.605 (5)
Nb(4) - S(15)	2.488 (5)	Nb(4) - S(16)	2.528 (6)
Nb(4) - S(17)	2.515 (5)	Nb(4) - S(18)	2.483 (5)
Nb(4) - S(19)	2.561 (5)	Nb(4) - S(20)	2.574 (5)

Nb(1) - Nb(2)	2.894	(2)	Nb(2) - Nb(1)	2.894	(2)
Nb(3) - Nb(4)	2.894	(2)	S(5) - S(6)	2.046	(7)
S(7) - S(8)	2.025	(8)	S(9) - S(10)	2.070	(7)
S(15) - S(16)	2.043	(7)	S(17) - S(18)	2.034	(8)
S(19) - S(20)	2.066	(7)			

Winkel [°]

S(2) - Nb(1) - S(3)	74.54	(15)	S(2) - Nb(1) - S(9)	89.50	(17)
S(5) - Nb(1) - S(2)	84.18	(17)	S(5) - Nb(1) - S(3)	90.25	(15)
S(5) - Nb(1) - S(9)	173.29	(17)	S(5) - Nb(1) - S(10)	136.56	(16)
S(6) - Nb(1) - S(2)	129.34	(18)	S(6) - Nb(1) - S(3)	87.69	(16)
S(6) - Nb(1) - S(5)	48.20	(17)	S(6) - Nb(1) - S(7)	111.01	(18)
S(6) - Nb(1) - S(8)	90.85	(18)	S(6) - Nb(1) - S(9)	136.90	(18)
S(6) - Nb(1) - S(10)	89.94	(17)	S(7) - Nb(1) - S(2)	79.12	(18)
S(7) - Nb(1) - S(3)	153.58	(18)	S(7) - Nb(1) - S(5)	89.04	(17)
S(7) - Nb(1) - S(8)	47.70	(19)	S(7) - Nb(1) - S(9)	91.97	(16)
S(7) - Nb(1) - S(10)	121.88	(18)	S(8) - Nb(1) - S(2)	124.04	(18)
S(8) - Nb(1) - S(3)	154.79	(18)	S(8) - Nb(1) - S(5)	107.36	(17)
S(8) - Nb(1) - S(9)	78.07	(17)	S(8) - Nb(1) - S(10)	80.10	(17)
S(9) - Nb(1) - S(3)	85.90	(15)	S(10) - Nb(1) - S(2)	127.90	(17)
S(10) - Nb(1) - S(3)	74.74	(15)	S(10) - Nb(1) - S(9)	47.33	(15)
S(4) - Nb(2) - S(3)	76.33	(16)	S(5) - Nb(2) - S(3)	85.38	(16)
S(5) - Nb(2) - S(4)	129.61	(17)	S(5) - Nb(2) - S(6)	48.26	(17)
S(5) - Nb(2) - S(7)	89.69	(17)	S(5) - Nb(2) - S(9)	141.12	(17)
S(5) - Nb(2) - S(10)	93.56	(16)	S(6) - Nb(2) - S(3)	88.35	(15)
S(6) - Nb(2) - S(4)	84.20	(17)	S(6) - Nb(2) - S(9)	168.83	(18)
S(6) - Nb(2) - S(10)	139.91	(17)	S(7) - Nb(2) - S(3)	153.71	(18)
S(7) - Nb(2) - S(4)	125.08	(18)	S(7) - Nb(2) - S(6)	107.40	(17)
S(7) - Nb(2) - S(9)	80.83	(17)	S(7) - Nb(2) - S(10)	79.78	(17)
S(8) - Nb(2) - S(3)	155.86	(18)	S(8) - Nb(2) - S(4)	79.57	(19)
S(8) - Nb(2) - S(5)	111.52	(18)	S(8) - Nb(2) - S(6)	90.58	(18)
S(8) - Nb(2) - S(7)	47.83	(19)	S(8) - Nb(2) - S(9)	89.62	(17)
S(8) - Nb(2) - S(10)	119.20	(18)	S(9) - Nb(2) - S(3)	86.91	(15)
S(9) - Nb(2) - S(4)	84.86	(17)	S(9) - Nb(2) - S(10)	47.73	(15)
S(10) - Nb(2) - S(3)	74.79	(14)	S(10) - Nb(2) - S(4)	124.72	(17)
S(12) - Nb(3) - S(13)	76.48	(16)	S(15) - Nb(3) - S(12)	85.15	(18)
S(15) - Nb(3) - S(13)	88.34	(15)	S(15) - Nb(3) - S(19)	139.42	(17)
S(15) - Nb(3) - S(20)	169.35	(17)	S(16) - Nb(3) - S(12)	129.87	(19)
S(16) - Nb(3) - S(13)	84.44	(16)	S(16) - Nb(3) - S(15)	47.94	(17)
S(16) - Nb(3) - S(18)	91.66	(18)	S(16) - Nb(3) - S(19)	93.10	(16)
S(16) - Nb(3) - S(20)	140.60	(17)	S(17) - Nb(3) - S(12)	79.21	(17)
S(17) - Nb(3) - S(13)	155.67	(17)	S(17) - Nb(3) - S(15)	88.41	(17)
S(17) - Nb(3) - S(16)	110.72	(18)	S(17) - Nb(3) - S(18)	48.03	(19)
S(17) - Nb(3) - S(19)	121.18	(18)	S(17) - Nb(3) - S(20)	92.20	(17)
S(18) - Nb(3) - S(12)	123.71	(19)	S(18) - Nb(3) - S(13)	154.15	(17)
S(18) - Nb(3) - S(15)	107.89	(17)	S(18) - Nb(3) - S(19)	79.78	(17)
S(18) - Nb(3) - S(20)	80.15	(16)	S(19) - Nb(3) - S(12)	124.55	(16)
S(19) - Nb(3) - S(13)	74.95	(15)	S(20) - Nb(3) - S(12)	84.52	(17)
S(20) - Nb(3) - S(13)	86.73	(15)	S(20) - Nb(3) - S(19)	47.59	(15)
S(14) - Nb(4) - S(13)	74.45	(15)	S(15) - Nb(4) - S(13)	88.11	(16)
S(15) - Nb(4) - S(14)	128.07	(18)	S(15) - Nb(4) - S(16)	48.06	(17)
S(15) - Nb(4) - S(17)	88.83	(18)	S(15) - Nb(4) - S(19)	90.87	(16)
S(15) - Nb(4) - S(20)	137.91	(16)	S(16) - Nb(4) - S(13)	89.49	(15)
S(16) - Nb(4) - S(14)	82.59	(18)	S(16) - Nb(4) - S(19)	136.93	(17)
S(16) - Nb(4) - S(20)	172.20	(17)	S(17) - Nb(4) - S(13)	153.84	(17)
S(17) - Nb(4) - S(14)	126.36	(18)	S(17) - Nb(4) - S(16)	107.48	(17)
S(17) - Nb(4) - S(19)	79.49	(16)	S(17) - Nb(4) - S(20)	79.02	(17)

S(18) - Nb(4) - S(13)	154.13	(17)	S(18) - Nb(4) - S(14)	80.04	(17)
S(18) - Nb(4) - S(15)	111.42	(18)	S(18) - Nb(4) - S(16)	91.44	(18)
S(18) - Nb(4) - S(17)	48.03	(19)	S(18) - Nb(4) - S(19)	119.98	(18)
S(18) - Nb(4) - S(20)	89.88	(17)	S(19) - Nb(4) - S(13)	74.59	(14)
S(19) - Nb(4) - S(14)	128.29	(16)	S(19) - Nb(4) - S(20)	47.46	(15)
S(20) - Nb(4) - S(13)	85.99	(15)	S(20) - Nb(4) - S(14)	90.07	(17)

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(2)	3.586	(6)	Cs(1) - S(4)	3.682	(5)
Cs(1) - S(8)	4.140	(6)	Cs(1) - S(9)	3.838	(5)
Cs(1) - S(10)	3.699	(5)	Cs(1) - S(11)	3.577	(6)
Cs(1) - S(11)	3.687	(6)	Cs(1) - S(14)	4.072	(6)
Cs(1) - S(15)	3.577	(5)	Cs(1) - S(16)	3.525	(5)
Cs(2) - S(1)	3.522	(6)	Cs(2) - S(1)	3.705	(6)
Cs(2) - S(2)	4.044	(6)	Cs(2) - S(5)	3.553	(5)
Cs(2) - S(6)	3.505	(5)	Cs(2) - S(12)	3.729	(6)
Cs(2) - S(14)	3.495	(6)	Cs(2) - S(17)	3.926	(6)
Cs(2) - S(19)	3.810	(5)	Cs(2) - S(20)	3.719	(5)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	1.970	(7)	P(1) - S(2)	2.067	(7)
P(1) - S(3)	2.089	(6)	P(1) - S(4)	2.048	(7)
P(2) - S(11)	1.966	(7)	P(2) - S(12)	2.062	(7)
P(2) - S(13)	2.093	(6)	P(2) - S(14)	2.069	(7)

Winkel [°]

S(1) - P(1) - S(2)	112.9	(3)	S(1) - P(1) - S(3)	115.7	(3)
S(1) - P(1) - S(4)	112.7	(3)	S(2) - P(1) - S(3)	99.7	(3)
S(4) - P(1) - S(2)	111.9	(3)	S(4) - P(1) - S(3)	102.7	(3)
S(11) - P(2) - S(12)	113.2	(3)	S(11) - P(2) - S(13)	115.9	(3)
S(11) - P(2) - S(14)	112.9	(3)	S(12) - P(2) - S(13)	102.0	(3)
S(12) - P(2) - S(14)	111.6	(3)	S(14) - P(2) - S(13)	100.1	(3)

Einkristallstrukturbestimmung von $K_4Ta_4P_4S_{24}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tetrakalium-Tetratantal-Tetraphosphor-Tetracosasulfid		
Formel:	$K_4Ta_4P_4S_{24}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristallblöcke		
Kristallformat:	0.11 mm · 0.08 mm · 0.08 mm		
Molekulargewicht:	1773.52 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin	P2 ₁ /n IT.-Nr.:14	
Berechnete Dichte:	3.251 g/cm ³		
F(000):	3248		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a =	13.619 (3) Å	
	b =	17.731 (4) Å	$\beta = 108.36 (3)^\circ$
	c =	15.808 (3) Å	
	V =	3623.0 (13) Å ³	
	Z =	4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-23 \leq k \leq 23$ $-20 \leq l \leq 20$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	35007 gemessene Reflexe
	628 systematische ausgelöschte Reflexe
	8610 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	8610 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	6877 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	15.07

