Gemischte Thio/Oxo-Orthovanadate Na₃[VS_xO_{4-x}] (x = 2, 3): Darstellung – Strukturen – Eigenschaften

Mixed Thio/Oxo Orthovanadates $Na_3[VS_xO_{4-x}]$ (x = 2, 3): Synthesis – Crystal Structures – Properties

Simone Schnabel and Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. 60b, 479-490 (2005); eingegangen am 27. Januar 2005

Mixed sodium thio/oxo orthovanadates(V), dark red Na₃[VS₃O] and orange red Na₃[VS₂O₂], were synthesized via reactions in the melt starting from V, Na, Na₂S, Na₂O and sulfur. The structure of the low temperature phase of Na₃[VS₃O] (space group *Pnma*, a = 589.5(3), b = 962.8(5), c =1186.6(6) pm, Z = 4, R1 = 0.0494) contains anions $[VS_3O]^{3-}$ almost identical to those known from the high temperature form, β -Na₃[VS₃O] (space group Cmc2₁, a = 968.4(4), b = 1194.6(4), c =590.5(2) pm, Z = 4, R1 = 0.0291). The second order phase transition between these two forms at 536 °C was studied by temperature dependent powder diffraction and explained on the basis of a comparison of the anion packing in the two related structures. The packing of the dithiodioxovanadate anions in Na₃[VS₂O₂] (space group *Pbca*, a = 1162.7(2), b = 592.71(12), c = 1766.7(4) pm, Z = 8, R1 = 0.0312) is also closely related. The chemical bonding in the anions $[VS_3O]^{3-}$ and $[VS_2O_7]^{3-}$ of approximately ideal C_{3v} and C_{2v} symmetry is discussed on the basis of FP-LAPW band structure calculations and force constants obtained from Raman spectroscopy. The decrease of the calculated band gaps with increasing S content x in Na₃[VS_xO_{4-x}] is in accordance with the optical properties showing a gradually deepening of the crystal and solution colour. Discernible trends in the chemical bonding in this series of mixed thio-oxo anions also include the amount of π bonding of the V-O and V-S bonds and the corresponding variation of force constants and V-O/V-S distances.

Key words: Vanadates, Thiooxovanadates, Raman Spectroscopy, Band Structure Calculation

Einleitung

Bereits aus über 110 Jahre zurückliegenden Arbeiten von Krüss und Ohnmais [1,2] sowie Locke [3] ist bekannt, daß sich gemischte Thiooxovanadate(V) durch Einleiten von H2S in alkalische Vanadat-Lösungen erhalten lassen. Hierbei erfolgt der sukzessive Ersatz der Oxo- durch Thio-Liganden, verbunden mit Farbwechseln von gelb über orange nach rot und schließlich zur tiefvioletten Färbung des Tetrathiovanadat(V)-Ions. Andererseits läßt sich umgekehrt durch Belichten von Tetrathiovanadaten in mit Sauerstoff gesättigter alkalischer Lösung auch die stufenweise Substitution der Thio- durch Oxo-Liganden erreichen [4]. Diese farblich interessanten Reaktionen der Orthovanadate waren Anlass zu umfangreichen UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen in den 1970er Jahren, bei denen die stufenweise Bildung der unterschiedlichen V(V)-Spezies $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ (x =

1 bis 4) [5], aber auch die entsprechenden Reaktionen zahlreicher weiterer d⁰-Metallate (z.B. von Cr(VI), Mo(VI), W(VI) und Re(VII)) intensiv studiert wurden [6-8]. Auch die Schwingungsspektroskopie (vor allem der Molybdate und Wolframate [9-12]) und die ⁵¹V-Kernresonanzspektroskopie [13] wurden eingesetzt, um die Bildung der unterschiedlichen Orthoanionen in Lösung zu verfolgen. Es erstaunt aufgrund dieser umfangreichen experimentellen und spektroskopischen Arbeiten, daß Kristallstrukturen von Salzen dieser gemischten Thiooxo-Anionen bis auf zwei Ausnahmen bislang unbekannt sind. Selbst von den von Krüss und Ohnmais seinerzeit sogar in Form gut ausgebildeter, großer Einkristalle erhaltenen Hydraten [1,2] sind die Kristallstrukturen noch unbekannt. Die beiden Ausnahmen betreffen die über Festkörperreaktionen aus Metallsulfiden, elementarem Vanadium und V₂O₅ erhaltenen Verbindungen Ba₆V₄S₁₁O₅ [14], in der gemäß Ba₆[VS₄][VS₃O][VS₂O₂]₂ drei verschiedene

0932-0776 / 05 / 0500-0479 \$ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

		α -Na ₃ [VS ₃ O]	β -Na ₃ [VS ₃ O]	$Na_3[VS_2O_2]$
Kristallsystem			- orthorhombisc	h —
Raumgruppe		Pnma, Nr. 62	Cmc21, Nr. 36	Pbca, Nr. 61
Meßtemperatur [°C]		-30(2)	-30(2)	-30(2)
Gitterkonstanten	а	589.5(3)	968.4(4)	1162.7(2)
[pm]	b	962.8(5)	1194.6(4)	592.71(12)
	С	1186.6(6)	590.5(2)	1766.7(4)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		673.4(6)	683.1(4)	1217.5(4)
Z		4	4	8
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		2.289	2.257	2.357
Diffraktometer			- Bruker AXS CC	CD —
		$-Mo-K_{\alpha}-S$	Strahlung, Graphitn	nonochromator —
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]		2.481	2.446	2.416
θ -Bereich [°]		2.7 - 28.7	2.7 - 28.7	2.3 - 28.8
Zahl der gemessenen Reflexe		2637	2694	8844
Zahl der unabhängigen Reflexe		851	817	1496
R _{int}		0.0597	0.0273	0.0388
Korrekturen		— Lore	entz, Polarisation, A	bsorption —
			— Multi-Scan [38	8] —
Strukturbestimmung			- SHELXS-97 [1	9] —
Verfeinerung			- SHELXL-97 [2	0] —
Zahl der freien Parameter		43	43	73
Goodness-of-fit on F^2		1.074	1.146	1.074
Flack-Parameter			0.16(5)	
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	<i>R</i> 1	0.0494	0.0291	0.0312
	wR2	0.1225	0.0612	0.0711
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1	0.0634	0.0345	0.0466
	wR2	0.1304	0.0634	0.0761
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		1.2/-1.1	5.0/-4.3	0.9/-5.8

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von α - und β -Na₃[VS₃O] sowie Na₃[VS₂O₂].

Orthovanadate nebeneinander vorliegen, und die unabhängig voneinander von den Arbeitsgruppen Klepp [15] und Ibers [16] jeweils in Kurzpublikationen beschriebene Natrium-Verbindung $Na_3[VS_3O]$. Bei letzterer handelt es sich nach den im folgenden beschriebenen systematischen Untersuchungen von Natrium-Thiooxovanadaten um die Hochtemperaturmodifikation.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Synthesen der Titelverbindungen erfolgten in evakuierten Quarzampullen bzw. Korundfingertiegeln unter Argonschutzgasatmosphäre über Festkörperreaktionen aus den Edukten Na, Na₂S bzw. Na₂O (als Na- bzw. O-Quelle), elementarem Vanadium und elementarem Schwefel.

