

Rb₂P₂S₆, ein neues Alkalimetall-Hexathiometadiphosphat

Einleitung

Obwohl erste Verbindungen der Metall-Thiophosphate bereits Mitte des vorigen Jahrhunderts dargestellt und beschrieben wurden [1], finden systematische Studien an dieser Substanzgruppe erst seit den 70er Jahren statt. In binären Metall-Thiophosphaten können verschiedene Thiophosphat-Ionen zur Ausbildung kommen, die nicht von stöchiometrischen Regeln und den jeweiligen Synthesebedingungen abhängen. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang es nun die Verbindung Rb₂P₂S₆ rein darzustellen, über eine vollständige Röntgenstrukturanalyse mit Einkristalldaten strukturell aufzuklären und schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren.

Experimentelles

Die Darstellung der Titelverbindung erfolgte aus den hochreinen Elementen (Rb; 99,9995 %, roter Phosphor 99,99 % und S puriss.) in evakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen, wozu das stöchiometrische Elementgemisch im Verlauf von 2 h langsam auf 180 °C, anschließend auf 800 °C, erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur belassen wurde. Ein geeigneter gelber Rb₂P₂S₆-Kristall wurde in eine Glaskapillare überführt und mit einem Einkristalldiffraktometer (IPDS II, Fa. Stoe) bei -50 °C gemessen. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden (SHELXS). Daten und Parameter zur Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen 1-3 zu finden. IR-Raman Spektren sind in Abb. 5 zusammengefasst.

Strukturbeschreibung

Rb₂P₂S₆ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Immm* (Nr. 71). Die Phosphoratome sind von vier Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Zwei PS₄-Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zum Hexathiometadiphosphat-Anion [P₂S₆]²⁻ verknüpft (Abb. 1). Die P-S-Bindungs-länge innerhalb des P₂S₆²⁻-Vierrings betragen 213,9(2) pm und entsprechen damit der Summe der Tetraederradien für eine kovalente Einfachbindung nach Pauling [2] von 214,0 pm. Demgegenüber sind die P-S-Bindungen zu den terminalen S-Atomen mit 197,3(2) pm deutlich verkürzt. Diese Doppeltetraeder sind entlang [100] in der Weise gestapelt, dass „Röhren“ mit einem nahezu hexagonalen Querschnitt entstehen (Abb. 2), in denen die Rb⁺-Kationen lokalisiert sind. Diese sind dabei von 8 Schwefelatomen in Abständen von 352,1(2) pm bis 366,6(2) pm und 2 Schwefelatome mit P-S-Abständen von 350,9(1) pm, in Form eines verzerrten zweifach überkappten tetragonalen Prismas koordiniert, so dass eine KZ von 10 resultiert (Abb. 3 und Abb. 4). Abb. 5 zeigt das FIR/IR- und Ramanspektrum von Rb₂P₂S₆. Die Schwingungsspektroskopisch relevante Struktureinheit ist die P₂S₆²⁻-Gruppierung mit D_{2h}-Symmetrie.

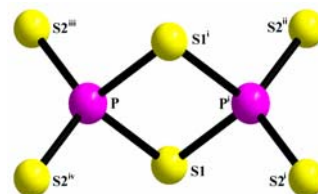


Abb. 1: Das [P₂S₆]²⁻-Anion in Rb₂P₂S₆

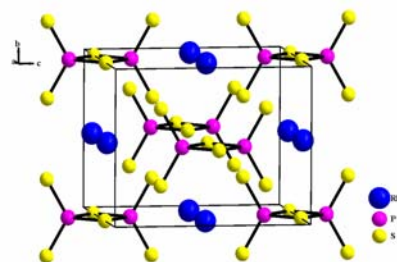


Abb. 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Rb₂P₂S₆ mit eingezeichneter Elementarzelle

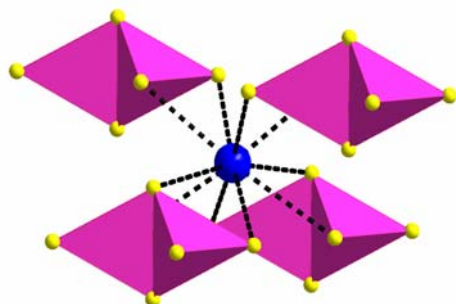


Abb. 3: Umgebung von Rb in der Kristallstruktur von Rb₂P₂S₆.

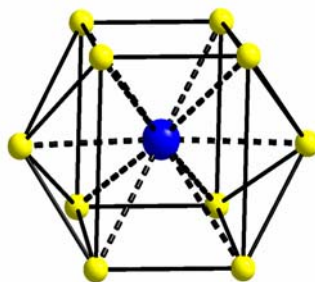


Abb. 4: Koordinationspolyeder um das Rb⁺-Ion

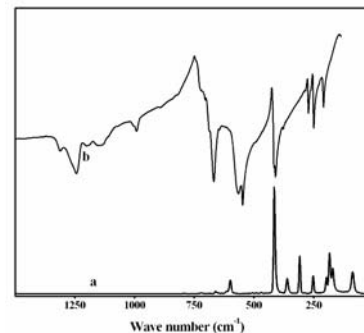


Abb. 5: IR / Raman Spektren von Rb₂P₂S₆

Tab. 1: Kristallographische Daten für Rb₂P₂S₆

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Immm</i> (Nr. 71)
Z	2
a [pm]	848,5(3)
b [pm]	695,3(3)
c [pm]	925,9(3)
V _{cell} [10 ³ pm ³]	546,2(3)
gemessene Reflexe	3366
R _{int}	0,0997
Daten / Parameter	899 / 78
Goodness-of-fit	1,128
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0566
	wR2 = 0,0876
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0579
	wR2 = 0,0987

Tab. 2: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Rb₂P₂S₆

[P ₂ S ₆] ²⁻ - Anion				
P - S1, S1 ⁱ	213,9(2)	< S1 - P - S2 ^{iv}	110,65(5)	
P - S2 ^{iv} , S2 ^{vi} , S2 ^{vii} , S2 ^{viii}	197,3(2)	< S2 ^{iv} - P - S2 ^{vi}	118,24(2)	
P - P ⁱⁱ	293,7(1)			
S1 - S2 ^{iv}	338,1(1)	< S2 - P - S2 ⁱⁱ	91,13(4)	
S2 ^{iv} - S2 ^{vi}	338,6(1)			
Rb ⁺ - Koordination				
Rb - S1, S1 ^{ix}	350,9(1)			
Rb - S2 ⁱⁱⁱ , S2 ^v , S2 ^{vii} , S2 ^{viii}	352,1(2)			
Rb - S2, S2 ^{iv} , S2 ^{vi} , S2 ^{ix}	366,6(2)			

Tab. 3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter in Rb₂P₂S₆

	x	y	z	U _{eq}
Rb	0,2388(1)	0	0,5	0,0292(5)
P	0,5	0	0,1588(3)	0,0220(7)
S1	0,3168(3)	0	0	0,0267(7)
S2	0	0,2565(2)	0,2319(6)	0,0291(6)

i) -x+1, -y, z; ii) x, -y, -z; iii) x+1/2, y+1/2, z-1/2;
 iv) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; v) -x+1/2, -y+1/2, z-1/2;
 vi) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; vii) -x, y, -z; viii) x, -y+1, -z;
 ix) x, y+1, z; x) -x, -y+1, z; xi) -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2;
 xii) x+1/2, y-1/2, z-1/2.

Literatur

[1] E. Glatzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **4** (1893), 186.
 [2] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindungen (1962).