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0537$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; T _{min} : 0.0267, T _{max} : 0.1143; $\mu = 24.17 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 K-, 4 Ta-, 4 P-, 24 S-Atome 326 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	26.41	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.000373$ (16)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0274 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.01 / Min.: -2.08 e/Å ³	
R1 für 6877 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0265
R1 für alle 8610 Reflexe		= 0.0405
wR2 für 6877 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0524
wR2 für alle 8610 Reflexe		= 0.0552
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.968
Restrained GoF (Alle R.)		= 0.968
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	2494 (1)	3819 (1)	7505 (1)	6 (1)
Ta(2)	1384 (1)	2175 (1)	7980 (1)	5 (1)
Ta(3)	1706 (1)	3833 (1)	13253 (1)	6 (1)
Ta(4)	2081 (1)	2171 (1)	12275 (1)	7 (1)
K(1)	4855 (1)	5149 (1)	6289 (1)	22 (1)
K(2)	-1557 (1)	3231 (1)	10184 (1)	36 (1)
K(3)	3436 (2)	4285 (1)	10403 (1)	39 (1)
K(4)	-520 (1)	3746 (1)	4664 (1)	32 (1)
P(1)	2813 (1)	485 (1)	13110 (1)	10 (1)
P(2)	3059 (1)	5531 (1)	8373 (1)	8 (1)
P(3)	1635 (1)	2091 (1)	10109 (1)	9 (1)
P(4)	2505 (1)	3918 (1)	15431 (1)	7 (1)
S(1)	1359 (1)	2787 (1)	6553 (1)	9 (1)
S(2)	2103 (1)	1333 (1)	9336 (1)	9 (1)
S(3)	1571 (1)	1162 (1)	13148 (1)	11 (1)
S(4)	2891 (1)	4525 (1)	12545 (1)	10 (1)
S(5)	3235 (1)	2863 (1)	13315 (1)	9 (1)
S(6)	967 (1)	3358 (1)	11693 (1)	11 (1)
S(7)	3916 (1)	4779 (1)	7887 (1)	11 (1)
S(8)	7 (1)	1519 (1)	7289 (1)	10 (1)
S(9)	522 (1)	2721 (1)	12599 (1)	9 (1)
S(10)	2700 (1)	1330 (1)	7566 (1)	9 (1)
S(11)	3077 (1)	4474 (1)	14563 (1)	10 (1)
S(12)	652 (1)	3428 (1)	7273 (1)	10 (1)
S(13)	868 (1)	2862 (1)	9179 (1)	13 (1)
S(14)	1866 (1)	4791 (1)	8347 (1)	10 (1)
S(15)	1638 (1)	4569 (1)	5990 (1)	9 (1)
S(16)	1645 (1)	3091 (1)	14608 (1)	9 (1)
S(17)	3608 (1)	3459 (1)	6501 (1)	9 (1)
S(18)	735 (1)	1630 (1)	10783 (1)	15 (1)
S(19)	3232 (1)	2950 (1)	8562 (1)	10 (1)
S(20)	2876 (1)	2558 (1)	11059 (1)	13 (1)
S(21)	3312 (1)	1155 (1)	12264 (1)	18 (1)
S(22)	481 (1)	4643 (1)	13191 (1)	15 (1)
S(23)	3785 (1)	5958 (1)	9558 (1)	18 (1)
S(24)	3799 (2)	235 (1)	14279 (1)	29 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	8 (1)	5 (1)	4 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
Ta(2)	7 (1)	6 (1)	4 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
Ta(3)	7 (1)	6 (1)	4 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
Ta(4)	10 (1)	8 (1)	4 (1)	-2 (1)	3 (1)	-2 (1)
K(1)	15 (1)	30 (1)	18 (1)	-11 (1)	3 (1)	-3 (1)
K(2)	37 (1)	29 (1)	29 (1)	9 (1)	-6 (1)	-13 (1)
K(3)	65 (1)	25 (1)	22 (1)	12 (1)	8 (1)	4 (1)
K(4)	13 (1)	32 (1)	48 (1)	2 (1)	4 (1)	1 (1)
P(1)	10 (1)	12 (1)	9 (1)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)
P(2)	12 (1)	7 (1)	5 (1)	-1 (1)	3 (1)	-1 (1)
P(3)	12 (1)	12 (1)	5 (1)	-3 (1)	4 (1)	-5 (1)
P(4)	8 (1)	8 (1)	4 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)
S(1)	12 (1)	9 (1)	5 (1)	0 (1)	1 (1)	-1 (1)
S(2)	13 (1)	10 (1)	5 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
S(3)	14 (1)	12 (1)	11 (1)	1 (1)	7 (1)	2 (1)
S(4)	11 (1)	9 (1)	11 (1)	3 (1)	4 (1)	2 (1)
S(5)	7 (1)	10 (1)	7 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-1 (1)
S(6)	14 (1)	12 (1)	6 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(7)	11 (1)	9 (1)	15 (1)	-3 (1)	6 (1)	-1 (1)
S(8)	8 (1)	11 (1)	9 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(9)	9 (1)	11 (1)	7 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
S(10)	10 (1)	8 (1)	8 (1)	-2 (1)	3 (1)	0 (1)
S(11)	12 (1)	12 (1)	6 (1)	-2 (1)	4 (1)	-5 (1)
S(12)	9 (1)	9 (1)	12 (1)	2 (1)	4 (1)	1 (1)
S(13)	16 (1)	13 (1)	11 (1)	-1 (1)	6 (1)	2 (1)
S(14)	14 (1)	9 (1)	9 (1)	0 (1)	7 (1)	-1 (1)
S(15)	12 (1)	9 (1)	6 (1)	0 (1)	4 (1)	3 (1)
S(16)	13 (1)	9 (1)	6 (1)	-1 (1)	2 (1)	-3 (1)
S(17)	9 (1)	12 (1)	6 (1)	0 (1)	2 (1)	3 (1)
S(18)	18 (1)	21 (1)	9 (1)	-7 (1)	8 (1)	-13 (1)
S(19)	11 (1)	8 (1)	8 (1)	3 (1)	0 (1)	0 (1)
S(20)	14 (1)	17 (1)	7 (1)	-3 (1)	3 (1)	-10 (1)
S(21)	21 (1)	9 (1)	33 (1)	0 (1)	21 (1)	-1 (1)
S(22)	11 (1)	11 (1)	21 (1)	2 (1)	5 (1)	4 (1)
S(23)	30 (1)	15 (1)	6 (1)	-3 (1)	2 (1)	-5 (1)
S(24)	30 (1)	31 (1)	16 (1)	-7 (1)	-9 (1)	14 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal- Koordination**Abstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.5569 (15)	Ta(1) - S(7)	2.5058 (15)
Ta(1) - S(12)	2.5147 (15)	Ta(1) - S(14)	2.4877 (14)
Ta(1) - S(15)	2.6648 (15)	Ta(1) - S(17)	2.5977 (14)
Ta(1) - S(19)	2.2618 (14)	Ta(2) - S(1)	2.4921 (13)
Ta(2) - S(2)	2.5415 (14)	Ta(2) - S(8)	2.1847 (15)
Ta(2) - S(10)	2.5721 (14)	Ta(2) - S(12)	2.5452 (15)
Ta(2) - S(13)	2.5324 (14)	Ta(2) - S(19)	2.7587 (15)
Ta(3) - S(4)	2.5502 (14)	Ta(3) - S(5)	2.6793 (14)

Ta(3) - S(6)	2.4978 (15)	Ta(3) - S(9)	2.5510 (15)
Ta(3) - S(11)	2.5745 (16)	Ta(3) - S(16)	2.5378 (13)
Ta(3) - S(22)	2.1798 (15)	Ta(4) - S(3)	2.4883 (14)
Ta(4) - S(5)	2.2485 (15)	Ta(4) - S(6)	2.5892 (15)
Ta(4) - S(9)	2.5316 (14)	Ta(4) - S(18)	2.6676 (17)
Ta(4) - S(20)	2.5778 (14)	Ta(4) - S(21)	2.4639 (15)
S(1) - S(12)	2.0506 (18)	S(6) - S(9)	2.0584 (19)

Winkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(15)	79.42 (5)	S(1) - Ta(1) - S(17)	79.96 (4)
S(7) - Ta(1) - S(1)	155.02 (4)	S(7) - Ta(1) - S(12)	151.88 (5)
S(7) - Ta(1) - S(15)	87.92 (5)	S(7) - Ta(1) - S(17)	76.02 (5)
S(12) - Ta(1) - S(1)	47.69 (4)	S(12) - Ta(1) - S(15)	82.69 (5)
S(12) - Ta(1) - S(17)	126.22 (5)	S(14) - Ta(1) - S(1)	124.38 (5)
S(14) - Ta(1) - S(7)	76.72 (5)	S(14) - Ta(1) - S(12)	76.92 (5)
S(14) - Ta(1) - S(15)	90.48 (4)	S(14) - Ta(1) - S(17)	149.63 (4)
S(17) - Ta(1) - S(15)	75.42 (4)	S(19) - Ta(1) - S(1)	89.58 (5)
S(19) - Ta(1) - S(7)	98.89 (6)	S(19) - Ta(1) - S(12)	96.36 (5)
S(19) - Ta(1) - S(14)	102.95 (5)	S(19) - Ta(1) - S(15)	166.00 (4)
S(19) - Ta(1) - S(17)	94.26 (5)	S(1) - Ta(2) - S(2)	155.58 (4)
S(1) - Ta(2) - S(10)	80.56 (5)	S(1) - Ta(2) - S(12)	48.03 (4)
S(1) - Ta(2) - S(13)	122.65 (5)	S(1) - Ta(2) - S(19)	80.57 (5)
S(2) - Ta(2) - S(10)	76.03 (4)	S(2) - Ta(2) - S(12)	151.19 (4)
S(2) - Ta(2) - S(19)	86.71 (5)	S(8) - Ta(2) - S(1)	90.84 (5)
S(8) - Ta(2) - S(2)	98.68 (5)	S(8) - Ta(2) - S(10)	96.91 (5)
S(8) - Ta(2) - S(12)	95.15 (5)	S(8) - Ta(2) - S(13)	103.47 (5)
S(8) - Ta(2) - S(19)	168.94 (4)	S(10) - Ta(2) - S(19)	74.92 (4)
S(12) - Ta(2) - S(10)	127.22 (4)	S(12) - Ta(2) - S(19)	84.33 (5)
S(13) - Ta(2) - S(2)	77.01 (5)	S(13) - Ta(2) - S(10)	148.24 (5)
S(13) - Ta(2) - S(12)	75.23 (4)	S(13) - Ta(2) - S(19)	87.11 (5)
S(4) - Ta(3) - S(5)	74.49 (5)	S(4) - Ta(3) - S(9)	126.88 (4)
S(4) - Ta(3) - S(11)	75.05 (4)	S(6) - Ta(3) - S(4)	80.93 (5)
S(6) - Ta(3) - S(5)	83.48 (5)	S(6) - Ta(3) - S(9)	48.11 (4)
S(6) - Ta(3) - S(11)	155.14 (4)	S(6) - Ta(3) - S(16)	123.24 (5)
S(9) - Ta(3) - S(5)	84.44 (5)	S(9) - Ta(3) - S(11)	150.79 (4)
S(11) - Ta(3) - S(5)	83.99 (5)	S(16) - Ta(3) - S(4)	144.46 (5)
S(16) - Ta(3) - S(5)	82.38 (5)	S(16) - Ta(3) - S(9)	75.93 (5)
S(16) - Ta(3) - S(11)	76.01 (5)	S(22) - Ta(3) - S(4)	104.17 (5)
S(22) - Ta(3) - S(5)	178.66 (5)	S(22) - Ta(3) - S(6)	96.49 (6)
S(22) - Ta(3) - S(9)	96.55 (6)	S(22) - Ta(3) - S(11)	95.54 (6)
S(22) - Ta(3) - S(16)	98.73 (5)	S(3) - Ta(4) - S(6)	123.12 (5)
S(3) - Ta(4) - S(9)	76.47 (5)	S(3) - Ta(4) - S(18)	89.90 (5)
S(3) - Ta(4) - S(20)	149.51 (5)	S(5) - Ta(4) - S(3)	103.83 (5)
S(5) - Ta(4) - S(6)	90.68 (5)	S(5) - Ta(4) - S(9)	94.52 (5)
S(5) - Ta(4) - S(18)	166.01 (5)	S(5) - Ta(4) - S(20)	92.24 (5)
S(5) - Ta(4) - S(21)	94.81 (6)	S(6) - Ta(4) - S(18)	79.39 (5)
S(9) - Ta(4) - S(6)	47.39 (4)	S(9) - Ta(4) - S(18)	86.02 (5)
S(9) - Ta(4) - S(20)	128.57 (5)	S(20) - Ta(4) - S(6)	81.66 (5)
S(20) - Ta(4) - S(18)	76.70 (4)	S(21) - Ta(4) - S(3)	77.79 (5)
S(21) - Ta(4) - S(6)	156.35 (4)	S(21) - Ta(4) - S(9)	154.03 (5)
S(21) - Ta(4) - S(18)	90.64 (6)	S(21) - Ta(4) - S(20)	75.16 (5)

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination

Abstände [Å]

K(1) - S(2)	3.292 (2)	K(1) - S(3)	3.896 (3)
K(1) - S(4)	3.097 (2)	K(1) - S(7)	3.237 (2)
K(1) - S(8)	3.2749(19)	K(1) - S(11)	3.252 (2)
K(1) - S(11)	3.548 (2)	K(1) - S(17)	3.512 (2)
K(1) - S(18)	3.553 (2)	K(1) - S(18)	4.0761 (21)
K(2) - S(3)	3.584 (3)	K(2) - S(5)	3.469 (2)
K(2) - S(6)	3.521 (3)	K(2) - S(9)	4.074 (3)
K(2) - S(13)	4.142 (3)	K(2) - S(16)	3.304 (2)
K(2) - S(17)	3.615 (2)	K(2) - S(18)	4.103 (3)
K(2) - S(23)	3.497 (3)	K(2) - S(24)	3.180 (2)
K(3) - S(3)	4.042 (3)	K(3) - S(4)	3.712 (2)
K(3) - S(7)	4.113 (3)	K(3) - S(8)	3.388 (2)
K(3) - S(14)	3.401 (2)	K(3) - S(19)	3.693 (2)
K(3) - S(20)	3.395 (2)	K(3) - S(23)	3.348 (2)
K(3) - S(23)	3.789 (3)	K(3) - S(24)	3.650 (3)
K(4) - S(1)	3.680 (2)	K(4) - S(2)	3.116 (2)
K(4) - S(10)	3.440 (3)	K(4) - S(12)	3.966 (3)
K(4) - S(15)	3.359 (2)	K(4) - S(15)	3.365 (2)
K(4) - S(16)	3.196 (2)	K(4) - S(19)	3.620 (2)
K(4) - S(22)	3.437 (2)		

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination

Abstände [Å]

P(1) - S(3)	2.091 (2)	P(1) - S(4)	2.066 (2)
P(1) - S(21)	2.057 (2)	P(1) - S(24)	1.961 (2)
P(2) - S(7)	2.0714 (19)	P(2) - S(10)	2.077 (2)
P(2) - S(14)	2.079 (2)	P(2) - S(23)	1.973 (2)
P(3) - S(2)	2.0478 (19)	P(3) - S(13)	2.039 (2)
P(3) - S(18)	2.0322 (19)	P(3) - S(20)	2.049 (2)
P(4) - S(11)	2.0333 (18)	P(4) - S(15)	2.0413 (18)
P(4) - S(16)	2.063 (2)	P(4) - S(17)	2.044 (2)

Winkel [°]