Die bekannte β -Phase von Na₃[VS₃O] wurde unter den von Klepp [15] berichteten Bedingungen in Form dunkelroter, klarer, quader- bis nadelförmiger Kristalle erhalten. Hierzu wurden beispielsweise 391 mg (5.01 mmol) Na₂S (Stücke des Hydrates, Fluka, p.a., in 3 d bei 50 °C und weiteren 5 d bei 150 °C im Vakuum entwässert), 170 mg (3.34 mmol) Vanadium-Pulver (ABCR, 99.7 %) und 271 mg (8.45 mmol) Schwefel (Pulver, sublimiert) 100 h auf T_{max} = 800 °C erhitzt und anschließend mit einer Rate \dot{T}_{\perp}

von 20 °C/h abgekühlt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Graphit-Monochromator) dieser und vergleichbarer Proben zeigten neben dem Hauptprodukt β -Na₃[VS₃O] nur sehr geringe Anteile von Na₃[VS₄] [17] oder Na[V₂S₄] [18]. Der O-Gehalt der Produkte war damit - wie auch in fast allen weiteren Proben - jeweils höher als der der Einwaagen, was auf eine Reaktion mit dem oxidischen Tiegelmaterial zurückzuführen ist. In Korundtiegeln war dieser Effekt meist noch ausgeprägter als in Quarzampullen. Bereits bei Reaktionen mit einer Maximaltemperatur von 400 °C und Haltezeiten von nur 20 h wurde hier aus Proben der Einwaagestöchiometrie Na₃[VS₄] die Bildung O-haltigen Produkte wie z.B. von Na₃[VS₃O] beobachtet. α-Na₃[VS₃O] konnte bei ähnlichen Einwaagestöchiometrien ebenso wie die bekannte β -Form erhalten werden, entstand jedoch ausschließlich dann, wenn die Maximaltemperatur lediglich maximal ca. 600 °C betrug (typische Probe z.B. 391 mg (5.01 mmol) Na₂S, 171 mg (3.35 mmol) Vanadium-Pulver und 267 mg (8.34 mmol) Schwefel; $T_{max} = 600$ °C; $t_{max} = 90$ h; $\dot{T}_{\perp} =$ 15 °C/h). Durch Variation der Maximaltemperaturen und der Haltezeiten lassen sich die Verhältnisse zwischen der αund β -Form von Na₃[VS₃O] beeinflussen, wobei allerdings durch die Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme dieser beiden Phasen (s.u.) nicht unmittelbar auf Phasen-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen der beiden Modifikationen α - (oben) und β -Na₃[VS₃O] (unten).

Atom	Wyckoff-	x	у	z	Uaquiv.
	Lage				-
V(1)	4c	0.34266(14)	1/4	0.45271(7)	170(3)
S(1)	4c	0.2457(2)	1/4	0.63080(11)	228(4)
S(2)	8d	0.22871(17)	0.06100(12)	0.37371(9)	265(3)
O(1)	4c	0.1246(6)	1/4	0.0519(3)	206(8)
Na(1)	8d	0.2509(3)	0.04460(19)	0.13030(15)	326(5)
Na(2)	4c	0.2608(4)	1/4	0.86763(19)	301(6)
V(1)	4a	0	0.29633(6)	0.11490(18)	140(2)
S(1)	4a	0	0.11853(10)	0.0187(2)	184(3)
S(2)	8b	0.18910(10)	0.37589(7)	-0.00008(13)	209(2)
O(1)	4a	0	0.3010(3)	0.3966(6)	174(8)
Na(1)	8b	0.29363(14)	0.11998(12)	0.0170(2)	257(3)
Na(2)	4a	0	0.11808(17)	0.5374(4)	249(5)

reinheit geschlossen werden kann. Bei Proben mit Maximaltemperaturen im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur deuten Reflexe, z.B. bei $2\theta = 7.6^{\circ}$ oder $2\theta = 11.3^{\circ}$, darauf hin, daß die α - und die β -Modifikation nebeneinander vorliegen. Auch an ihrer Farbigkeit und Morphologie sind die Kristalle der α - und der β -Form nicht unterscheidbar.

Kristalle des neuen Dithiodioxo-Vanadates Na₃[VS₂O₂] wurden bei Einsatz von Na₂O als Sauerstoffquelle erhalten. Übereinstimmend mit den Beobachtungen bei den Synthesen von Na₃[VS₃O], das auch ohne Zusatz von O-haltigen Edukten durch Reaktion mit den oxidischen Tiegelmaterialien entsteht, konnte Na₃[VS₂O₂] aus Proben der Zusammensetzung Na₃[VS₃O] erhalten werden. Hierzu wurden beispielsweise 620 mg (10.01 mmol) Na₂O (gekörnt, Alpha Aesar, 97 %), 229 mg (9.94 mmol) elementares Natrium (Merck, 99 %), 509 mg (9.99 mmol) Vanadium-Pulver und 964 mg (30.05 mmol) elementarer Schwefel über 90 h bei 600 °C zur Reaktion gebracht und mit 15 °C/h wieder abgekühlt. Na₃[VS₂O₂] entsteht hierbei in Form gut ausgebildeter quaderförmiger, orangeroter Kristalle.

Kristallstrukturbestimmungen

Die intensiv farbigen feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden zur Strukturbestimmung unter getrocknetem Paraffinöl in Glaskapillaren mit einem Durchmesser ≤ 0.1 mm eingeschlossen und auf Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern vermessen.

Die Beugungsbilder der neuen α -Modifikation von Na₃[VS₃O] zeigten ein primitives orthorhombisches Gitter, mit Gitterkonstanten ähnlich denen der β -Form, in der jedoch ein orthorhombisch *C*-zentriertes Gitter mit signifikant abweichenden Parametern vorliegt. Die Auslöschungsbedingungen (Reflexe 0kl nur vorhanden für k + l = 2n und Reflexe hk0 nur vorhanden für h = 2n) schränkten die möglichen Raumgruppen der α -Form auf die zentrosymmetrische Gruppe *Pnma* und die azentri-

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter $[pm^2]$ in der Kristallstruktur von Na₃[VS₂O₂] (alle Atome auf der Wyckoff-Lage 8*c*).

Atom	x	у	z	U _{äquiv.}
V(1)	0.05812(4)	0.16718(7)	0.38812(2)	142(2)
S(1)	0.37610(5)	0.27104(12)	0.10238(4)	194(2)
S(2)	0.12876(6)	0.29781(12)	0.28203(4)	212(2)
O(1)	0.13743(16)	0.2597(3)	0.46179(11)	210(4)
O(2)	0.43785(16)	0.3854(3)	0.38413(10)	188(4)
Na(1)	0.37741(9)	0.28911(19)	0.26148(6)	235(3)
Na(2)	0.33032(10)	0.1432(2)	0.45214(6)	265(3)
Na(3)	0.12869(9)	0.2608(2)	0.10140(7)	253(3)

sche Raumgruppe *Pna2*¹ ein. Die Lösung der Struktur gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe mittels direkter Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [19]). Sie lieferte bereits die Positionen aller Atome, die per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [20]) anisotrop in wenigen Zyklen auf einen *R*1-Wert von 0.0494 verfeinert werden konnten. In den Tabellen 1 und 2 und sind weitere Angaben zur Strukturbestimmung und die verfeinerten Koordinaten zusammengestellt (s.a. [21]). Diese Tabellen enthalten auch die kristallographischen Daten der β -Modifikation von Na₃[VS₃O], die in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten sind [16]. Sie wurden hier mit aufgenommen, da diese zur α -Form vergleichbaren Raumtemperaturdaten Basis der Pulververfeinerungen und der Strukturvergleiche (s. u.) sind.