S(4) - P(1) - S(3)	103.59 (9)	S(21) - P(1) - S(3)	97.09 (9)
S(21) - P(1) - S(4)	110.25 (8)	S(24) - P(1) - S(3)	115.01 (9)
S(24) - P(1) - S(4)	110.95 (10)	S(24) - P(1) - S(21)	118.35 (11)
S(7) - P(2) - S(10)	112.71 (8)	S(7) - P(2) - S(14)	96.61 (8)
S(10) - P(2) - S(14)	101.94 (9)	S(23) - P(2) - S(7)	115.22 (10)
S(23) - P(2) - S(10)	113.85 (9)	S(23) - P(2) - S(14)	114.54 (8)
S(2) - P(3) - S(20)	111.28 (9)	S(13) - P(3) - S(2)	101.25 (7)
S(13) - P(3) - S(20)	111.98 (9)	S(18) - P(3) - S(2)	113.69 (9)
S(18) - P(3) - S(13)	113.03 (9)	S(18) - P(3) - S(20)	105.79 (8)
S(11) - P(4) - S(15)	114.52 (9)	S(11) - P(4) - S(16)	100.42 (7)
S(11) - P(4) - S(17)	114.43 (9)	S(15) - P(4) - S(16)	112.58 (9)
S(15) - P(4) - S(17)	104.00 (7)	S(17) - P(4) - S(16)	111.20 (9)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tetrarubidium-Tetratantal-Tetraphosphor-Tetracosasulfid		
Formel:	$\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristallblöcke		
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm		
Molekulargewicht:	1959 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin	P2 ₁ /n IT.-Nr.:14	
Berechnete Dichte:	3.489 g/cm ³		
F(000):	3536		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.6^\circ \leq 2\theta \leq 60.9^\circ$		
	a =	13.849 (3) Å	
	b =	17.647 (4) Å	$\beta = 106.81 (3)^\circ$
	c =	15.900 (3) Å	
	V =	3720.1 (13) Å ³	
	Z =	4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ -19 $\leq h \leq 19$ -25 $\leq k \leq 25$ -22 $\leq l \leq 22$
Messbereich in Phi:	0-204.8° (256 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	12 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	45660 gemessene Reflexe
	584 systematische ausgelöschte Reflexe
	10616 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	10616 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	9602 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	37.53	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0948$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.0143, $T_{\text{max.}}$: 0.0630; $\mu = 32.45 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 Rb-, 4 Ta-, 4 P-, 24 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 326 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	32.6	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.00238$ (11)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0892 \cdot P)^2 + 24.31 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 4.01 / Min.: -4.12 e/Å ³	
R1 für 9602 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0511
R1 für alle 10616 Reflexe		= 0.0555
wR2 für 9602 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1375
wR2 für alle 10616 Reflexe		= 0.1442
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.056
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.056
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	1353 (1)	2227 (1)	8045 (1)	20 (1)
Ta(2)	1704 (1)	3789 (1)	13344 (1)	20 (1)
Ta(3)	2080 (1)	2139 (1)	12311 (1)	22 (1)
Ta(4)	2490 (1)	3869 (1)	7548 (1)	20 (1)
Rb(1)	4901 (1)	5145 (1)	6264 (1)	38 (1)
Rb(2)	-1419 (1)	3282 (1)	10251 (1)	53 (1)
Rb(3)	3522 (1)	4333 (1)	10450 (1)	57 (1)
Rb(4)	-542 (1)	3733 (1)	4910 (1)	72 (1)
P(1)	2871 (2)	438 (1)	13037 (2)	28 (1)
P(2)	3076 (2)	5598 (1)	8342 (1)	23 (1)
P(3)	1592 (2)	2124 (1)	10153 (1)	25 (1)
P(4)	2518 (2)	3899 (1)	15489 (1)	21 (1)
S(1)	1357 (2)	2847 (1)	6647 (1)	25 (1)
S(2)	2041 (2)	1378 (1)	9361 (1)	25 (1)
S(3)	1667 (2)	1083 (1)	13183 (2)	30 (1)
S(4)	2827 (2)	4483 (1)	12584 (1)	27 (1)
S(5)	3198 (2)	2820 (1)	13329 (1)	25 (1)
S(6)	974 (2)	3315 (1)	11819 (1)	28 (1)
S(7)	3915 (2)	4802 (1)	7906 (2)	29 (1)
S(8)	3 (2)	1596 (1)	7371 (1)	28 (1)
S(9)	570 (2)	2655 (1)	12726 (1)	26 (1)
S(10)	2631 (2)	1371 (1)	7618 (1)	26 (1)
S(11)	3065 (2)	4427 (1)	14587 (1)	27 (1)
S(12)	693 (2)	3506 (1)	7382 (1)	27 (1)
S(13)	847 (2)	2905 (1)	9256 (1)	30 (1)
S(14)	1883 (2)	4890 (1)	8347 (1)	27 (1)
S(15)	1708 (2)	4598 (1)	6046 (1)	25 (1)
S(16)	1670 (2)	3067 (1)	14706 (1)	26 (1)
S(17)	3574 (1)	3447 (1)	6540 (1)	24 (1)
S(18)	721 (2)	1652 (1)	10840 (1)	33 (1)
S(19)	3165 (2)	3005 (1)	8594 (1)	25 (1)
S(20)	2799 (2)	2586 (1)	11071 (1)	31 (1)
S(21)	3259 (2)	1144 (1)	12158 (2)	40 (1)
S(22)	508 (2)	4600 (1)	13292 (2)	35 (1)
S(23)	3774 (2)	6054 (1)	9486 (2)	37 (1)
S(24)	3902 (3)	195 (2)	14133 (2)	65 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	17 (1)	22 (1)	21 (1)	0 (1)	7 (1)	-1 (1)
Ta(2)	17 (1)	23 (1)	21 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
Ta(3)	21 (1)	25 (1)	22 (1)	-2 (1)	8 (1)	-3 (1)
Ta(4)	18 (1)	22 (1)	21 (1)	0 (1)	7 (1)	0 (1)
Rb(1)	27 (1)	48 (1)	40 (1)	-13 (1)	9 (1)	-2 (1)
Rb(2)	47 (1)	53 (1)	52 (1)	10 (1)	2 (1)	-7 (1)
Rb(3)	79 (1)	46 (1)	45 (1)	11 (1)	16 (1)	3 (1)
Rb(4)	25 (1)	73 (1)	108 (1)	27 (1)	2 (1)	0 (1)
P(1)	23 (1)	27 (1)	31 (1)	-3 (1)	5 (1)	1 (1)
P(2)	24 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	9 (1)	-1 (1)
P(3)	23 (1)	32 (1)	22 (1)	-3 (1)	10 (1)	-7 (1)
P(4)	18 (1)	27 (1)	20 (1)	0 (1)	6 (1)	0 (1)
S(1)	26 (1)	28 (1)	23 (1)	1 (1)	8 (1)	-4 (1)
S(2)	24 (1)	29 (1)	22 (1)	0 (1)	7 (1)	2 (1)
S(3)	33 (1)	29 (1)	35 (1)	2 (1)	19 (1)	3 (1)
S(4)	23 (1)	27 (1)	31 (1)	5 (1)	10 (1)	1 (1)
S(5)	20 (1)	28 (1)	26 (1)	-3 (1)	7 (1)	2 (1)
S(6)	24 (1)	32 (1)	23 (1)	0 (1)	1 (1)	-1 (1)
S(7)	24 (1)	27 (1)	39 (1)	-5 (1)	13 (1)	-3 (1)
S(8)	21 (1)	30 (1)	31 (1)	1 (1)	5 (1)	-4 (1)
S(9)	20 (1)	30 (1)	28 (1)	-3 (1)	7 (1)	-3 (1)
S(10)	21 (1)	28 (1)	28 (1)	-4 (1)	7 (1)	2 (1)
S(11)	27 (1)	35 (1)	21 (1)	-1 (1)	8 (1)	-11 (1)
S(12)	17 (1)	29 (1)	36 (1)	3 (1)	8 (1)	2 (1)
S(13)	32 (1)	33 (1)	29 (1)	-2 (1)	14 (1)	5 (1)
S(14)	26 (1)	27 (1)	34 (1)	-2 (1)	16 (1)	-2 (1)
S(15)	25 (1)	27 (1)	25 (1)	2 (1)	9 (1)	6 (1)
S(16)	24 (1)	28 (1)	24 (1)	-2 (1)	6 (1)	-5 (1)
S(17)	19 (1)	32 (1)	23 (1)	-2 (1)	6 (1)	5 (1)
S(18)	34 (1)	43 (1)	28 (1)	-9 (1)	17 (1)	-19 (1)
S(19)	22 (1)	25 (1)	27 (1)	2 (1)	4 (1)	-1 (1)
S(20)	29 (1)	40 (1)	26 (1)	-4 (1)	10 (1)	-17 (1)
S(21)	38 (1)	28 (1)	68 (2)	-6 (1)	36 (1)	-3 (1)
S(22)	25 (1)	33 (1)	48 (1)	3 (1)	13 (1)	7 (1)
S(23)	45 (1)	38 (1)	26 (1)	-6 (1)	7 (1)	-7 (1)
S(24)	59 (2)	67 (2)	47 (2)	-19 (1)	-21 (1)	24 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal- Koordination

Abstände [\AA]

Ta(1) - S(1)	2.4791 (19)	Ta(1) - S(2)	2.525 (2)
Ta(1) - S(8)	2.175 (2)	Ta(1) - S(10)	2.5631 (19)
Ta(1) - S(12)	2.546 (2)	Ta(1) - S(13)	2.532 (2)
Ta(1) - S(19)	2.770 (2)	Ta(2) - S(4)	2.5421 (19)
Ta(2) - S(5)	2.6905 (19)	Ta(2) - S(6)	2.487 (2)
Ta(2) - S(9)	2.558 (2)	Ta(2) - S(11)	2.563 (2)
Ta(2) - S(16)	2.526 (2)	Ta(2) - S(22)	2.172 (2)
Ta(3) - S(3)	2.486 (2)	Ta(3) - S(5)	2.239 (2)
Ta(3) - S(6)	2.563 (2)	Ta(3) - S(9)	2.537 (2)
Ta(3) - S(18)	2.684 (2)	Ta(3) - S(20)	2.577 (2)
Ta(3) - S(21)	2.458 (2)	Ta(4) - S(1)	2.544 (2)
Ta(4) - S(7)	2.507 (2)	Ta(4) - S(12)	2.510 (2)
Ta(4) - S(14)	2.488 (2)	Ta(4) - S(15)	2.652 (2)
Ta(4) - S(17)	2.6015 (18)	Ta(4) - S(19)	2.251 (2)
S(1) - S(12)	2.047 (3)	S(6) - S(9)	2.052 (3)

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Ta(1) - S(2)	155.06 (7)	S(1) - Ta(1) - S(10)	80.87 (7)
S(1) - Ta(1) - S(12)	48.05 (7)	S(1) - Ta(1) - S(13)	123.16 (7)
S(1) - Ta(1) - S(19)	80.08 (7)	S(2) - Ta(1) - S(10)	75.31 (7)
S(2) - Ta(1) - S(12)	150.85 (7)	S(2) - Ta(1) - S(13)	76.77 (7)
S(2) - Ta(1) - S(19)	86.74 (7)	S(8) - Ta(1) - S(1)	90.46 (8)
S(8) - Ta(1) - S(2)	99.70 (8)	S(8) - Ta(1) - S(10)	97.37 (7)
S(8) - Ta(1) - S(12)	95.46 (8)	S(8) - Ta(1) - S(13)	103.23 (8)
S(8) - Ta(1) - S(19)	168.70 (7)	S(10) - Ta(1) - S(19)	75.15 (6)
S(12) - Ta(1) - S(10)	127.25 (7)	S(12) - Ta(1) - S(19)	82.87 (6)
S(13) - Ta(1) - S(10)	147.60 (7)	S(13) - Ta(1) - S(12)	75.60 (7)
S(13) - Ta(1) - S(19)	87.22 (7)	S(4) - Ta(2) - S(5)	73.98 (6)
S(4) - Ta(2) - S(9)	125.90 (7)	S(4) - Ta(2) - S(11)	74.97 (7)
S(6) - Ta(2) - S(4)	80.30 (7)	S(6) - Ta(2) - S(5)	82.78 (7)
S(6) - Ta(2) - S(9)	47.98 (7)	S(6) - Ta(2) - S(11)	154.27 (7)
S(6) - Ta(2) - S(16)	124.24 (7)	S(9) - Ta(2) - S(5)	83.54 (6)
S(9) - Ta(2) - S(11)	150.72 (7)	S(11) - Ta(2) - S(5)	83.69 (7)
S(16) - Ta(2) - S(4)	144.70 (7)	S(16) - Ta(2) - S(5)	83.77 (7)
S(16) - Ta(2) - S(9)	76.85 (7)	S(16) - Ta(2) - S(11)	75.65 (6)
S(22) - Ta(2) - S(4)	103.27 (8)	S(22) - Ta(2) - S(5)	176.91 (8)
S(22) - Ta(2) - S(6)	95.42 (9)	S(22) - Ta(2) - S(9)	97.13 (8)
S(22) - Ta(2) - S(11)	97.03 (9)	S(22) - Ta(2) - S(16)	99.32 (8)
S(3) - Ta(3) - S(6)	124.29 (7)	S(3) - Ta(3) - S(9)	77.56 (7)
S(3) - Ta(3) - S(18)	91.71 (8)	S(3) - Ta(3) - S(20)	149.15 (7)
S(5) - Ta(3) - S(3)	102.82 (8)	S(5) - Ta(3) - S(6)	90.78 (7)
S(5) - Ta(3) - S(9)	93.96 (7)	S(5) - Ta(3) - S(18)	164.98 (7)
S(5) - Ta(3) - S(20)	92.80 (7)	S(5) - Ta(3) - S(21)	96.56 (9)
S(6) - Ta(3) - S(18)	77.69 (8)	S(6) - Ta(3) - S(20)	81.25 (8)
S(9) - Ta(3) - S(6)	47.45 (7)	S(9) - Ta(3) - S(18)	85.36 (7)
S(9) - Ta(3) - S(20)	128.25 (8)	S(20) - Ta(3) - S(18)	76.10 (6)
S(21) - Ta(3) - S(3)	77.65 (7)	S(21) - Ta(3) - S(6)	154.67 (8)
S(21) - Ta(3) - S(9)	154.65 (7)	S(21) - Ta(3) - S(18)	90.20 (10)
S(21) - Ta(3) - S(20)	74.22 (9)	S(1) - Ta(4) - S(15)	79.18 (7)
S(1) - Ta(4) - S(17)	79.75 (6)	S(7) - Ta(4) - S(1)	155.69 (6)
S(7) - Ta(4) - S(12)	152.06 (7)	S(7) - Ta(4) - S(15)	88.60 (8)
S(7) - Ta(4) - S(17)	76.81 (7)	S(12) - Ta(4) - S(1)	47.77 (7)
S(12) - Ta(4) - S(15)	83.98 (7)	S(12) - Ta(4) - S(17)	126.43 (7)

S(14) - Ta(4) - S(1)	123.84 (7)	S(14) - Ta(4) - S(7)	76.56 (7)
S(14) - Ta(4) - S(12)	76.53 (7)	S(14) - Ta(4) - S(15)	89.89 (7)
S(14) - Ta(4) - S(17)	149.60 (6)	S(17) - Ta(4) - S(15)	75.06 (6)
S(19) - Ta(4) - S(1)	89.59 (7)	S(19) - Ta(4) - S(7)	98.38 (8)
S(19) - Ta(4) - S(12)	95.27 (7)	S(19) - Ta(4) - S(14)	104.03 (7)
S(19) - Ta(4) - S(15)	165.52 (7)	S(19) - Ta(4) - S(17)	94.10 (7)

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [Å]**

Rb(1) - S(2)	3.378 (2)	Rb(1) - S(3)	3.959 (3)
Rb(1) - S(4)	3.217 (3)	Rb(1) - S(7)	3.334 (2)
Rb(1) - S(8)	3.335 (2)	Rb(1) - S(11)	3.355 (2)
Rb(1) - S(11)	3.541 (2)	Rb(1) - S(17)	3.607 (2)
Rb(1) - S(18)	3.498 (2)		
Rb(2) - S(3)	3.748 (3)	Rb(2) - S(5)	3.530 (2)
Rb(2) - S(6)	3.525 (3)	Rb(2) - S(13)	3.957 (3)
Rb(2) - S(16)	3.476 (3)	Rb(2) - S(17)	3.676 (2)
Rb(2) - S(23)	3.603 (3)	Rb(2) - S(24)	3.322 (3)
Rb(3) - S(3)	3.829 (3)	Rb(3) - S(4)	3.795 (2)
Rb(3) - S(8)	3.550 (3)	Rb(3) - S(14)	3.593 (3)
Rb(3) - S(19)	3.688 (2)	Rb(3) - S(20)	3.472 (2)
Rb(3) - S(23)	3.464 (3)	Rb(3) - S(23)	3.778 (3)
Rb(3) - S(24)	3.914 (5)		
Rb(4) - S(1)	3.575 (3)	Rb(4) - S(2)	3.213 (2)
Rb(4) - S(10)	3.794 (3)	Rb(4) - S(12)	3.827 (3)
Rb(4) - S(15)	3.471 (3)	Rb(4) - S(15)	3.490 (2)
Rb(4) - S(16)	3.383 (3)	Rb(4) - S(19)	3.850 (3)
Rb(4) - S(22)	3.639 (3)		

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(3)	2.086 (3)	P(1) - S(4)	2.049 (3)
P(1) - S(21)	2.056 (3)	P(1) - S(24)	1.955 (4)
P(2) - S(7)	2.065 (3)	P(2) - S(10)	2.070 (3)
P(2) - S(14)	2.073 (3)	P(2) - S(23)	1.969 (3)
P(3) - S(2)	2.039 (3)	P(3) - S(13)	2.036 (3)
P(3) - S(18)	2.024 (3)	P(3) - S(20)	2.044 (3)
P(4) - S(11)	2.032 (3)	P(4) - S(15)	2.035 (3)
P(4) - S(16)	2.059 (3)	P(4) - S(17)	2.038 (3)

Winkel [°]

S(4) - P(1) - S(3)	102.78 (13)	S(4) - P(1) - S(21)	110.51 (14)
S(21) - P(1) - S(3)	96.88 (12)	S(24) - P(1) - S(3)	114.93 (17)
S(24) - P(1) - S(4)	111.74 (17)	S(24) - P(1) - S(21)	118.2 (2)
S(7) - P(2) - S(10)	113.16 (12)	S(7) - P(2) - S(14)	96.81 (11)
S(10) - P(2) - S(14)	101.12 (12)	S(23) - P(2) - S(7)	114.47 (15)
S(23) - P(2) - S(10)	114.38 (13)	S(23) - P(2) - S(14)	114.89 (13)
S(2) - P(3) - S(20)	111.47 (13)	S(13) - P(3) - S(2)	100.78 (12)
S(13) - P(3) - S(20)	111.95 (14)	S(18) - P(3) - S(2)	113.76 (13)
S(18) - P(3) - S(13)	113.32 (14)	S(18) - P(3) - S(20)	105.75 (12)
S(11) - P(4) - S(15)	113.21 (12)	S(11) - P(4) - S(16)	99.47 (11)
S(11) - P(4) - S(17)	115.62 (12)	S(15) - P(4) - S(16)	113.98 (12)
S(15) - P(4) - S(17)	103.61 (11)	S(17) - P(4) - S(16)	111.42 (12)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tetracäsium-Tetratantal-Tetraphosphor-Tetracosasulfid	
Formel:	$\text{Cs}_4\text{Ta}_4\text{P}_4\text{S}_{24}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristallblöcke	
Kristallformat:	0.35 mm · 0.25 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	2148.76 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin	$P2_1/n$ IT.-Nr.:14
Berechnete Dichte:	3.651 g/cm ³	
F(000):	3824	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$	
	a =	14.298 (3) Å
	b =	17.730 (4) Å
	c =	16.058 (3) Å
		$\beta = 106.19 (3)^\circ$
	V =	3909.2 (14) Å ³
	Z =	4

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ -17 $\leq h \leq 17$ -23 $\leq k \leq 23$ -21 $\leq l \leq 21$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	300 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	35640 gemessene Reflexe
	493 systematische ausgelöschte Reflexe
	8812 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	8812 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	7163 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	14.99	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0582$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.1090, $T_{\text{max.}}$: 0.3189; $\mu = 16.28 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 Cs-, 4 Ta-, 4 P-, 24 S-Atome 326 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	27.03	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.00041$ (4)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0798 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.70 / Min.: -1.69 e/Å ³	
R1 für 7163 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0352
R1 für alle 8812 Reflexe		= 0.0481
wR2 für 7163 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0831
wR2 für alle 8812 Reflexe		= 0.0891
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.014
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.014
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	2500 (1)	3909 (1)	7575 (1)	13 (1)
Ta(2)	1345 (1)	2279 (1)	8094 (1)	12 (1)
Ta(3)	1714 (1)	3763 (1)	13409 (1)	13 (1)
Ta(4)	2120 (1)	2130 (1)	12340 (1)	14 (1)
Cs(1)	4934 (1)	5163 (1)	6239 (1)	28 (1)
Cs(2)	-1318 (1)	3336 (1)	10322 (1)	36 (1)
Cs(3)	3589 (1)	4374 (1)	10489 (1)	38 (1)
Cs(4)	-564 (1)	3720 (1)	5018 (1)	49 (1)
P(1)	2953 (2)	423 (2)	12983 (2)	21 (1)
P(2)	3099 (2)	5652 (1)	8314 (2)	15 (1)
P(3)	1578 (2)	2166 (2)	10190 (2)	16 (1)
P(4)	2523 (2)	3893 (1)	15526 (2)	14 (1)
S(1)	1374 (2)	2898 (1)	6708 (2)	18 (1)
S(2)	2003 (2)	1425 (1)	9380 (2)	17 (1)
S(3)	1801 (2)	1049 (2)	13215 (2)	23 (1)
S(4)	2758 (2)	4479 (2)	12618 (2)	20 (1)
S(5)	3193 (2)	2816 (1)	13339 (2)	18 (1)
S(6)	1016 (2)	3286 (2)	11909 (2)	20 (1)
S(7)	3906 (2)	4824 (1)	7922 (2)	21 (1)
S(8)	16 (2)	1680 (2)	7428 (2)	20 (1)
S(9)	659 (2)	2603 (1)	12808 (2)	19 (1)
S(10)	2564 (2)	1400 (1)	7658 (2)	20 (1)
S(11)	3031 (2)	4415 (2)	14604 (2)	23 (1)
S(12)	753 (2)	3570 (1)	7454 (2)	18 (1)
S(13)	864 (2)	2952 (2)	9314 (2)	24 (1)
S(14)	1921 (2)	4963 (1)	8335 (2)	19 (1)
S(15)	1769 (2)	4611 (1)	6090 (2)	17 (1)
S(16)	1705 (2)	3053 (1)	14771 (2)	17 (1)
S(17)	3545 (2)	3449 (2)	6569 (2)	18 (1)
S(18)	760 (2)	1678 (2)	10891 (2)	24 (1)
S(19)	3113 (2)	3046 (2)	8616 (2)	20 (1)
S(20)	2755 (2)	2620 (2)	11087 (2)	22 (1)
S(21)	3252 (3)	1160 (2)	12095 (2)	30 (1)
S(22)	531 (2)	4558 (2)	13348 (2)	27 (1)
S(23)	3772 (2)	6137 (2)	9427 (2)	26 (1)
S(24)	4011 (4)	173 (3)	14010 (3)	60 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	12 (1)	14 (1)	13 (1)	0 (1)	5 (1)	-1 (1)
Ta(2)	8 (1)	15 (1)	13 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Ta(3)	8 (1)	16 (1)	14 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)
Ta(4)	12 (1)	17 (1)	14 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
Cs(1)	17 (1)	37 (1)	31 (1)	-11 (1)	7 (1)	0 (1)
Cs(2)	26 (1)	42 (1)	36 (1)	6 (1)	2 (1)	-1 (1)
Cs(3)	53 (1)	29 (1)	31 (1)	5 (1)	10 (1)	-1 (1)
Cs(4)	15 (1)	59 (1)	66 (1)	20 (1)	0 (1)	-1 (1)
P(1)	19 (2)	18 (1)	23 (1)	-3 (1)	1 (1)	3 (1)
P(2)	16 (1)	15 (1)	16 (1)	-1 (1)	7 (1)	-2 (1)
P(3)	15 (1)	21 (1)	14 (1)	-2 (1)	7 (1)	-6 (1)
P(4)	11 (1)	21 (1)	12 (1)	-1 (1)	4 (1)	-2 (1)
S(1)	16 (1)	22 (1)	16 (1)	0 (1)	7 (1)	-3 (1)
S(2)	12 (1)	22 (1)	16 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
S(3)	27 (2)	22 (1)	26 (1)	4 (1)	16 (1)	5 (1)
S(4)	15 (1)	21 (1)	25 (1)	5 (1)	7 (1)	-1 (1)
S(5)	10 (1)	23 (1)	19 (1)	-5 (1)	2 (1)	-1 (1)
S(6)	15 (1)	23 (1)	17 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(7)	13 (1)	21 (1)	31 (1)	-7 (1)	12 (1)	-2 (1)
S(8)	12 (1)	22 (1)	23 (1)	0 (1)	-1 (1)	-7 (1)
S(9)	11 (1)	22 (1)	23 (1)	-3 (1)	5 (1)	-3 (1)
S(10)	15 (1)	20 (1)	23 (1)	-5 (1)	2 (1)	2 (1)
S(11)	24 (2)	33 (1)	14 (1)	-2 (1)	8 (1)	-15 (1)
S(12)	10 (1)	19 (1)	25 (1)	2 (1)	6 (1)	1 (1)
S(13)	26 (2)	26 (1)	22 (1)	0 (1)	12 (1)	6 (1)
S(14)	16 (1)	19 (1)	27 (1)	-1 (1)	13 (1)	-3 (1)
S(15)	17 (1)	20 (1)	17 (1)	2 (1)	7 (1)	4 (1)
S(16)	17 (1)	19 (1)	17 (1)	-2 (1)	5 (1)	-7 (1)
S(17)	11 (1)	26 (1)	16 (1)	-3 (1)	3 (1)	4 (1)
S(18)	21 (2)	33 (1)	20 (1)	-5 (1)	11 (1)	-17 (1)
S(19)	15 (1)	22 (1)	20 (1)	3 (1)	0 (1)	-2 (1)
S(20)	23 (2)	29 (1)	16 (1)	-2 (1)	6 (1)	-15 (1)
S(21)	29 (2)	22 (1)	52 (2)	-3 (1)	29 (1)	-2 (1)
S(22)	18 (2)	24 (1)	42 (2)	2 (1)	12 (1)	9 (1)
S(23)	32 (2)	25 (1)	18 (1)	-4 (1)	5 (1)	-6 (1)
S(24)	49 (3)	66 (3)	42 (2)	-24 (2)	-26 (2)	30 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal- Koordination

Abstände [Å]