Die orangeroten quaderförmigen Kristalle von Na₃[VS₂O₂] bilden ebenfalls ein orthorhombisch primitives Gitter mit etwa dem doppelten Volumen der beiden Modifikationen von Na₃[VS₃O]. Die vorhandenen Auslöschungen (Reflexe 0kl nur vorhanden für k = 2n, Reflexe h0l nur vorhanden für l = 2n und Reflexe hk0 nur vorhanden für h = 2n) bestimmen die Raumgruppe eindeutig zu *Pbca*. Wie oben beschrieben gelang auch hier die Strukturbestimmung mit direkten Methoden, die Verfeinerung konvergierte bei anisotroper Behandlung aller Atomlagen bei R1 = 0.0312. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt (s. a. [21]).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Vermessung der FT-Raman-Spektren erfolgte an Einkristallen von α -Na₃[VS₃O] und Na₃[VS₂O₂] (s. Abb. 4) auf einem Raman-Mikroskop mit Hilfe des FT-Raman-Moduls FRA106 (Fa. Bruker) mit der 1064 nm-Linie eines Nd-YAG-Lasers (Fa. Adlas) als Primärlichtquelle bei einer Leistung von 300 mW. Die Raman-Banden wurden durch Vergleich mit den Daten der reinen Oxo- [22] bzw. Thiovanadate [23] und der gemischten Thiooxomolybdate und -wolframate [9– 11] zugeordnet und die entsprechenden Frequenzen unter Verwendung eines MVFF-Kraftfelds (Modified Valency Force Field, s. [12, 24]) mit dem Programm VIBRATZ [25] angepaßt (s. Tab. 7 und 8). Für [VS₂O₂]^{3–} und [VS₃O]^{3–} wur-

Differenzthermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Bestimmung der Phasenumwandlung wurden 98.4 mg der α -Form von Na₃[VS₃O] in eine DTA-Quarzampulle eingeschmolzen. Mit einer Heizrate von 5 °C/min wurde gegen Korund als Standard in einem Thermoanalyser STA429 der Fa. Netzsch bis zu einer Maximaltemperatur von 800 °C aufgeheizt und anschließend mit der gleichen Rate wieder abgekühlt.

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur strukturellen Untersuchung der Phasenumwandlung von Na₃[VS₃O] wurden temperaturabhängig Röntgenpulverdiffraktogramme auf einem mit einem Graphitrohrofen ausgerüsteten Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD (Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) aufgenommen. Hierzu wurden die in Quarzmarkröhrchen ($\otimes 0.5$ mm) eingeschlossenen pulverförmigen Proben der α -Form von Na₃[VS₃O] schrittweise mit 10 °C/min aufgeheizt und jeweils mit einer Gesamtmeßzeit von ca. 5 h ein Pulverdiffraktogramm im 2 θ -Bereich zwischen 4 und 40° aufgenommen. Hierbei wurde bis zu einer Temperatur von 500 °C in Schritten von 100 °C, anschließend in 5 °C-Schritten bis 550 °C, d.h. über den Phasenumwandlungspunkt, weiter aufgeheizt. Die so erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode (Programm GSAS/EXPGUI [26, 27]) verfeinert, wobei unterhalb von 520° das Modell der α -Phase, bei 540° das Modell der β -Phase angepaßt wurde.

Bandstrukturrechnungen

zentrosymmetrische Modifikation Für die von Na₃[VS₃O], für Na₃[VS₂O₂] und für Na₃[VS₄] [17] wurden Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Zustandsdichten mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) unter Verwendung der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Engel und Vosko [28] mit dem Programm Wien2k [29] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radien R_{mt} wurden für die Na-, V- und S-Atome 1.6 au (84.6 pm), für die O-Atome 1.5 au (79.4 pm) gewählt. Als Konvergenzkriterium für die Selbstkonsistenz diente eine 'Charge Distance' von 0.00001, weitere Parameter wie Abschneide-Energien $R_{\rm mt}K_{\rm max}$ und die Zahl der verwendeten k-Punkte sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen und partiellen Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode.

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der beiden Modifikationen von Na₃[VS₃O].

Atome		Abs	tand	Hfk.	CN
		α	β		
V(1)	- O(1) - S(2) - S(1)	166.3(3) 215.4(1) 218.9(2)	166.4(3) 217.2(1) 219.9(2)	$2 \times$	
	- Na(2) - Na(1) - Na(1)	325.9(3) 326.7(2) 357.6(2)	328.0(3) 326.0(2) 358.6(2)	$2 \times 2 \times$	4+5
S(1)	- V(1) - Na(2) - Na(1) - Na(2) - Na(2)	218.9(2) 281.2(3) 283.6(2) 285.9(3) 303.6(3)	219.9(2) 282.9(2) 284.4(2) 284.2(2) 306.3(2)	2×	6
S(2)	- V(1) - Na(1) - Na(1) - Na(2) - Na(1) - Na(1)	215.4(1) 282.1(2) 289.6(2) 299.6(2) 308.3(3) 321.2(3)	217.2(1) 285.7(2) 292.2(2) 302.0(2) 305.8(2) 322.2(2)		6
O(1)	- V(1) - Na(1) - Na(2)	166.3(3) 230.9(3) 232.9(4)	166.4(3) 232.2(2) 233.8(5)	$2 \times$	4
Na(1)	- O(1) - S(2) - S(1) - S(2) - S(2) - S(2)	230.9(3) 282.1(2) 283.6(2) 289.6(3) 308.3(3) 321.2(3)	232.2(2) 285.7(2) 284.4(2) 292.2(2) 305.8(2) 322.2(2)		6
Na(2)	- O(1) - S(1) - S(1) - S(2) - S(1)	232.9(4) 281.2(3) 285.9(3) 299.6(2) 303.6(3)	233.8(5) 282.9(2) 284.2(2) 302.0(2) 306.3(2)	2×	6

Ergebnisse und Diskussion

Struktur der Orthovanadat-Anionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ (x = 2,3)

Obwohl die Orthoanionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ in Lösung spektroskopisch gut untersucht sind, waren bislang außer den Strukturen von β -Na₃[VS₃O] und Ba₆V₄S₁₁O₅ [14] keine kristallographischen Daten von Salzen dieser gemischten Anionen bekannt.

x = 3: Die Trithiovanadat-Ionen in α- und β-Na₃[VS₃O] unterscheiden sich kaum voneinander (s. Tab. 4). In beiden Modifikationen weisen sie $m(C_s)$ Symmetrie auf, die Molekülstruktur weicht jedoch nur wenig von idealer C_{3v} -Symmetrie ab. Der V-O-Abstand d_{V-O} beträgt 166.3 pm und ist damit deutlich kürzer als in [VO₄]³⁻ (z. B. 171.6 pm im Trihydrat Na₃[VO₄] · 3H₂O [30]) und mit dem Wert im [VS₃O]³⁻-Ion in Ba₆V₄S₁₁O₅ [14] von 168.2 pm