Ta(1) - S(1)	2.548 (3)	Ta(1) - S(7)	2.521 (3)
Ta(1) - S(12)	2.524 (3)	Ta(1) - S(14)	2.498 (3)
Ta(1) - S(15)	2.633 (2)	Ta(1) - S(17)	2.617 (3)
Ta(1) - S(19)	2.254 (3)	Ta(2) - S(1)	2.492 (2)
Ta(2) - S(2)	2.522 (2)	Ta(2) - S(8)	2.179 (3)
Ta(2) - S(10)	2.577 (3)	Ta(2) - S(12)	2.555 (3)
Ta(2) - S(13)	2.546 (3)	Ta(2) - S(19)	2.786 (3)
Ta(3) - S(4)	2.551 (3)	Ta(3) - S(5)	2.727 (3)
Ta(3) - S(6)	2.484 (3)	Ta(3) - S(9)	2.574 (3)
Ta(3) - S(11)	2.559 (3)	Ta(3) - S(16)	2.527 (2)
Ta(3) - S(22)	2.183 (3)	Ta(4) - S(3)	2.491 (3)
Ta(4) - S(5)	2.244 (3)	Ta(4) - S(6)	2.562 (3)
Ta(4) - S(9)	2.550 (3)	Ta(4) - S(18)	2.704 (3)
Ta(4) - S(20)	2.579 (3)	Ta(4) - S(21)	2.468 (3)
S(1) - S(12)	2.059 (4)	S(6) - S(9)	2.056 (4)

Winkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(15)	78.90 (8)	S(1) - Ta(1) - S(17)	80.02 (9)
S(7) - Ta(1) - S(1)	156.43 (8)	S(7) - Ta(1) - S(12)	151.76 (8)
S(7) - Ta(1) - S(15)	89.21 (9)	S(7) - Ta(1) - S(17)	77.25 (8)
S(12) - Ta(1) - S(1)	47.90 (8)	S(12) - Ta(1) - S(15)	84.75 (9)
S(12) - Ta(1) - S(17)	127.01 (9)	S(14) - Ta(1) - S(1)	123.26 (9)
S(14) - Ta(1) - S(7)	76.29 (9)	S(14) - Ta(1) - S(12)	76.07 (9)
S(14) - Ta(1) - S(15)	89.23 (8)	S(14) - Ta(1) - S(17)	149.21 (9)
S(17) - Ta(1) - S(15)	74.90 (8)	S(19) - Ta(1) - S(1)	89.07 (9)
S(19) - Ta(1) - S(7)	98.72 (10)	S(19) - Ta(1) - S(12)	93.87 (10)
S(19) - Ta(1) - S(14)	104.97 (10)	S(19) - Ta(1) - S(15)	164.99 (9)
S(19) - Ta(1) - S(17)	94.34 (10)	S(1) - Ta(2) - S(2)	154.17 (9)
S(1) - Ta(2) - S(10)	80.95 (9)	S(1) - Ta(2) - S(12)	48.13 (8)
S(1) - Ta(2) - S(13)	123.80 (9)	S(1) - Ta(2) - S(19)	79.28 (9)
S(2) - Ta(2) - S(10)	74.48 (9)	S(2) - Ta(2) - S(12)	150.90 (8)
S(2) - Ta(2) - S(13)	76.76 (9)	S(2) - Ta(2) - S(19)	86.95 (9)
S(8) - Ta(2) - S(1)	90.33 (10)	S(8) - Ta(2) - S(2)	100.61 (10)
S(8) - Ta(2) - S(10)	97.76 (10)	S(8) - Ta(2) - S(12)	95.38 (10)
S(8) - Ta(2) - S(13)	102.73 (11)	S(8) - Ta(2) - S(19)	168.36 (9)
S(10) - Ta(2) - S(19)	75.60 (9)	S(12) - Ta(2) - S(10)	127.32 (9)
S(12) - Ta(2) - S(19)	81.64 (8)	S(13) - Ta(2) - S(10)	147.20 (9)
S(13) - Ta(2) - S(12)	76.09 (9)	S(13) - Ta(2) - S(19)	87.54 (10)
S(4) - Ta(3) - S(5)	73.59 (9)	S(4) - Ta(3) - S(9)	125.06 (9)
S(4) - Ta(3) - S(11)	74.83 (8)	S(6) - Ta(3) - S(4)	79.59 (9)
S(6) - Ta(3) - S(5)	81.76 (9)	S(6) - Ta(3) - S(9)	47.94 (9)
S(6) - Ta(3) - S(11)	153.31 (9)	S(6) - Ta(3) - S(16)	124.89 (9)
S(9) - Ta(3) - S(5)	82.68 (8)	S(11) - Ta(3) - S(5)	83.82 (9)
S(11) - Ta(3) - S(9)	150.87 (9)	S(16) - Ta(3) - S(4)	145.43 (9)
S(16) - Ta(3) - S(5)	85.40 (9)	S(16) - Ta(3) - S(9)	77.40 (8)
S(16) - Ta(3) - S(11)	75.88 (8)	S(22) - Ta(3) - S(4)	102.15 (11)
S(22) - Ta(3) - S(5)	174.80 (10)	S(22) - Ta(3) - S(6)	94.60 (11)
S(22) - Ta(3) - S(9)	97.68 (11)	S(22) - Ta(3) - S(11)	98.06 (12)
S(22) - Ta(3) - S(16)	99.75 (11)	S(3) - Ta(4) - S(6)	124.91 (9)
S(3) - Ta(4) - S(9)	78.07 (9)	S(3) - Ta(4) - S(18)	93.23 (9)
S(3) - Ta(4) - S(20)	149.16 (9)	S(5) - Ta(4) - S(3)	102.17 (10)
S(5) - Ta(4) - S(6)	90.34 (9)	S(5) - Ta(4) - S(9)	93.68 (9)

S(5) - Ta(4) - S(18)	163.71 (9)	S(5) - Ta(4) - S(20)	93.16 (9)
S(5) - Ta(4) - S(21)	98.26 (11)	S(6) - Ta(4) - S(18)	76.34 (9)
S(6) - Ta(4) - S(20)	81.00 (10)	S(9) - Ta(4) - S(6)	47.43 (9)
S(9) - Ta(4) - S(18)	84.26 (9)	S(9) - Ta(4) - S(20)	127.93 (10)
S(20) - Ta(4) - S(18)	75.72 (8)	S(21) - Ta(4) - S(3)	77.61 (10)
S(21) - Ta(4) - S(6)	153.70 (10)	S(21) - Ta(4) - S(9)	154.66 (9)
S(21) - Ta(4) - S(18)	90.13 (11)	S(21) - Ta(4) - S(20)	73.78 (10)

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(2)	3.482 (3)	Cs(1) - S(3)	4.133 (3)
Cs(1) - S(4)	3.359 (3)	Cs(1) - S(7)	3.470 (3)
Cs(1) - S(8)	3.426 (3)	Cs(1) - S(11)	3.613 (3)
Cs(1) - S(11)	3.474 (3)	Cs(1) - S(17)	3.748 (3)
Cs(1) - S(18)	3.567 (3)	Cs(2) - S(3)	3.847 (3)
Cs(2) - S(5)	3.684 (3)	Cs(2) - S(6)	3.591 (3)
Cs(2) - S(13)	3.955 (3)	Cs(2) - S(14)	3.939 (3)
Cs(2) - S(16)	3.666 (3)	Cs(2) - S(17)	3.780 (3)
Cs(2) - S(18)	4.099 (4)	Cs(2) - S(23)	3.760 (4)
Cs(2) - S(24)	3.493 (4)	Cs(3) - S(3)	3.756 (3)
Cs(3) - S(4)	3.924 (3)	Cs(3) - S(7)	4.034 (3)
Cs(3) - S(8)	3.715 (3)	Cs(3) - S(14)	3.761 (3)
Cs(3) - S(19)	3.730 (3)	Cs(3) - S(20)	3.557 (3)
Cs(3) - S(23)	3.605 (3)	Cs(3) - S(23)	3.845 (4)
Cs(4) - S(1)	3.601 (3)	Cs(4) - S(2)	3.351 (3)
Cs(4) - S(10)	3.989 (3)	Cs(4) - S(12)	3.848 (3)
Cs(4) - S(15)	3.631 (3)	Cs(4) - S(15)	3.659 (3)
Cs(4) - S(16)	3.578 (3)	Cs(4) - S(19)	4.010 (3)
Cs(4) - S(20)	4.082 (3)	Cs(4) - S(21)	4.146 (3)
Cs(4) - S(22)	3.766 (3)	Cs(4) - S(22)	4.018 (3)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(3)	2.104 (4)	P(1) - S(4)	2.055 (4)
P(1) - S(21)	2.064 (4)	P(1) - S(24)	1.953 (5)
P(2) - S(7)	2.071 (4)	P(2) - S(10)	2.066 (4)
P(2) - S(14)	2.089 (4)	P(2) - S(23)	1.975 (4)
P(3) - S(2)	2.058 (4)	P(3) - S(13)	2.041 (4)
P(3) - S(18)	2.029 (4)	P(3) - S(20)	2.050 (4)
P(4) - S(11)	2.043 (4)	P(4) - S(15)	2.037 (4)
P(4) - S(16)	2.066 (4)	P(4) - S(17)	2.048 (4)

Winkel [°]

S(4) - P(1) - S(3)	101.72	(18)	S(4) - P(1) - S(21)	111.21	(17)
S(21) - P(1) - S(3)	96.43	(16)	S(24) - P(1) - S(3)	115.5	(2)
S(24) - P(1) - S(4)	112.1	(2)	S(24) - P(1) - S(21)	117.8	(3)
S(7) - P(2) - S(14)	96.37	(14)	S(10) - P(2) - S(7)	113.73	(16)
S(10) - P(2) - S(14)	100.70	(16)	S(23) - P(2) - S(7)	114.30	(18)
S(23) - P(2) - S(10)	114.16	(16)	S(23) - P(2) - S(14)	115.55	(17)
S(13) - P(3) - S(2)	100.29	(14)	S(13) - P(3) - S(20)	111.77	(17)
S(18) - P(3) - S(2)	113.36	(16)	S(18) - P(3) - S(13)	114.82	(19)
S(18) - P(3) - S(20)	105.39	(15)	S(20) - P(3) - S(2)	111.42	(18)
S(11) - P(4) - S(16)	99.10	(14)	S(11) - P(4) - S(17)	116.76	(17)
S(15) - P(4) - S(11)	112.21	(17)	S(15) - P(4) - S(16)	115.40	(17)
S(15) - P(4) - S(17)	102.83	(14)	S(17) - P(4) - S(16)	111.17	(16)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Dicäsium-Ditantal-Diphosphor-Dodecasulfid	
Formel:	$\text{Cs}_2\text{Ta}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristallblöcke	
Kristallformat:	0.25 mm · 0.20 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	1074.38 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin	P2 ₁ /c IT.-Nr.:14
Berechnete Dichte:	3.749 g/cm ³	
F(000):	1912	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$	
	a = 8.8619 (18) Å	
	b = 12.500 (3) Å	$\beta = 99.23 (3)^\circ$
	c = 17.408 (4) Å	
	V = 1903.3 (7) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 22$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	9 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	7998 Reflexe
Mosaikbreite:	0.022
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	18242 gemessene Reflexe
	348 systematische ausgelöschte Reflexe
	4314 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4314 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3783 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	25.55	
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0518$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; T_{min} : 0.0889, T_{max} : 0.1541; $\mu = 16.72 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Cs-, 2 Ta-, 2 P-, 12 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 163 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	26.5	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1129 \cdot P)^2 + 10.6171 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 2.08 / Min.: -3.79 $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 3783 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0540
R1 für alle 4314 Reflexe		= 0.0599
wR2 für 3783 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1412
wR2 für alle 4314 Reflexe		= 0.1493
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.024
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.024
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	1602 (1)	1823 (1)	1352 (1)	21 (1)
Ta(2)	-5913 (1)	2408 (1)	79 (1)	20 (1)
Cs(1)	-3068 (1)	3844 (1)	2166 (1)	39 (1)
Cs(2)	1634 (1)	5663 (1)	1809 (1)	63 (1)
P(1)	-7049 (3)	2627 (2)	-1796 (2)	24 (1)
P(2)	-2208 (3)	2557 (2)	51 (2)	23 (1)
S(1)	-7527 (3)	3621 (2)	-944 (2)	27 (1)
S(2)	3965 (3)	1546 (2)	2394 (2)	27 (1)
S(3)	1063 (3)	2962 (2)	2493 (2)	27 (1)
S(4)	156 (3)	462 (2)	1554 (2)	32 (1)
S(5)	-427 (3)	3222 (2)	821 (2)	27 (1)
S(6)	-5710 (3)	1455 (2)	-1246 (2)	30 (1)
S(7)	1567 (3)	1347 (2)	-54 (2)	24 (1)
S(8)	-6597 (3)	705 (2)	687 (2)	24 (1)
S(9)	-3467 (3)	1522 (2)	640 (2)	27 (1)
S(10)	-3857 (3)	3723 (2)	-210 (2)	28 (1)
S(11)	-1494 (3)	1902 (2)	-853 (2)	33 (1)
S(12)	-6629 (3)	3491 (2)	993 (2)	24 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	23 (1)	19 (1)	21 (1)	-1 (1)	4 (1)	0 (1)
Ta(2)	22 (1)	19 (1)	20 (1)	0 (1)	4 (1)	1 (1)
Cs(1)	36 (1)	38 (1)	42 (1)	-7 (1)	4 (1)	0 (1)
Cs(2)	84 (1)	31 (1)	87 (1)	5 (1)	55 (1)	4 (1)
P(1)	27 (1)	23 (1)	21 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
P(2)	24 (1)	24 (1)	22 (1)	0 (1)	4 (1)	1 (1)
S(1)	31 (1)	25 (1)	23 (1)	0 (1)	5 (1)	7 (1)
S(2)	28 (1)	29 (1)	23 (1)	-1 (1)	3 (1)	6 (1)
S(3)	27 (1)	28 (1)	24 (1)	-3 (1)	3 (1)	5 (1)
S(4)	34 (1)	23 (1)	40 (2)	1 (1)	11 (1)	-6 (1)
S(5)	26 (1)	24 (1)	29 (1)	-4 (1)	1 (1)	1 (1)
S(6)	36 (1)	26 (1)	26 (1)	0 (1)	2 (1)	10 (1)
S(7)	25 (1)	25 (1)	22 (1)	-3 (1)	3 (1)	0 (1)
S(8)	25 (1)	20 (1)	28 (1)	0 (1)	7 (1)	1 (1)
S(9)	23 (1)	23 (1)	35 (2)	5 (1)	3 (1)	1 (1)
S(10)	28 (1)	22 (1)	34 (2)	5 (1)	8 (1)	2 (1)
S(11)	32 (1)	41 (2)	26 (1)	-8 (1)	3 (1)	6 (1)
S(12)	27 (1)	22 (1)	25 (1)	-4 (1)	11 (1)	-2 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal- Koordination**Abstände [Å]**

Ta(1) - S(2)	2.564 (3)	Ta(1) - S(3)	2.551 (3)
Ta(1) - S(4)	2.192 (3)	Ta(1) - S(5)	2.572 (3)
Ta(1) - S(7)	2.514 (3)	Ta(1) - S(8)	2.536 (3)
Ta(1) - S(12)	2.740 (3)	Ta(2) - S(1)	2.588 (3)
Ta(2) - S(6)	2.629 (3)	Ta(2) - S(7)	2.576 (3)
Ta(2) - S(8)	2.495 (3)	Ta(2) - S(9)	2.490 (3)
Ta(2) - S(10)	2.563 (3)	Ta(2) - S(12)	2.255 (3)
S(7) - S(8)	2.069 (4)		

Winkel [°]

S(2) - Ta(1) - S(5)	142.23 (8)	S(2) - Ta(1) - S(12)	80.32 (9)
S(3) - Ta(1) - S(2)	76.01 (8)	S(3) - Ta(1) - S(5)	72.09 (9)
S(3) - Ta(1) - S(12)	86.46 (9)	S(4) - Ta(1) - S(2)	102.33 (10)
S(4) - Ta(1) - S(3)	96.94 (11)	S(4) - Ta(1) - S(5)	101.11 (10)
S(4) - Ta(1) - S(7)	93.24 (11)	S(4) - Ta(1) - S(8)	94.15 (10)
S(4) - Ta(1) - S(12)	176.09 (10)	S(5) - Ta(1) - S(12)	78.07 (8)
S(7) - Ta(1) - S(2)	122.53 (9)	S(7) - Ta(1) - S(3)	156.30 (8)
S(7) - Ta(1) - S(5)	84.98 (9)	S(7) - Ta(1) - S(8)	48.37 (8)
S(7) - Ta(1) - S(12)	82.89 (8)	S(8) - Ta(1) - S(2)	75.30 (9)
S(8) - Ta(1) - S(3)	150.84 (8)	S(8) - Ta(1) - S(5)	131.74 (9)
S(8) - Ta(1) - S(12)	83.70 (8)	S(1) - Ta(2) - S(6)	76.67 (8)
S(7) - Ta(2) - S(1)	82.20 (9)	S(7) - Ta(2) - S(6)	82.39 (9)
S(8) - Ta(2) - S(1)	130.28 (8)	S(8) - Ta(2) - S(6)	92.34 (9)
S(8) - Ta(2) - S(7)	48.13 (8)	S(8) - Ta(2) - S(10)	149.23 (8)
S(9) - Ta(2) - S(1)	151.70 (9)	S(9) - Ta(2) - S(6)	87.96 (9)
S(9) - Ta(2) - S(7)	119.60 (8)	S(9) - Ta(2) - S(8)	73.13 (8)
S(9) - Ta(2) - S(10)	76.14 (8)	S(10) - Ta(2) - S(1)	79.69 (9)
S(10) - Ta(2) - S(6)	88.13 (10)	S(10) - Ta(2) - S(7)	161.08 (9)
S(12) - Ta(2) - S(1)	86.96 (9)	S(12) - Ta(2) - S(6)	163.25 (9)
S(12) - Ta(2) - S(7)	91.99 (9)	S(12) - Ta(2) - S(8)	95.63 (9)
S(12) - Ta(2) - S(9)	108.45 (10)	S(12) - Ta(2) - S(10)	92.48 (9)

Tab. 5 Geometrieparameter Cäsium-Koordination**Abstände [Å]**

Cs(1) - S(1)	3.899 (3)	Cs(1) - S(2)	3.581 (3)
Cs(1) - S(2)	3.957 (3)	Cs(1) - S(3)	3.778 (3)
Cs(1) - S(4)	3.724 (3)	Cs(1) - S(5)	3.649 (3)
Cs(1) - S(6)	3.917 (3)	Cs(1) - S(9)	3.912 (3)
Cs(1) - S(10)	4.084 (3)	Cs(1) - S(11)	3.629 (3)
Cs(1) - S(12)	3.500 (3)	Cs(2) - S(1)	3.816 (3)
Cs(2) - S(2)	4.076 (3)	Cs(2) - S(3)	4.047 (3)
Cs(2) - S(3)	3.642 (3)	Cs(2) - S(4)	3.486 (3)
Cs(2) - S(5)	3.821 (3)	Cs(2) - S(10)	3.739 (3)
Cs(2) - S(11)	3.462 (4)	Cs(2) - S(12)	3.530 (3)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.031 (4)	P(1) - S(2)	2.067 (4)
P(1) - S(3)	2.052 (4)	P(1) - S(6)	2.026 (4)
P(2) - S(5)	2.073 (4)	P(2) - S(9)	2.082 (4)
P(2) - S(10)	2.062 (4)	P(2) - S(11)	1.967 (4)

Winkel [°]

S(1) - P(1) - S(2)	110.91 (16)	S(1) - P(1) - S(3)	114.52 (17)
S(3) - P(1) - S(2)	99.76 (15)	S(6) - P(1) - S(1)	105.80 (16)
S(6) - P(1) - S(2)	113.45 (18)	S(6) - P(1) - S(3)	112.60 (17)
S(5) - P(2) - S(9)	110.09 (17)	S(10) - P(2) - S(5)	107.34 (16)
S(10) - P(2) - S(9)	97.53 (16)	S(11) - P(2) - S(5)	112.03 (18)
S(11) - P(2) - S(9)	113.67 (18)	S(11) - P(2) - S(10)	115.18 (18)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Rubidium-Diniob-Diphosphor-Dodecasulfid
Formel:	$\text{RbNb}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Polyeder
Kristallformat:	0.16 mm · 0.15 mm · 0.15 mm
Molekulargewicht:	717.95 g/mol
Raumgruppe:	tetragonal I-42d IT.-Nr.:122
Berechnete Dichte:	2.860 g/cm ³
F(000):	2728
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.2^\circ \leq 2\theta \leq 58.6^\circ$
	a = 15.917 (2) Å
	b = 15.917 (2) Å
	c = 13.161 (3) Å
	V = 3334.5 (9) Å ³
	Z = 8

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 59^\circ$ $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 19$ $-17 \leq l \leq 17$
Messbereich in Phi:	0-180° (225 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	16 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	55 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	15683 gemessene Reflexe
	357 systematische ausgelöschte Reflexe
	2222 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2222 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1999 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	22.92

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0409$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.3923, T _{max} : 0.4588; $\mu = 5.94 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Rb-, 2 Nb-, 12 S-, 2 P-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 81 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	27.4	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0442 \cdot P)^2 + 23.0390 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.21 / Min.: -0.74 e/Å ³	
R1 für 1999 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0257
R1 für alle 2222 Reflexe		= 0.0314
wR2 für 1999 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0638
wR2 für alle 2222 Reflexe		= 0.0670
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.872
Restraint GoF (Alle R.)		= 0.872
Restraints		0

Bemerkungen:

Graphik: Diamond V2.0

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde eine Zwillingsverfeinerung der Struktur unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.48 (1) : 0.52.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Rb	2500	3185 (1)	3750	53 (1)
Nb	708 (1)	4327 (1)	1 (1)	10 (1)
P(1)	2500	4392 (1)	-1250	12 (1)
P(2)	776 (1)	2500	1250	13 (1)
S(2)	75 (1)	2810 (1)	3 (1)	17 (1)
S(1)	1480 (1)	3646 (1)	-1483 (1)	17 (1)
S(3)	433 (1)	5467 (1)	-1284 (1)	15 (1)
S(4)	2151 (1)	5081 (1)	-12 (1)	18 (1)
S(5)	447 (1)	5454 (1)	1301 (1)	15 (1)
S(6)	1507 (1)	3539 (1)	1406 (1)	20 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb	78 (1)	21 (1)	60 (1)	0	-31 (1)	0
Nb	11 (1)	10 (1)	8 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
P(1)	10 (1)	15 (1)	11 (1)	0	0 (1)	0
P(2)	17 (1)	10 (1)	11 (1)	1 (1)	0	0
S(2)	21 (1)	16 (1)	14 (1)	1 (1)	-6 (1)	-7 (1)
S(1)	12 (1)	20 (1)	20 (1)	-9 (1)	1 (1)	-1 (1)
S(3)	17 (1)	17 (1)	11 (1)	2 (1)	3 (1)	3 (1)
S(4)	17 (1)	21 (1)	15 (1)	-7 (1)	2 (1)	-7 (1)
S(5)	17 (1)	17 (1)	10 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-2 (1)
S(6)	22 (1)	13 (1)	24 (1)	3 (1)	-12 (1)	-4 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Niob-Koordination**Abstände [\AA]**

Nb - S(1)	2.5494	(14)	Nb - S(2)	2.6167	(13)
Nb - S(3)	2.5028	(13)	Nb - S(3)	2.5185	(12)
Nb - S(4)	2.5917	(13)	Nb - S(5)	2.5136	(13)
Nb - S(5)	2.5358	(12)	Nb - S(6)	2.5719	(14)
Nb - Nb	3.1084	(7)	S(3) - S(3)	2.028	(3)
S(5) - S(5)	2.028	(2)			

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Nb - S(2)	78.07	(4)	S(1) - Nb - S(4)	76.41	(4)
S(1) - Nb - S(6)	96.01	(4)	S(3) - Nb - S(1)	82.88	(4)
S(3) - Nb - S(1)	83.56	(4)	S(3) - Nb - S(2)	126.79	(5)
S(3) - Nb - S(2)	80.92	(4)	S(3) - Nb - S(3)	47.64	(6)
S(3) - Nb - S(4)	125.33	(5)	S(3) - Nb - S(4)	79.40	(4)
S(3) - Nb - S(5)	104.31	(3)	S(3) - Nb - S(5)	84.97	(3)
S(3) - Nb - S(5)	103.21	(3)	S(3) - Nb - S(6)	156.95	(4)
S(3) - Nb - S(6)	155.33	(4)	S(4) - Nb - S(2)	140.20	(4)
S(5) - Nb - S(1)	154.80	(4)	S(5) - Nb - S(1)	157.65	(4)
S(5) - Nb - S(2)	126.46	(5)	S(5) - Nb - S(2)	81.22	(4)
S(5) - Nb - S(3)	85.11	(3)	S(5) - Nb - S(4)	79.65	(4)
S(5) - Nb - S(4)	125.66	(4)	S(5) - Nb - S(5)	47.35	(5)
S(5) - Nb - S(6)	86.55	(4)	S(5) - Nb - S(6)	86.57	(5)
S(6) - Nb - S(2)	74.90	(4)	S(6) - Nb - S(4)	77.98	(4)

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [\AA]**

Rb - S(1)	3.3496	(15)	(x2)	Rb - S(2)	3.4635	(14)	(x2)
Rb - S(5)	3.9188	(14)	(x2)	Rb - S(6)	3.5117	(14)	(x2)

Winkel [°]

S(1) - Rb - S(1)	59.13 (4)	S(1) - Rb - S(2)	150.25 (3)	(x2)	
S(1) - Rb - S(2)	130.04 (3)	(x2)	S(1) - Rb - S(5)	152.23 (3)	(x2)
S(1) - Rb - S(5)	94.71 (2)	(x2)	S(1) - Rb - S(6)	90.12 (3)	(x2)
S(1) - Rb - S(6)	106.11 (3)	(x2)	S(2) - Rb - S(2)	59.33 (5)	
S(2) - Rb - S(5)	53.62 (3)	(x2)	S(2) - Rb - S(5)	68.11 (3)	(x2)
S(2) - Rb - S(6)	60.53 (3)	(x2)	S(2) - Rb - S(6)	102.28 (3)	(x2)
S(5) - Rb - S(5)	112.47 (4)		S(6) - Rb - S(6)	161.50 (4)	
S(6) - Rb - S(5)	61.42 (3)	(x2)	S(6) - Rb - S(5)	107.44 (3)	(x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(1)	2.0355 (14)	(x2)	P(1) - S(4)	2.0414 (15)	(x2)
P(2) - S(2)	2.0451 (15)	(x2)	P(2) - S(6)	2.0332 (13)	(x2)