S. Schnabel - C. Röhr · Gemischte Thio/Oxo-Orthovanadate

At	ome	Abstand	CN	At	ome	Abstand	CN	At	ome	Abstand	CN
V(1)	- O(2)	167.2(2)		S(1)	- V(1)	221.05(9)		S(2)	- V(1)	218.8(1)	
	- O(1)	168.7(2)			- Na(2)	275.44(14)			- Na(1)	291.4(1)	
	- S(2)	218.79(9)			- Na(1)	281.28(14)			- Na(1)	293.5(1)	
	- S(1)	221.05(9)			- Na(3)	287.74(14)			- Na(1)	302.2(1)	
	- Na(3)	324.86(13)			- Na(3)	290.3(2)			- Na(1)	303.8(1)	
	- Na(1)	325.40(13)			- Na(3)	302.5(2)	6		- Na(3)	319.8(2)	6
	- Na(2)	330.50(14)									
	- Na(2)	336.39(14)									
	- Na(1)	345.28(13)									
	- Na(2)	355.05(14)	4+6								
O(1)	- V(1) - Na(2) - Na(2) - Na(3)	168.7(1) 231.0(2) 235.3(2) 247.1(2)	4	O(2)	- V(1) - Na(2) - Na(1) - Na(3)	167.2(2) 225.1(2) 234.8(2) 235.3(2)	4				
Na(1)	- O(2) - S(1) - S(2) - S(2) - S(2)	234.8(2) 281.3(1) 291.4(1) 293.5(1) 302.2(1)		Na(2)	- O(2) - O(1) - O(1) - S(1)	225.1(2) 231.0(2) 235.3(2) 275.4(1)	4	Na(3)	- O(2) - O(1) - S(1) - S(1) - S(1)	235.3(2) 247.1(2) 287.7(1) 290.3(2) 302.5(2)	
	- S(2)	303.8(1)	6						- S(2)	319.9(2)	6

vergleichbar. Der Mittelwert der V-S-Abstände ist mit $\bar{d}_{V-S} = 217.3 \text{ pm} (d_{V-S} = 215.4 - 219.9 \text{ pm},$ Tab. 4) nur wenig größer als in Na₃[VS₄] ($\bar{d}_{V-S} =$ 215.3 pm [17]) und auch gut vergleichbar mit den Werten von 214.0 bis 216.9 pm im [VS₃O]³⁻-Ion der Ba-Verbindung. Auch die Abweichungen der Winkel am V-Atom vom idealen Tetraederwinkel sind in beiden Verbindungen identisch: die Winkel \angle_{O-V-S} sind mit *ca.* 107° etwas kleiner, die zwischen den S-Liganden mit 110 bis 115° etwas größer.

x = 2: Das Dithiovanadat-Ion in Na₃[VS₂O₂] weist keine kristallographische Eigensymmetrie auf, die Abweichungen von der idealen $2mm/C_{2v}$ -Symmetrie sind jedoch ebenfalls gering. Die Abstände d_{V-O} von 167.2 bzw. 168.7 pm (Tab. 5) sind etwas länger als im Trithiovanadat, aber vergleichbar mit den Werten d_{V-O} von 169.3 bzw. 172.2 pm im [VS₂O₂]³⁻-Ion von Ba₆V₄S₁₁O₅ [14]. Die V-S-Abstände in Na₃[VS₂O₂] betragen 218.8 bzw. 221.1 pm, die Vergleichswerte für die Ba-Verbindung sind hier 215.5 bzw. 217.5 pm. Diese Distanzen sind damit nur wenig länger als die V-S-Bindungslängen im Tetrathiovanadat(V) von z. B. 215.3 (\bar{d}_{V-S} in Na₃[VS₄] [17]). Alle Winkel am V-Atom liegen mit Werten zwischen 107.9 und 112.0° nahe am idealen Tetraederwinkel.

Insgesamt nehmen ausgehend von $[VO_4]^{3-}$ in gemischten Thiooxovanadaten $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ mit steigendem S-Gehalt *x* die V-O-Abstände leicht ab. Diese Tendenz, die auch anhand der aus Schwingungsspektren ermittelten Kraftkonstanten deutlich wird,

Tab. 6. Ergebnisse der nach der Rietveld-Methode verfeinerten Gitterkonstanten von α - (< 500 °C) bzw. β -Na₃[VS₃O] (540 °C) im Vergleich mit den Werten aus Einkristalluntersuchungen (EK; oben: α -Form, unten: β -Form).

Temperatur	Gitt	erkonstanten	[pm]	Volumen
[°C]	а	b	С	[10 ⁶ pm ³]
RT (EK)	589.5(3)	962.8(5)	1186.6(6)	673.4(6)
100	592.7(1)	962.4(2)	1189.5(3)	678.5(2)
200	594.5(2)	964.4(3)	1191.9(5)	683.4(4)
300	597.5(2)	968.1(3)	1196.2(4)	691.9(4)
400	600.5(2)	971.9(3)	1200.4(4)	700.6(4)
500	603.1(1)	974.3(2)	1203.2(3)	707.0(3)
	С	а	b	
540	602.7(1)	980.1(2)	1206.9(3)	712.9(2)
RT (EK)	590.5(2)	968.4(4)	1194.6(4)	683.1(4)
-120 (EK) [15]	588.5(1)	966.7(1)	1191.2(1)	677.7(1)

ist mit dem relativ mit *x* steigenden V(d)-O(p)-Doppelbindungsanteil der V-O-Bindung erklärbar. Ausgehend von $[VS_4]^{3-}$ steigen andererseits mit dem Sauerstoff-Gehalt die Bindungslängen d_{V-S}. Dies gilt sowohl für die hier untersuchten Na-Verbindungen (215.3 pm (x = 4) < 216.6/218.1 pm (x = 3) < 219.9 pm (x = 2)) als auch für die Anionen in Ba₆[VS₄][VS₃O][VS₂O₂]₂ (213.1 pm (x = 4) < 215.9 pm (x = 3) < 216.5 pm (x = 2)). Diese Änderungen wurden mit einem (relativ zu [VS₄]³⁻) mit dem O-Gehalt zunehmendem Abzug von π -Elektronen aus der V-S-Bindung begründet [12] und werden in den Bandstrukturrechnungen (s.u.) aus Lage und Anteil der partiellen V-Zustandsdichten unter E_F deutlich.

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung

 $Na_3[VS_2O_2].$



Abb 1. Ortep-Darstellung [36] der Anionen in α -Na₃[VS₃O] (a) und Na₃[VS₂O₂] (b) mit weiterer Koordination der Chalkogen-Liganden durch Na-Kationen (Ellipsoide: 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die weitere Koordination der O- und S-Liganden durch Na⁺ ist in den Titelverbindungen einheitlich: Die O-Atome sind stets insgesamt tetraedrisch von einem V- und drei Na-Atomen, die S-Atome insgesamt oktaedrisch von einem V- und fünf Na-Atomen koordiniert (s. Abb. 1). Die Abstände Na-O bzw. Na-S liegen dabei mit 231 bis 247 pm bzw. 275 bis 320 pm im Bereich der Summe der Ionenradien nach Shannon von 239 bzw. 286 pm [31].

Dynamik der Orthovanadat-Anionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ (x = 2,3)

Die neun internen Moden idealer Tetraederanionen MX_4 ergeben gemäß $A_1 + E + 2F_2$ vier sämtlich Raman-aktive Normalschwingungen. Die symmetrische (δ_s , F_2) und die antisymmetrische (δ_{as}) Biegeschwingung sind häufig nicht aufgelöst und liegen im Fall des Oxovanadates(V) bei 339 cm⁻¹, im Fall des Thiovanadates bei 178 cm⁻¹ (Werte in wässriger Lösung, weitere Daten s. Tab. 7). Die symmetrische (v_s , A_1) und die antisymmetrische (v_{as} , F_2) Valenzschwingung V-X liegen bei 827 und 780 (X = O) bzw. 375 und 460 cm⁻¹ (X = S), d.h. im Fall von Vanadaten(V) bildet im Oxo-Ion die totalsymmetrische Koordinate die höchstfrequente Mode, beim Thio-Ion ist es die antisymmetrische F_2 -Valenzschwingung [12, 23].

Bei Symmetrieerniedrigung nach C_{3v} (z. B. in $[VSO_3]^{3-}$ bzw. $[VS_3O]^{3-}$) gehören die neun Moden zu sechs Normalschwingungen mit den irreduziblen Darstellungen $3A_1 + 3E$, bei C_{2v} -Symmetrie (z.B. in $[VS_2O_2]^{3-}$) sind alle Moden nicht entartet $(4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2)$. Die Zuordnung der einzel-

nen Schwingungen sowie Vergleichswerte von Thiooxomolybdaten und -wolframaten [9-11] sind in Tab. 7 zusammengestellt. In den Raman-Spektren gemischter Thiooxo-Metallate sind danach unmittelbar verschiedene Bandengruppen erkennbar, wobei jeweils die symmetrischen Moden (in Abb. 4 durch * gekennzeichnet) die intensitätsstärksten Banden bilden: Im Bereich von 780 bis 860 cm⁻¹ liegen die (symmetrischen und antisymmetrischen) Valenzschwingungen V-O (Kraftkonstanten $f_d(VO) = 4.5 -$ 5.4 mdyn/Å), bei Wellenzahlen von 375 bis 500 cm $^{-1}$ $(f_d(VS) = 2.30 - 2.45 \text{ mdyn/Å})$ die analogen V-S-Schwingungen. Die O-V-O-Biegeschwingungen δ_{VO_2} $(f_{\alpha}(VO_2) = 0.27 - 0.36 \text{ mdyn/Å})$ liegen bei *ca*. 300 cm⁻¹, die entsprechenden O-V-S- und S-V-S-Moden ($f_{\alpha}(VOS/VS_2) < 0.3 \text{ mdyn/Å}$) unterhalb von 200 Wellenzahlen. Im Bereich der Biegeschwingungen sind nur die totalsymmetrischen Moden (175 cm⁻¹ für $[VS_3O]^{3-}$ bzw. 147 cm⁻¹ für $[VS_2O_2]^{3-}$) zuverlässig zuzuordnen.

Zur Anpassung der beobachteten Frequenzen wurden – wie in der umfangreichen Literatur zu gemischten Thiooxomolybdaten und -wolframaten [9– 11] – MVFF-Kraftkonstanten für Streckschwingungen (f_d(VX)), für deren Kopplungen (f_d(VX/VX)) und für Winkeldeformationen (f_α(VX₂)) verwendet (s. Tab. 8). Die erhaltenen Werte für die Kraftkonstanten lassen, ebenso wie die Verschiebungen der intensitätsstärksten symmetrischen Raman-Moden und die V-X-Bindungslängen, generelle Tendenzen in der Reihe [VS_xO_{4-x}]³⁻ erkennen: In Übereinstimmung mit einem mit dem S-Gehalt *x* zunehmenden Doppelbindungsanteil der V-O-Bindung nimmt in den Anionen

	Mode	Molybdate(VI)	Wolframate(VI)	Vanadat	te(V)	
$[MO_4]$		[MoO ₄] ²⁻	$[WO_4]^{2-}$	[VO ₄]	3-	
T _d		in Lsg. [39]	in Lsg. [24]	in Lsg. [24]	calc.	
	$v_1(A_1)$	897	931	827	827	$v_{\rm s}(MO)$
	$v_3(F_2)$	837	838	780	780	$v_{\rm as}(MO)$
	$v_2(E)$	317	325	337	338	$\delta_{\rm s}(MO_2)$
	$v_4(F_2)$	317	325	341	342	$\delta_{\rm as}(MO_2)$
[MSO ₃]		[MoSO ₃] ²⁻	$[WSO_3]^{2-}$	-		
C_{3v}		Na ⁺ -Salz [9]	K ⁺ -Salz [9]			
	$v_2(A_1)$	905	920			$v_{\rm s}({\rm MO})$
	$v_4(E)$	838	860			$v_{as}(MO)$
	$v_1(A_1)$	475	450			v(MS)
	$v_3(A_1)$	320	320			$\delta_{s}(MO_{3})$
	$v_5(E)$	320	320			$\delta_{as}(MO_3)$
	$v_6(E)$	235	250?			$ ho_{ m r}$
$[MS_2O_2]$		$[MoS_2O_2]^{2-}$	$[WS_2O_2]^{2-}$	Na ₃ [VS ₂ O ₂] (d. A.)	
C_{2v}		in Lsg. [12]	in Lsg. [12]	obs.	calc.	
	$v_1(A_1)$	867	886	854 vs	855	$v_{\rm s}({\rm MO}_2)$
	$v_6(B_1)$	842	848	(854)	853	$v_{as}(MO_2)$
	$v_2(A_1)$	451	454	452 vs	454	$v_{\rm s}({\rm MS}_2)$
	$v_8(B_2)$	471	442	472 m/496 w	476	$v_{as}(MS_2)$
	$v_3(A_1)$	310	310	280 m	278	$\delta(MO_2)$
	$v_7(B_1)$	248	235	203 w	203	ρ
	$v_9(B_2)$	270	280	176 m	178	$\omega(MS_2)$
	$v_4(A_1)$	200	196	147 s	145	$\delta(MS_2)$
	$v_5(A_2)$	270	280	176 m	177	τ
$[MS_3O]$		[MoS ₃ O] ²⁻	$[WS_3O]^{2-}$	Na ₃ [VS ₃ O] (d. A.)	
C_{3v}		in Lsg. [12]	in Lsg. [12]	obs.	calc.	
	$v_1(A_1)$	862	878	861 vs	860	v(MO)
	$v_2(A_1)$	461	474	427 vs/459 vw	427	$v_{\rm s}({\rm MS})$
	$v_4(E)$	470	451	482 vw/504 vw	480	$v_{as}(MS)$
	$v_3(A_1)$	183	182	175 vs	178	$\delta_{s}(MS_{3})$
	$v_5(E)$	183	182	162 sh	158	$\delta_{as}(MS_3)$
	$v_6(E)$	263	264	223 vw	220	$ ho_{ m r}$
$[MS_4]$		$[MoS_4]^{2-}$	$[WS_4]^{2-}$	[VS ₄]	3-	
T _d		in Lsg. [12]	in Lsg. [12]	in Lsg. [23]	calc. (d. A.)	
	$v_1(A_1)$	458	479	375	375	$v_{\rm s}({\rm MS})$
	$v_3(F_2)$	472	455	460	460	$v_{as}(MS)$
	$v_2(E)$	184	182	178	174	$\delta_{s}(MS_{2})$
	$v_4(F_2)$	184	182	178	187	$\delta_{as}(MS_2)$

Tab. 7. Zuordnung der Raman-Banden von Na₃[VS₃O] und Na₃[VS₂O₂] zu Vergleichsdaten von Molybdaten(VI) und Wolframaten(VI) (Intensitäten für die Raman-Spektren der Vanadate, s. Abb. 4: vs: sehr stark; s: stark; m: mittelstark; w: schwach; vw: sehr schwach; sh: Schulter; Kraftkonstanten der berechneten Frequenzen s. Tab. 8).

Tab.	8. Gemittelte Ab	stä	inde d _{V-S/}	V-C) [pm]	und	berech-
nete	Kraftkonstanten	f	[mdyn/Å]	in	Orthov	anad	aten(V)
$[VS_{\lambda}]$	$[O_{4-x}]^{3-}$.						