Winkel [°]

S(1) - P(1) - S(1)	108.57 (10)		S(1) - P(1) - S(4)	102.51 (5)	(x2)
S(1) - P(1) - S(4)	114.24 (5)	(x2)	S(2) - P(2) - S(2)	113.90 (10)	
S(4) - P(1) - S(4)	115.00 (10)		S(6) - P(2) - S(2)	101.36 (5)	(x2)
S(6) - P(2) - S(2)	115.30 (6)	(x2)	S(6) - P(2) - S(6)	110.15 (10)	

Einkristallstrukturbestimmung von $K_{0.38}TaPS_6$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Kalium-Tantal-Phosphor-Hexasulfid
Formel:	$K_{0.38}TaPS_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Kristalle
Kristallformat:	0.20 mm · 0.02 mm · 0.03 mm
Molekulargewicht:	419.28 g/mol
Raumgruppe:	Tetragonal $I4_1/acd$ IT.-Nr.:142
Berechnete Dichte:	3.342 g/cm ³
F(000):	3061
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$
	a = 15.920 (2) Å
	b = 15.920 (2) Å
	c = 13.150 (3) Å
	V = 3332.8 (9) Å ³
	Z = 16

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-20 \leq h \leq 20$ $-18 \leq k \leq 20$ $-17 \leq l \leq 17$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	11323 gemessene Reflexe
	942 systematische ausgelöschte Reflexe
	1007 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1007 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	836 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	25 (5)	74 (9)	77 (9)	-18 (8)	0	0
Ta(1)	17 (1)	17 (1)	13 (1)	1 (1)	-1 (1)	2 (1)
P(1)	22 (2)	18 (2)	15 (1)	-3 (1)	0	0
S(1)	27 (1)	21 (1)	19 (1)	-1 (1)	-6 (1)	8 (1)
S(2)	27 (1)	17 (1)	26 (1)	-1 (1)	-11 (1)	3 (1)
S(3)	22 (1)	21 (1)	17 (1)	1 (1)	-1 (1)	-1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal-Koordination**Abstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.597 (2) (x2)	Ta(1) - S(2)	2.541 (2) (x2)
Ta(1) - S(3)	2.519 (2) (x2)	Ta(1) - S(3)	2.542 (2) (x2)
Ta(1) - Ta(1)	3.1429 (11)	S(3) - S(3)	2.053 (5)

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Ta(1) - S(1)	141.09 (12)	S(2) - Ta(1) - S(1)	78.00 (9) (x2)
S(2) - Ta(1) - S(1)	76.27 (9) (x2)	S(2) - Ta(1) - S(2)	96.12 (11)
S(2) - Ta(1) - S(3)	85.21 (8) (x2)	S(2) - Ta(1) - S(3)	156.85 (8) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(1)	79.87 (8) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(1)	125.92 (9) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(1)	79.90 (9) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(1)	126.30 (8) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(2)	155.25 (8) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(2)	85.19 (8) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(3)	103.86 (11)	S(3) - Ta(1) - S(3)	84.23 (9) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(3)	47.87 (10) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(3)	102.58 (11)

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination**Abstände [\AA]**

K(1) - S(1)	3.366 (10) (x2)	K(1) - S(2)	3.227(10) (x2)
K(1) - S(2)	3.525 (3) (x2)	K(1) - S(3)	3.920 (7) (x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [\AA]**

P(1) - S(1)	2.046 (4) (x2)	P(1) - S(2)	2.042 (3) (x2)
-------------	----------------	-------------	----------------

Winkel [$^\circ$]

S(1) - P(1) - S(1)	113.9 (2)	S(2) - P(1) - S(1)	101.83(9) (x2)
S(2) - P(1) - S(1)	115.27 (10) (x2)	S(2) - P(1) - S(2)	109.2(2)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Rubidium-Tantal-Phosphor-Hexasulfid
Formel:	$\text{Rb}_{0.46}\text{TaPS}_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Polyeder
Kristallformat:	0.16 mm · 0.16 mm · 0.15 mm
Molekulargewicht:	443.70 g/mol
Raumgruppe:	tetragonal I-42d IT.-Nr.:122
Berechnete Dichte:	3.553 g/cm ³
F(000):	3217
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$
	a = 15.8802(12) Å
	b = 15.8802(12) Å
	c = 13.1561(14) Å
	V = 3317.7(5) Å ³
	Z = 16

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100-4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Orientierungsmatrix:	19 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ $-20 \leq h \leq 8$ $-20 \leq k \leq 0$ $-16 \leq l \leq 16$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.08 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5877 gemessene Reflexe
	159 systematische ausgelöschte Reflexe
	1827 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1827 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1565 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	21.72

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0584$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.0792, T _{max} : 0.1279; $\mu = 17.55\text{mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 0.46 Rb-, 1 Ta-, 6 S-, 2 P-Atome 82 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	22.3	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ x = 0.00029(2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 51.9351 \cdot P]$; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.98/ Min.: -0.63e/Å ³	
R1 für 1565 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma Fo - Fc / \Sigma Fo $	= 0.0253
R1 für alle 1827 Reflexe		= 0.0345
wR2 für 1565 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0572
wR2 für alle 1827 Reflexe		= 0.0595
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.131
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.131
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4;

Graphik: Diamond V2.0;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde eine Zwillingsverfeinerung der Struktur unter Verwendung von TWIN (-100 0-10 00-1 2) und BASF durchgeführt. Aus dem BASF-Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.49 (2) : 0.51.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Rb	7500	3185 (1)	3750	53 (1)
Ta	5708 (1)	673 (1)	5000 (1)	16 (1)
P(1)	7500	614 (2)	3750	18 (1)
P(2)	5772 (2)	2500	6250	19 (1)
S(1)	7151 (2)	-76 (1)	4988 (3)	25 (1)
S(2)	6470 (2)	1352 (2)	3526 (3)	22 (1)
S(3)	5455 (2)	-466 (2)	6303 (3)	23 (1)
S(11)	5068 (1)	2180 (2)	5002 (3)	22 (1)
S(12)	6509 (2)	1460 (2)	6397 (3)	24 (1)
S(13)	4571 (2)	467 (2)	3717 (3)	18 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	72 (1)	24 (1)	63 (1)	0	25 (1)	0
Ta	16 (1)	16 (1)	18 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
P(1)	16 (2)	19 (2)	20 (2)	0	2 (1)	0
P(2)	23 (2)	16 (2)	19 (2)	-1 (1)	0	0
S(1)	25 (1)	25 (1)	24 (2)	11 (2)	0 (1)	7 (1)
S(2)	16 (1)	23 (1)	29 (2)	7 (1)	-1 (1)	3 (1)
S(3)	25 (1)	24 (1)	20 (2)	1 (1)	-2 (1)	2 (1)
S(11)	26 (1)	18 (1)	21 (1)	-2 (1)	-1 (2)	8 (1)
S(12)	23 (1)	19 (1)	30 (2)	-4 (1)	-11 (1)	1 (1)
S(13)	18 (1)	18 (1)	18 (2)	2 (1)	-1 (1)	-3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter Tantal-Koordination**Abstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.582 (3)	Ta(1) - S(2)	2.528 (3)
Ta(1) - S(3)	2.524 (3)	Ta(1) - S(3)	2.541 (3)
Ta(1) - S(11)	2.600 (3)	Ta(1) - S(12)	2.561 (3)
Ta(1) - S(13)	2.493 (3)	Ta(1) - S(13)	2.514 (3)
Ta(1) - Ta(1)	3.1011 (5)	S(3) - S(3)	2.069 (7)
S(13) - S(13)	2.012 (6)		

Winkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(11)	140.40	(7)	S(2) - Ta(1) - S(1)	76.51	(9)
S(2) - Ta(1) - S(3)	157.03	(10)	S(2) - Ta(1) - S(11)	78.16	(10)
S(2) - Ta(1) - S(12)	95.98	(8)	S(3) - Ta(1) - S(1)	126.14	(11)
S(3) - Ta(1) - S(1)	79.36	(10)	S(3) - Ta(1) - S(2)	154.56	(9)
S(3) - Ta(1) - S(3)	48.21	(15)	S(3) - Ta(1) - S(11)	126.64	(11)
S(3) - Ta(1) - S(11)	80.46	(10)	S(3) - Ta(1) - S(12)	86.53	(11)
S(3) - Ta(1) - S(12)	86.65	(11)	S(12) - Ta(1) - S(1)	77.79	(10)
S(12) - Ta(1) - S(11)	75.13	(9)	S(13) - Ta(1) - S(1)	125.32	(11)
S(13) - Ta(1) - S(1)	79.69	(10)	S(13) - Ta(1) - S(2)	83.31	(10)
S(13) - Ta(1) - S(2)	82.91	(10)	S(13) - Ta(1) - S(3)	104.52	(6)
S(13) - Ta(1) - S(3)	84.97	(7)	S(13) - Ta(1) - S(3)	85.06	(7)
S(13) - Ta(1) - S(3)	103.43	(6)	S(13) - Ta(1) - S(11)	80.72	(9)
S(13) - Ta(1) - S(11)	126.47	(11)	S(13) - Ta(1) - S(12)	155.44	(9)
S(13) - Ta(1) - S(12)	157.07	(9)	S(13) - Ta(1) - S(13)	47.40	(14)

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [Å]**

Rb(1) - S(2)	3.351	(3)	Rb(1) - S(3)	3.886	(3)	(x2)	
Rb(1) - S(11)	3.450	(3)	(x2)	Rb(1) - S(12)	3.518	(3)	(x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [Å]**

P(1) - S(2)	2.034	(3)	(x2)	P(1) - S(1)	2.040	(4)	(x2)
P(2) - S(12)	2.033	(3)	(x2)	P(2) - S(11)	2.050	(4)	(x2)

Winkel [°]

S(1) - P(1) - S(1)	115.0	(2)	S(2) - P(1) - S(1)	101.95	(13)	(x2)
S(2) - P(1) - S(1)	114.35	(14)	(x2)	S(2) - P(1) - S(2)	109.6	(2)
S(11) - P(2) - S(11)	113.9	(2)	S(12) - P(2) - S(11)	100.87	(12)	(x2)
S(12) - P(2) - S(11)	116.03	(14)	(x2)	S(12) - P(2) - S(12)	109.7	(2)

Einkristallstrukturbestimmung von $K_{0.41}TaPS_5$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Kalium-Tantal-Phosphor-Pentasulfid		
Formel:	$K_{0.41}TaPS_5$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Kristalle		
Kristallformat:	0.15 mm · 0.16 mm · 0.11 mm		
Molekulargewicht:	388.08 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch	Fddd	IT.-Nr.:70
Berechnete Dichte:	3.418 g/cm ³		
F(000):	2811		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 6864 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a =	9.6983 (6) Å	
	b =	14.3732 (10) Å	
	c =	21.6423 (13) Å	
	V =	3016.8 (3) Å ³	
	Z =	16	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 18$ $-28 \leq l \leq 28$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	18 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	6864 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7360 gemessene Reflexe
	425 systematische ausgelöschte Reflexe
	914 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	914 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	745 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	20.34
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0519$
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; T_{min} : 0.0955, T_{max} : 0.1613; $\mu = 16.33 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 0.41 K-, 1 Ta-, 1 P-, 3 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 45 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	20.3
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00020$ (3)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0528 \cdot P)^2 + 5.2379 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.29 / Min.: -1.68 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 745 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0285
R1 für alle 914 Reflexe	= 0.0377
wR2 für 745 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0712
wR2 für alle 914 Reflexe	= 0.0757
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.034
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.034
Restraints	0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
K(1)	1250	6250	1588 (5)	69 (3)
Ta(1)	6250	5165 (1)	1250	23 (1)
P(1)	3750	3750	1530 (1)	25 (1)
S(1)	3816 (2)	4902 (1)	967 (1)	30 (1)
S(2)	5516 (2)	3871 (1)	2025 (1)	32 (1)
S(3)	6250	6250	2054 (1)	30 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	40 (4)	68 (5)	100 (7)	0	0	-18 (4)
Ta(1)	27 (1)	17 (1)	25 (1)	0	1 (1)	0
P(1)	28 (1)	20 (1)	28 (1)	0	0	-3 (1)
S(1)	30 (1)	24 (1)	34 (1)	6 (1)	-7 (1)	-3 (1)
S(2)	35 (1)	31 (1)	31 (1)	8 (1)	-8 (1)	-7 (1)
S(3)	46 (1)	21 (1)	23 (1)	0	0	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal-Koordination**Abstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.4677 (16) (x2)	Ta(1) - S(2)	2.6032 (16) (x2)
Ta(1) - S(3)	2.3369 (16) (x2)	Ta(1) - Ta(1)	3.1194 (6)

Winkel [$^\circ$]

S(1) - Ta(1) - S(1)	162.38 (7)	S(1) - Ta(1) - S(2)	77.83 (5) (x2)
S(1) - Ta(1) - S(2)	89.54 (6) (x2)	S(2) - Ta(1) - S(2)	88.83 (8)
S(3) - Ta(1) - S(1)	85.25 (4) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(1)	106.69 (4) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(2)	163.04 (4) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(2)	89.83 (5) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(3)	96.26 (7)		

Tab. 5 Geometrieparameter Kalium-Koordination**Abstände [\AA]**

K(1) - S(1)	3.1565 (17) (x2)	K(1) - S(1)	3.429 (4) (x2)
K(1) - S(2)	3.460 (9) (x2)	K(1) - S(2)	3.949 (3) (x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [\AA]**