	$[VO_4]^{3-}$ [24]	$[VS_2O_2]^{3-}$	[VS ₃ O] ³⁻	$[VS_4]^{3-}$
d _{VO}	171.6	168.0	166.3	-
f _d (VO)	4.53	5.28	5.30	-
f _{dd} (VO/VO)	0.64	0.49	_	-
$f_{\alpha}(VO_2)$	0.36	0.27	_	-
d _{VS}	-	220.0	217.3	215.3
f _d (VS)	_	2.45	2.34	2.30
f _{dd} (VS/VS)	_	0.27	0.08	0.26
$f_{\alpha}(VS_2)$	-	0.12	0.16	0.115
$f_{\alpha}(VOS)$	-	0.13	0.17	_
f _{dd} (VO/VS)	_	0.31	0.13	-

$[VS_xO_{4-x}]^{3-}$	die Welle	nzahl dei	r (symm	etrischen)	Va-
lenzschwingu	ngen V-O	von 82'	$7 {\rm cm}^{-1}$	im Tetra	oxo-

über 854 cm⁻¹ im Dioxodithio- bis zu 861 cm⁻¹ im Monooxotrithiovanadat zu. Die Valenzkraftkonstanten f_d(VO) steigen entsprechend von 4.53 über 5.28 auf 5.30 mdyn/Å. Durch die Variationen der Kopplungskraftkonstanten f_{dd} mit dem S-Gehalt liegt das Verhältnis der symmetrischen zur antisymmetrischen V-O-Valenzschwingung in Na₃[VS₂O₂] offensichtlich so, daß die beiden zu erwartenden Banden nicht aufgelöst werden können. Die Aufspaltung des Signals der V-O-Streckmode in Na₃[VS₃O] von einigen Wellenzahlen läßt sich nur mit dem Einfluß der Packung im Kristall (ideale Punktsymmetrie des Anions: 2mm; Lagesymmetrie im Kristall: m; Faktorgruppe: $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$) erklären. Die Bandenverschiebung und der Gang in den V-O-Valenzkraftkonstanten entspricht



Abb. 2. Vergleich der Kristallstrukturen von α - (b) und β -Na₃[VS₃O] (a) und von Na₃[VS₂O₂] (c) (Polyeder: [VS_xO_{4-x}]-Tetraeder; kleine schwarze Kugeln: O; große graue Kugeln: S; kleine hellgraue Kugeln: Na; [37]).

damit den Verhältnissen in den Thiooxomolybdaten (s. Tab. 7 sowie [9-11]) und ist konsistent mit dem Verlauf der Abstände d_{V-O}. Auch die chemischen Verschiebungen in ⁵¹V-NMR-Spektren und die mit steigendem S-Gehalt geringere Protonierungsneigung am Sauerstoff stützen diese Interpretation [13]. Im Bereich der V-S-Valenzschwingungen (400-500 cm⁻¹) liegen sowohl im Tetrathiovanadat als auch in den gemischten Anionen die im Ramaneffekt schwachen antisymmetrischen V-S-Valenzschwingungen bei höheren Frequenzen als die symmetrischen Moden. Die oben beschriebenen Gänge der Abstände d_{V-S} deuten darauf hin, daß mit steigendem O-Gehalt der π -Anteil an den V-S-Bindungen abnimmt. Diese Bindungslängenänderungen werden in den ermittelten V-S-Kraftkonstanten, die keine einheitlichen Tendenzen erkennen lassen, allerdings nicht deutlich. Inwieweit dies auf den Einfluß der Umgebung des Anions (bereits für [VS₄]³⁻ weichen die Bandenlagen in Lösung und im Festkörper extrem voneinander ab) oder auf Fehler bei der Zuordnung der sehr niederenergetischen Moden zurückzuführen ist, läßt sich nur durch Aufnahme weiterer Festkörperspektren sowie durch ergänzende Infrarot- und Raman-Polarisations-Messungen klären.

Beschreibung der Kristallstrukturen von $Na_3[VS_xO_{4-x}]$ (x = 2,3)

Die drei Gesamtstrukturen der beiden Verbindungen Na₃[VS₃O] und Na₃[VS₂O₂] sind. wie die Abb. 2 zeigt, eng miteinander verwandt. Obwohl auch die metrischen Bezüge zwischen den drei Strukturtypen auffällig sind \approx $c_{\beta-\mathrm{Na}_3[\mathrm{VS}_3\mathrm{O}]} \approx b_{\mathrm{Na}_3[\mathrm{VS}_2\mathrm{O}_2]},$ $(a_{\alpha-Na_3[VS_3O]})$ $b_{\alpha-Na_3[VS_3O]} \approx a_{\beta-Na_3[VS_3O]} \approx (c/2)_{Na_3[VS_2O_2]}$ und $c_{\alpha-Na_{3}[VS_{3}O]} \approx b_{\beta-Na_{3}[VS_{3}O]} \approx a_{Na_{3}[VS_{2}O_{2}]}$, besteht kein direktes Gruppe-Untergruppe-Verhältnis zwischen ihnen. Vielmehr lassen sich die drei Strukturtypen durch unterschiedliche Stapelung gleicher Schichten aus annähernd hexagonal dicht gepackten VX₄-Tetraedern beschreiben (s. Abb. 2a). Die pseudodreizähligen Achsen der Tetraeder einer Schicht sind identisch ausgerichtet, so daß für die Schichten eine Polarität resultiert. Die Schichten verlaufen in β -Na₃[VS₃O] in der *b*-*c*-, in der α -Form in der *a*-*c*- und in Na₃[VS₂O₂] in der *a-b*-Ebene und sind jeweils in der dritten, dazu senkrechten Richtung unterschiedlich gestapelt. Sie werden durch die in Abb. 2 eingezeichneten Symmetrieelemente zwischen den Schichten ineinander überführt: Inversionszentren bewirken die



Abb. 3. Phasenumwandlung von Na₃[VS₃O]: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten sowie des Volumens der Elementarzelle nach Röntgenpulveruntersuchungen mit Verfeinerungen der Strukturen nach der Rietveld-Methode (offene Symbole: α -, geschlossene Symbole: β -Form; die Bezeichnungen der Gitterkonstanten beziehen sich auf die orthorhombisch primitive Zelle von α -Na₃[VS₃O]).

Umkehr der Polarität der Schichten und annähernd identische Stapelung (A1 \mapsto A2; d.h. Tetraederzentren annähernd auf Deckung), 21-Schraubenachsen führen zu Schichten gleicher Polarität und eine Stapelung der hexagonal dicht gepackten Anionen über den Kanten der Dreiecksmaschen, vergleichbar dem α -Uran-Typ $(A \mapsto D)$. In der Hochtemperaturform β -Na₃[VS₃O], die von Neuhauser, Harringer und Klepp [15] sowie Huang und Ibers [16] bereits kurz beschrieben wurde, liegt die Stapelfolge | : A1-D1 : | vor, die Schichten werden durch 21-Schraubenachsen ineinander überführt und die Verbindung kristallisiert isotyp zum entsprechenden Selenovanadat [16] in der azentrischen Raumgruppe $Cmc2_1$ (s. Abb. 2a). Die α -Form kristallisiert dagegen - ebenfalls in einem eigenen neuen Strukturtyp – in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma. Entsprechend werden hier die Schichten

durch Inversionszentren ineinander überführt, die Stapelfolge kann mit : |A1-A2| : beschrieben werden (s. Abb. 2b). Die Phasenumwandlung zwischen der α und der β -Form ist damit mit der Kippung der pseudodreizähligen Achse aller Tetraeder jeder zweiten Schicht um 180° verbunden und kann somit nur nach der 2. Ordnung verlaufen (s.u.). Die ebenfalls in einem neuen Strukturtyp kristallisierende Dithioverbindung Na₃[VS₂O₂] (s. Abb. 2c) zeigt doppeltes Volumen, doppelte Achslänge in der Stapelrichtung und gemäß : |A1-D1-D2-A2| : die gemischte Stapelfolge der beiden Modifikationen der Trithio-Phasen.