P(1) - S(1)	2.057 (2) (x2)	P(1) - S(2)	2.028 (2) (x2)
-------------	----------------	-------------	----------------

Winkel [$^\circ$]

S(1) - P(1) - S(1)	107.30 (14)	S(2) - P(1) - S(1)	114.11 (7) (x2)
S(2) - P(1) - S(1)	102.56 (6) (x2)	S(2) - P(1) - S(2)	116.24 (15)

Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Rubidium-Tantal-Phosphor-Pentasulfid		
Formel:	$\text{Rb}_{0.43}\text{TaPS}_5$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Kristalle		
Kristallformat:	0.12 mm · 0.15 mm · 0.11 mm		
Molekulargewicht:	408.54 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch	Fddd	IT.-Nr.:70
Berechnete Dichte:	3.546 g/cm ³		
F(000):	2940		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7461 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a =	9.8786 (11) Å	
	b =	14.2885 (12) Å	
	c =	21.6873 (18) Å	
	V =	3061.2 (5) Å ³	
	Z =	16	

Datensammlung

Gerät:	Image Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-25 \leq l \leq 25$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	21 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	7461 Reflexe
Mosaikbreite:	0.023
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5525 gemessene Reflexe
	359 systematische ausgelöschte Reflexe
	674 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	674 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	509 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	12.10	
$R_{\text{int.}}$	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0736$	
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.0713, $T_{\text{max.}}$: 0.1290; $\mu = 18.45 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 0.43 Rb-, 1 Ta-, 1 P-, 3 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 40 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.8	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0531 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.35 / Min.: -2.36 $\text{e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 509 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0352
R1 für alle 674 Reflexe		= 0.0532
wR2 für 509 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0796
wR2 für alle 674 Reflexe		= 0.0866
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.057
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.057
Restraints		0

Bemerkungen:

Datenreduktion: STOE REDU4

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Rb(1)	1250	6250	1509 (3)	70 (2)
Ta(1)	6250	5156 (1)	1250	30 (1)
P(1)	3750	3750	1519 (2)	34 (1)
S(1)	3872 (3)	4903 (2)	952 (1)	37 (1)
S(2)	5489 (3)	3851 (2)	2012 (1)	41 (1)
S(3)	6250	6250	2054 (2)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	45 (3)	49 (3)	116 (5)	0	0	-8 (3)
Ta(1)	36 (1)	14 (1)	40 (1)	0	1 (1)	0
P(1)	37 (2)	20 (2)	45 (2)	0	0	-6 (2)
S(1)	40 (2)	23 (1)	48 (2)	6 (1)	-7 (2)	-5 (1)
S(2)	44 (2)	30 (1)	49 (2)	9 (1)	-7 (1)	-10 (1)
S(3)	58 (2)	19 (2)	33 (2)	0	0	2 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter der Tantal- Koordination**Abstände [\AA]**

Ta(1) - S(3)	2.341 (3) (x2)	Ta(1) - S(1)	2.463 (3) (x2)
Ta(1) - S(2)	2.603 (3) (x2)	Ta(1) - Ta(1)	3.1270 (10)

Winkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(1)	163.14 (12)	S(1) - Ta(1) - S(2)	77.64 (9) (x2)
S(1) - Ta(1) - S(2)	90.22 (10) (x2)	S(2) - Ta(1) - S(2)	88.50 (14)
S(3) - Ta(1) - S(1)	84.42 (7) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(1)	107.04 (7) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(2)	90.31 (9) (x2)	S(3) - Ta(1) - S(2)	162.02 (7) (x2)
S(3) - Ta(1) - S(3)	96.21 (13)		

Tab. 5 Geometrieparameter Rubidium-Koordination**Abstände [\AA]**

Rb(1) - S(1)	3.228 (3) (x2)	Rb(1) - S(1)	3.445 (4) (x2)
Rb(1) - S(2)	3.641 (6) (x2)	Rb(1) - S(2)	3.946 (4) (x2)

Tab. 6 Geometrieparameter Phosphor-Koordination**Abstände [\AA]**

P(1) - S(2)	2.029 (4) (x2)	P(1) - S(1)	2.059 (4) (x2)
-------------	----------------	-------------	----------------

Winkel [°]

S(1) - P(1) - S(1)	106.7 (2)	S(2) - P(1) - S(1)	114.91 (12) (x2)
S(2) - P(1) - S(1)	102.03 (12) (x2)	S(2) - P(1) - S(2)	116.4 (3)

12. Literaturverzeichnis

- [1] P. M. Bridenbaugh, *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 1055.
- [2] C. D. Carpentier, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 1097.
- [3] M. Jansen, U. Henseler, *J. Solid State Chem.* **99** (1992) 110.
- [4] P. G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science* **263** (1994) 658.
- [5] A. H. Thompson, M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 741.
- [6] A. Katty, S. Soled, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 663.
- [7] M. Etman, A. Katty, C. Levy-Clement, P. Lemasson, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 579.
- [8] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6202.
- [9] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1061.
- [10] F. Menzel, W. Brockner, M. Ystenes, *J. Mol. Struct.* **294** (1993) 53.
- [11] C. G. Canlas, M. G. Kanatzidis, D. P. Weliky, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3399.
- [12] R. Brec, G. Ouvrard, R. Fréour, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **18** (1977) 689.
- [13] N. Burford, B. W. Royan, P. S. White, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 274.
- [14] N. L. Keder, R. K. Shiba, H. Eckert, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 1670.
- [15] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1382.
- [16] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2582.
- [17] H. Hahn, W. Klingen, *Naturwissenschaften* **52** (1965) 494.
- [18] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401** (1973) 97.
- [19] W. Klingen, R. Ott, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396** (1973) 271.
- [20] M. Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447** (1978) 105.
- [21] G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **20** (1985) 1181.
- [22] R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **20** (1985) 1257.
- [23] E. Prouzet, G. Ouvrard, R. Brec, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 195.

-
- [24] M.-H. Whangbo, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2459.
- [25] R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1814.
- [26] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner, M. Parensen, *Z. Naturforsch.* **40a** (1985) 709.
- [27] R. Diehl, C.-D. Carpentier, *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1097.
- [28] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2098.
- [29] H. Schäfer, G. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **20b** (1965) 811.
- [30] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Cryst.* **B38** (1982) 1887.
- [31] J. Garin, E. Parthé, *Acta Cryst.* **B28** (1972) 3672.
- [32] T. A. Bither, P. C. Donohue, H. S. Young, *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 300.
- [33] A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters, H. Hahn, *Z. Naturforsch.* **38b** (1983) 426.
- [34] P. Buck, C.-D. Carpentier, *Acta Cryst.* **B29** (1973) 1864.
- [35] H. Zimmermann, C.-D. Carpentier, R. Nitsche, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 2003.
- [36] R. Diehl, C.-D. Carpentier, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1399.
- [37] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **136** (1998) 79.
- [38] J. Zhao, W. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 265.
- [39] M. Bouchetiere, P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **B34** (1978) 384.
- [40] G. Eulenberger, *Monatsh. Chem.* **113** (1982) 859.
- [41] F. Menzel, L. Ohse, W. Brockner, *Heteroatom Chem.* **1** (1990) 357.
- [42] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1492.
- [43] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **B38** (1982) 2374.
- [44] M. Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **445** (1978) 184.

-
- [45] E. Durand, M. Evain, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 146.
- [46] R. F. Hess, P. L. Gordon, C. Drew Tait, K. D. Abney, P. K. Dorhout, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1327.
- [47] M. Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530** (1985) 144.
- [48] R. Brec, G. Ouvrard, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 174.
- [49] R. Brec, P. Grenouilleau, M. Evain, J. Rouxel, *Rev. Chim. Min.* **20** (1983) 295.
- [50] K. Chondroudis, J. A. Hanco, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2623.
- [51] R. Brec, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *Rev. Chim. Min.* **20** (1983) 283.
- [52] V. Derstroff, W. Tremel, G. Regelsky, J. Schmedt auf der Günne, H. Eckert, *Solid State Sci.* **4** (2002) 731.
- [53] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5401.
- [54] P. M. Briggs Piccoli, K. D. Abney, J. D. Schoonover, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 4871.
- [55] J. A. Aitken, C. Canlas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 6496.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [57] J. A. Hanco, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3040.
- [58] R. F. Hess, K. D. Abney, J. L. Burris, H. D. Hochheimer, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2851.
- [59] M. Evain, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 41.
- [60] M. Evain, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **56** (1985) 12.
- [61] S. Coste, E. Kopnin, M. Evain, S. Jobic, R. Brec, K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Solid State Sci.* **4** (2002) 709.

-
- [62] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2884.
- [63] K. Chondroudou, M. G. Kanatzidis, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5859.
- [64] G. Gauthier, S. Jobic, V. Danaire, R. Brec, M. Evain, *Acta Cryst.* **C56** (2000) e117.
- [65] V. Derstroff, V. Ksenofontov, P. Gütllich, W. Tremel, *Chem. Commun.* (1998) 187.
- [66] J. A. Aitken, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2938.
- [67] S. Coste, E. Kopnin, M. Evain, S. Jobic, C. Payen, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 195.
- [68] E. Kopnin, S. Coste, S. Jobic, M. Evain, R. Brec, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1401.
- [69] E.-Y. Goh, E.-J. Kim, S.-J. Kim, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 195.
- [70] C. Gieck, W. Tremel, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 2980.
- [71] M. Queignec, M. Evain, R. Brec, C. Sourisseau, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 89.
- [72] M. Evain, R. Brec, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 244.
- [73] M. Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470** (1980) 39.
- [74] A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 295.
- [75] D. R. Lott, T. Fincher, G. C. LeBret, D.A. Cleary, G. L. Breneman, *J. Solid State Chem.* **143** (1999) 239.
- [76] A. Simon, H. Hahn, K. Peters, *Z. Naturforsch.* **40b** (1985) 730.
- [77] G. Ouvrard, R. Fréour, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **20** (1985) 1053.
- [78] R. Brec, *Solid State Ionics* **22** (1986) 3.
- [79] W. Klingen, R. Ott, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396** (1973) 271.
- [80] P. C. Donohue, P. E. Bierstedt, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2690.
- [81] P. Grenouilleau, R. Brec, M. Evain, J. Rouxel, *Rev. Chim. Min.* **20** (1983) 628.

-
- [82] S. Fiechter, W. F. Kuhs, R. Nitsche, *Acta Cryst.* **B36** (1980) 2217.
- [83] M. Evain, M. Queignec, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **56** (1985) 148.
- [84] M. Evain, S. Lee, M. Queignec, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 139.
- [85] X. Cieren, J. Angenault, J-C. Couturier, M. Quarton, *Powder Diffr.* **9** (1994) 105.
- [86] X. Cieren, J. Angenault, J-C. Couturier, S. Jaulmes, M. Quarton, F. Robert, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 230.
- [87] J. Do, K. Lee, H. Yun, *J. Solid State Chem.* **125** (1996) 30.
- [88] W. Tremel, H. Kleinke, V. Derstroff, C. Reisner, *J. Alloys Compds.* **219** (1995) 73.
- [89] S. Coste, E. Kopnin, M. Evain, S. Jobic, C. Payen, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 195.
- [90] V. Derstroff, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, W. Tremel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1346.
- [91] S. Coste, E. Gautier, M. Evain, M. Bujoli-Doeuff, R. Brec, S. Jobic, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2323.
- [92] E.-Y. Goh, S.-J. Kim, D. Jung, *J. Solid State Chem.* **168** (2002) 119.
- [93] J. Do, H. Yun, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3729.
- [94] C. Kim, H. Yun, *Acta Cryst.* **C58** (2002) i53.
- [95] V. Derstroff, W. Tremel, *Chem. Commun.* (1998) 913.
- [96] F. Fehér, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273** (1953) 144.
- [97] P. Böttcher, in J. J. Zuckermann, A. P. Hagen, *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 5, VCH, New York (1991) 324.
- [98] P. Stoll, *Dissertation*, Kiel (2002).
- [99] E. F. Strotzer, W. Blitz, K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242** (1939) 249.
- [100] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [101] N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 226.
- [102] T. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compds.* **236** (1996) 70.

-
- [103] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coordination Chemistry Reviews* **46** (1982) 245.
- [104] A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **8** (1955) 217.
- [105] S. van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **10** (1957) 156.
- [106] W. Blitz, A. Köcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **238** (1938) 81.
- [107] S. Herzog, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 969.
- [108] P. Dürichen, W. Bensch, *Acta Cryst.* **C54** (1998) 706.
- [109] C. L. Teske, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 385.
- [110] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 527.
- [111] W. Bensch, P. Dürichen, C. Näther, *Solid State Sci.* **1** (1999) 85.
- [112] A. H. Thompson, M. S. Whittingham, U.S. Patent 4,049,879 (1977).
- [113] R. Brec, A. Lemehaute, Fr. Patents 7,704,518 und 7,704,519 (1977).
- [114] B. Sander, *Dissertation*, Kiel (2000).
- [115] P. Dürichen, *Dissertation*, Frankfurt (1999).
- [116] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 1233.
- [117] W. P. F. A. M Omlou, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **20** (1970) 121.
- [118] B.-H. Chen, B. Eichhorn, J.-L. Peng, R. L. Greene, *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 307.
- [119] C. K. Lowe-Ma, D. O. Kipp, T. A. Vanderah, *J. Solid State Chem.* **92** (1991) 520.