Phasenumwandlung von Na₃[VS₃O]

Na₃[VS₃O] ist dimorph. Die Phasenumwandlung zweiter Ordnung von der α - in die β -Form erfolgt nach den thermoanalytischen Untersuchungen bei 536 °C. Sie wurde mittels temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie auch strukturell untersucht. Da die Umwandlung von einer P- zu einer C-Zelle mit vergleichbaren Gitterkonstanten führt, macht sie sich in den Pulverdiffraktogrammen am Verschwinden der nur im P-Gitter vorhandener Reflexe wie z. B. (101) bei $2\theta = 7.6^{\circ}$ oder (121) bei $2\theta = 11.3^{\circ}$ bemerkbar. In Übereinstimmung mit den oben beschriebenen strukturellen Änderungen zeigt das Pulverdiffraktogramm am Umwandlungspunkt zwar das Reflexmuster der beiden orthorhombischen Gitter, die Reflexintensitäten weichen jedoch sehr stark sowohl von denen der α - als auch von denen der β -Form ab. Der Verlauf der mit der Rietveld-Methode verfeinerten Gitterparameter mit der Temperatur (Tab. 6 sowie Abb. 3) zeigt die weitgehend isotrope Ausdehnung der α -Form bis zum Umwandlungspunkt. Die Phasentransformation geht dann mit einer deutlichen Vergrößerung besonders der Länge der b-Achse (entsprechend in der β -Form der *a*-Achse) einher, die senkrecht zu den polaren Schichten der [VS₃O]³⁻-Tetraeder verläuft. Das Volumen der unterhalb des Umwandlungspunktes metastabilen β -Form (geschlossene Symbole in Abb. 3) ist erwartungsgemäß jeweils größer als das Volumen der thermodynamisch stabilen α -Modifikation.

Elektronische Strukturen

Die UV/vis-Absorptionsspektren der Orthovanadat(V)-Ionen sind in den 1970er Jahren vor allem von Müller und Diemann aufgenommen und bzgl. der Zuordnung der Banden interpretiert wor-



Abb. 4. Raman-Spektren von Na₃[VS₃O] (oben, dünne Kurve, C_{3v} -Symmetrie, drei durch * gekennzeichnete A-Moden) und Na₃[VS₂O₂] (unten, dicke Kurve, C_{2v} -Symmetrie, vier A-Moden).

den [5, 6, 8, 32]. Danach verschiebt sich die Lage der v_1 -Absorptionsbande (Metall–Reduktionsbande Ligand(p) $\longrightarrow V^*(d)$; e bei T_d -Symmetrie) ausgehend von $[VO_4]^{3-}$, wo der entsprechende Übergang mit 4.58 eV (36900 cm⁻¹) im UV liegt, in den sichtbaren Bereich [4–6]: Im wenig stabilen gelben Monothio-Ion $[VSO_3]^{3-}$ liegt die Bande bei 2.80 eV (22 600 cm⁻¹). Sie verschiebt sich mit 2.70 eV (21 800 cm⁻¹, orange) im Dithio-, über 2.38 eV (19 200 cm⁻¹, tiefrot) im Trithio- bis zu 2.31 eV (18 600 cm⁻¹, violett) im Tetrathio-Anion, bei dem Bandenlage und Farbeindruck dem des Permanganat-Ions entsprechen.

Zur theoretischen Untersuchung dieser interessanten optischen Eigenschaften wurden für Na₃[VS₄], α -Na₃[VS₃O] und Na₃[VS₂O₂] FP-LAPW-Bandstrukturrechnungen durchgeführt. Diese sind nicht nur für die Zuordnung der Banden der UV/vis-Spektren und für das Verständnis der chemischen Bindung in diesen Orthoanionen mit hochgeladenen d⁰-Ionen von Bedeutung [33]; insbesondere ist auch der Einfluß der Gegenionen und damit der Packung der Anionen im Kristall auf die Bandlücke und damit die Farbigkeit der Salze interessant. Als Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 5 für die drei Verbindungen jeweils die totalen (TDOS, oben) und die partiellen V-, O- und S-Zustandsdichten (PDOS, unten) dargestellt. Im Bereich von -4 eV bis zur Fermikante (0 eV, E_F) liegen O(p)- und S(p)-Zustände sowie erhebliche V(d)-PDOS-Anteile, so daß die Bindung im Anion



Abb. 5. Berechnete totale (oben, TDOS) und partielle (unten) V-, S- und O-Zustandsdichten (PDOS) in $Na_3[VS_4]$ (oben), α -Na_3[VS_3O] (Mitte) und $Na_3[VS_2O_2]$ (unten, V-PDOS grau unterlegt).

aus σ - und π -Wechselwirkungen dieser Orbitale resultiert. Ein Vergleich der TDOS der drei Vanadate zeigt, daß erwartungsgemäß die Band-Dispersionen mit dem S-Gehalt zunehmen, die unbesetzten V*(d)-Zustände absinken und die Bandlücken (ΔE) von 2.50 eV in $Na_3[VS_2O_2]$ über 1.93 eV auf 1.67 eV in $Na_3[VS_4]$ fallen. In Übereinstimmung hiermit verringern sich – wie oben beschrieben – die optischen Übergänge (v_1) der Anionen $[VS_xO_{4-x}]^{3-}$ in Lösung. Der direkte Vergleich von v_1 mit den erhaltenen Bandlücken ΔE zeigt, daß die berechneten Werte um ca. 25 % unterhalb der optischen Bandlagen liegen. Hierzu tragen einerseits die durch den Einbau des Anions in den Kristallverband erhöhten Energiebreiten aller Zustände, andererseits aber auch die DFT-immanente Unterschätzung von ΔE bei.

		$Na_3[VS_4]$	α -Na ₃ [VS ₃ O]	$Na_3[VS_2O_2]$
krist. Daten		[17]	Tab. 1 u. 2	Tab. 1 u. 3
R _{mt}		— Na, V	7, S: 1.6 au (84.6 pm); O: 1.5 au (79	9.4 pm) —
$R_{mt} \cdot K_{max}$		7.0	7.0	6.0
k-Punkte/IBZ		5	16	8
k-Punkte/BZ		20	504	252
Monkhorst-Pack-Grid	1	$2 \times 2 \times 5$	$7 \times 4 \times 3$	$3 \times 7 \times 2$
Bandlücke [eV]		1.67	1.93	2.50
Band-	S(s)	-11.710.7	-11.310.4	-10.810.33 (2)
bereiche	σ -V(d)-O(p)	_	-3.753.43 (1: a ₁)	-3.673.38 (2)
[eV]	π -V(d)-O(p)	_	-3.433.02 (2: e)	-3.182.43 (3)
	σ -V(d)-S(p)	-3.0 (4: $a_1 + t_2$)	$-2.73(3: a_1, e)$	-2.20(2)
	π -V(d)-S(p)	$\dots - 1.04 (5: e, t_2)$	$\dots - 0.85 (3: a_1, e)$	1.07 (2)
	O(p)	_	_	-1.91.7(1)
	S(p)	$-0.91\dots0.0$ (3: t ₁)	$-0.85\ldots 0.0$ (3: a ₂ , e)	-0.890.0(2)
	V*(d)	1.672.29 (2: e)	1.932.57 (2: e)	2.502.96 (2)
	V*(d)	2.563.23 (3: t ₂)	2.853.52, (2: e)	3.313.62 (1)
			3.524.14 (1: a ₁)	3.994.59 (2)
	Na	> 5.27	> 5.34	> 5.30

Tab. 9. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen und Bandenbereiche (in [eV] relativ zu E_F , in Klammern Zahl der Bänder und irreduzible Darstellung bei idealer Anionensymmetrie) von Na₃[VS₄], α -Na₃[VS₃O] und Na₃[VS₂O₂].

In Tab. 9 sind die energetischen Lagen der PDOS zusammengestellt; die Symmetrie-Bezeichnungen beziehen sich hier, obwohl im Kristall jeweils niedrigere Symmetrie vorliegt, auf die ideale Anionengeometrie $(T_{\rm d}, C_{\rm 3v}$ bzw. $C_{\rm 2v})$, die Zahl der Bänder wurde auf eine Formeleinheit normiert. Die energetisch niedrigsten Bänder (ca. -3.8 bis -2.5 eV) sind vom V(d)-O(p)- σ und V(d)-O(p)- π -Typ: In Na₃[VS₃O] liegen entsprechend der V-O-Dreifachbindung ein $\sigma(a_1)$ und zwei π (e) Zustände in diesem Bereich, in Na₃[VS₂O₂] resultieren dagegen aus zwei σ - und drei π -bindenden Wechselwirkungen eine Doppel- und eine Dreifachbindung zwischen V und O. Im energetisch getrennten Bereich bindender V-S-Wechselwirkungen, dessen Unterkante sich mit dem O-Gehalt zu höheren Energien verschiebt, liegen nicht voneinander getrennte TDOS-Bereiche mit σ - (untere Zustände) und π -Typ (obere Bereiche). Für Na₃[VS₄] sind dies vier Bänder (a_1, t_2) mit σ - und fünf (e, t_2) mit π -bindendem V-S-Charakter, so daß drei Doppel- und eine Dreifachbindung V-S resultieren. Für Na₃[VS₃O] liegen in diesem Bereich (-2.73 bis -0.85 eV) drei σ - (a₁, e) und drei π -Zustände (a₁, e), so daß sich – ganz analog wie für [WOTe₃]²⁻ beschrieben [34] – drei V-S-Doppelbindungen ergeben. In Na₃[VS₂O₂] tritt in diesem Energiebereich zusätzlich zu je zwei σ - und π -V-S-Zuständen, die den beiden V-S-Doppelbindungen entsprechen, in Bereichen geringer V-PDOS eine hohe partielle Sauerstoffzustandsdichte auf, die dem nichtbindenden Elektronenpaar eines der beiden O-Atome

zugeordnet werden kann. Den Valenzbandbereich bilden in allen drei Verbindungen S(p)-artige Bänder, zu denen (z.T. schon aus Symmetriegründen) Metall-Orbitale nicht beitragen. Geringe O(p)-TDOS findet sich nur im unteren Bereich des Valenzbandes.

Insgesamt bestätigt die hohe V(d)-PDOS unter E_F die große Bedeutung von V(d)-X(p) π bindenden Wechselwirkungen in Chalkogenovanadaten (s.a. [33–35]). Die ermittelte Erhöhung der V-O-Bindungsordnung mit dem S-Gehalt von 2.5 für $[VS_2O_2]^{3-}$ auf 3 in $[VS_3O]^{3-}$ bestätigt die Trends in den V-O-Abständen und -Kraftkonstanten. Entsprechend kann die mit steigendem S-Gehalt leicht abnehmende V-S-Bindungslänge mit dem erhöhten Anteil der V(d)-S(p)- π -Zustände begründet werden.

Oberhalb E_F folgen in allen Verbindungen die im Tetraeder tiefliegenden d-Orbitale mit e- (Na₃[VS₄] und Na₃[VS₃O]) bzw. a₁- und a₂-Symmetrie (Na₃[VS₂O₂]); die drei anderen V*(d)-Zustände liegen *ca.* 1 eV höher und spalten entsprechend der Anionensymmetrien weiter auf. Erst oberhalb von *ca.* 5.3 eV folgen unbesetzte Na-Zustände. Bei den niedrigstliegenden optischen Übergängen v₁, die für den Farbeindruck der Ionen und ihrer Salze verantwortlich sind, handelt es sich damit um reine S(p)-V*(d)-Metall-Reduktionsbanden.

Während Farbe, optische Übergänge, elektronische Strukturen und auch die Frequenzen der internen Anionen-Moden in den hier vorgestellten Natrium-Salzen gemischter O/S-Orthovanadate insgesamt noch und damit die Farbigkeit von Thiooxovana-

- [1] G. Krüss, K. Ohnmais, Lieb. Ann. 263, 39 (1891).
- [2] G. Krüss, K. Ohnmais, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 2547 (1890).
- [3] J. Locke, Am. Chem. J. 20, 373 (1898).
- [4] A. Vogler, H. Kunkely, Inorg. Chem. 27, 504 (1988).
- [5] A. C. Ranade, A. Müller, E. Diemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 258 (1970).
- [6] A. Müller, E. Diemann, A. C. Ranade, Chem. Phys. Letters 3, 467 (1969).
- [7] P.J. Aymoninio, A.C. Ranade, A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 295 (1969).
- [8] A. Müller, E. Diemann, C. K. Jorgensen, Struct. Bonding 20, 23 (1973).
- [9] M. J. F. Leroy, M. Burgard, A. Müller, Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1183 (1971).
- [10] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 136 (1969).
- [11] A. Müller, G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 71 (1966).
- [12] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [13] A. T. Harrison, O. W. Howarth, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1405 (1986).
- [14] J. B. Litteer, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, Acta Crystallogr. C53, 163 (1997).
- [15] R. Neuhauser, N. A. Harringer, K. O. Klepp, Z. Kristallogr. Suppl. 21, 175 (2004).
- [16] F.Q. Huang, J.A. Ibers, Acta Crystallogr. E60, i6 (2004).
- [17] K. O. Klepp, G. Gabl, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 10, 1143 (1997).
- [18] G. A. Wiegers, R. Van der Meer, H. Van Heiningen, H. J. Kloosterboer, A. J. A. Alberink, Mater. Res. Bull. 9, 1261 (1974).
- [19] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
- [20] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informa-

S. Schnabel - C. Röhr · Gemischte Thio/Oxo-Orthovanadate

Dank

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stifung' und der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die großzügige finanzielle Unterstützung. Yirong Lu und Torsten Lingott haben bei den präpartiven Arbeiten engagiert mitgewirkt. Bei Frau Anita Becherer (AK Prof. Dr. H. Hillebrecht) bedanken wir uns für die Aufnahme der Raman-Spektren.

tion mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-415216 für Na₃[VS₂O₂], CSD-415217 für α -Na₃[VS₃O] und CSD-415218 für β -Na₃[VS₃O], angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).

- [22] W.P. Griffith, T.D. Wickins, J. Chem. Soc. (A) 1087 (1972).
- [23] N.K. Sanyal, P. Ahmad, Z. Naturforsch. 29 a, 826 (1974).
- [24] F. Gonzalez-Vilchez, W. P. Griffith, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1416 (1972).
- [25] E. Dowty, Phys. Chem. Miner. 14, 67 (1987).
- [26] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 2000.
- [27] B. H. Toby, J. Appl. Crystallogr. 34, 210 (2001).
- [28] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Badsen, D. Krasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, ISBN3-9501031-1-2 2001.
- [30] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, Acta Crystallogr. C43, 1030 (1987).
- [31] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [32] A. Müller, E. Diemann, Chem. Phys. Lett. 9, 369 (1971).
- [33] M. Kaupp, Angew. Chem. 113, 3642 (2001).
- [34] D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, Angew. Chem. 106, 1973 (1994).
- [35] J. Bernolc, E. I. Stiefel, Inorg. Chem. 24, 1323 (1985).
- [36] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
- [37] M. Kroeker, L.W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
- [38] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).
- [39] N. Weinstock, H. Schulze, A. Müller, J. Chem. Phys. 59, 5063 (1973).

daten(V).