# Der PrPS<sub>4</sub>-Strukturtyp und eine "aufgefüllte" Variante: Die Verbindungen TbPS<sub>4</sub> und LiEuPS<sub>4</sub>

The PrPS<sub>4</sub> Type Structure and a Filled Variant: The Compounds TbPS<sub>4</sub> and LiEuPS<sub>4</sub>

Stefan Jörgens, Lirija Alili und Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis. E-mail: Albrecht.Mewis@uni-duesseldorf.de

Z. Naturforsch. 60b, 705 - 708 (2005); eingegangen am 13. April 2005

Colourless single crystals of TbPS<sub>4</sub> (a = 10.696(2), c = 19.053(4) Å) were obtained by reaction of the elements (750 °C; 30 h). The compound crystallizes with the PrPS<sub>4</sub> type structure ( $I4_1/acd$ ; Z = 16). The structure consists of isolated PS<sub>4</sub> tetrahedra each surrounded by four Tb<sup>3+</sup> cations. Both crystallographically different Tb<sup>3+</sup> cations are coordinated by eight sulfur atoms which are part of four PS<sub>4</sub> tetrahedra. Orange single crystals of LiEuPS<sub>4</sub> (a = 11.498(2), c = 19.882(4) Å) were prepared by reaction of Eu and P with Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (700 °C; 20 h). The crystal structure corresponds to the PrPS<sub>4</sub> type, in which tubes running along [001] are occupied by Li atoms, which are surrounded by four S atoms in strongly distorted tetrahedra. LiS<sub>4</sub> and PS<sub>4</sub> tetrahedra are connected *via* common edges into alternating chains.

Key words: Thiophosphates, Rare-Earth metals, Lithium, Crystal Structures

### Einleitung

Die bisher publizierten Thiophosphate unedler Metalle lassen den Schluß zu, daß deren Formeltyp nicht zuletzt von der Ladung des Metallkations bestimmt wird. So existieren einerseits zahlreiche Verbindungen  $(A^{I})_{3}$ PS<sub>4</sub> sowie  $A^{III}$ PS<sub>4</sub>, and ererseits werden mit zweiwertigen Kationen vorrangig Hypodiphosphate des Typs  $(A^{II})_2 P_2 S_6$  gebildet [1]. Demzufolge ist vom Europium bislang nur Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [2] beschrieben worden, während die dreiwertigen Seltenerdmetalle (Ln) ausnahmslos Thiophosphate des Typs LnPS<sub>4</sub> bilden. Letztere sind bereits größtenteils an Hand von Einkristalldaten charakterisiert und in einigen Fällen auch hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur sowie ihrer optischen Eigenschaften untersucht worden [3-8]. Um noch vorhandene Lücken in der Reihe zu schließen, haben wir die Kristallstruktur der Verbindung TbPS<sub>4</sub>, deren Pulverdaten vor längerer Zeit publiziert worden sind [3, 9-10], bestimmt. Die dabei ermittelte Atomanordnung war Motivation, die Synthese von LiEuPS<sub>4</sub> zu versuchen. Über beides wird im folgenden berichtet.

#### **Ergebnisse und Diskussion**

Nach dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen kristallisiert TbPS<sub>4</sub> tetragonal innen-



Abb. 1. TbPS<sub>4</sub>: Projektion entlang [001] (große Kugeln: Tb; kleine dunkle Kugeln: P; helle Kugeln: S).

zentriert mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Auslöschungsbedingungen ergeben das Auslöschungssymbol 4/*mmnIacd*, welches nur die Raumgruppe  $I4_1/acd$  zuläßt. Dies und die ermittelten Gitterparameter legten eine zu PrPS<sub>4</sub> [3] analoge Atomanordnung nahe, was entsprechende Rechnungen bestätigten (s. Tab. 1).

Einem *ortho*-Thiophosphat entsprechend enthält die Kristallstruktur von TbPS<sub>4</sub> isolierte PS<sub>4</sub>-Tetraeder, die nur wenig verzerrt sind (s. Tab. 2). Die P-S-Bindungslängen sind mit 2,03 bzw. 2,04 Å etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2,14 Å [11], was auf einen bei derartigen Verbin-

0932-0776 / 05 / 0700-0705 \$ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

und hite Destiminiang.			
	TbPS <sub>4</sub> <sup>a</sup>	LiEuPS <sub>4</sub>	Tb1 - 4 S1
Raumgruppe	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$	4 S2
Meßgerät	AED2	AED2	Tb2 - 4 S1
Gitterparameter [Å]	a = 10,696(2)	a = 11,498(2)	4 S2
	c = 19,053(4)	c = 19,882(4)	1.52
Formeleinheiten/Zelle	Z = 16	Z = 16	
Röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,878	3,215	
Meßbereich	$4^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$	$4^\circ \le 2\theta \le 70^\circ$	
	$-10 \le h \le 10$	$-12 \le h \le 13$	
	$0 \le k \le 15$	$0 \le k \le 18$	
	$0 \le l \le 26$	$0 \le l \le 32$	
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	$\psi$ -scan	P - 2 S1
Anzahl der Reflexe	1465	2705	2 S2
symmetrieunabh.	802	1455	∠S1-P-S1
mit $I \geq 2\sigma(I)$	477	757	∠S1-P-S2
R <sub>int</sub>	0,041	0,039	∠S1-P-S2
$R_1$	0,036	0,025	∠S2-P-S2
$wR_2$ (alle Reflexe)	0,093	0,065	-

Tab. 1. Kristallographische Daten von TbPS<sub>4</sub> und LiEuPS<sub>4</sub> und ihre Bestimmung.

<sup>a</sup> Gitterparameter nach [10]: a = 10,679(2) Å, c = 19,015(4) Å.

Tab. 2. Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] (besetzte Punktlagen: 32g(x, y, z), 16e(x, 0, 1/4), 8b(0, 1/4, 1/8), 8a(0, 1/4, 3/8)).

	$TbPS_4$	LiEuPS <sub>4</sub>
8 Tb(Eu)1 auf 8b	$U_{eq} = 115(3)$	$U_{eq} = 152(2)$
8 Tb(Eu)2 auf 8a	$U_{eq} = 115(3)$	$U_{eq} = 158(2)$
16 P auf 16e	x = 0,0375(2)	x = 0,0349(1)
	$U_{eq} = 104(5)$	$U_{eq} = 114(2)$
16 Li auf 16e	* .	x = 0,2832(10)
		$U_{eq} = 330(30)$
32 S1 auf 32g	x = 0,2457(2)	x = 0,2474(1)
	y = 0,3183(2)	y = 0,31637(8)
	z = 0,91146(8)	z = 0,91563(4)
	$U_{eq} = 149(4)$	$U_{eq} = 177(2)$
32 S2 auf 32g	x = 0,0886(2)	x = 0,10240(8)
	y = 0,1118(2)	y = 0,11554(8)
	z = 0,0034(1)	z = 0,00246(6)
	$U_{\rm eq} = 134(4)$	$U_{\rm eq} = 163(2)$

dungen allgemein diskutierten Doppelbindungsanteil zurückzuführen ist. Ein Blick entlang [001] zeigt, daß die PS<sub>4</sub>-Tetraeder jeweils um 180° gegeneinander verdreht angeordnet sind. Die Hälfte der dadurch gebildeten Hohlräume nehmen die beiden kristallographisch unterschiedlichen Tb-Atome ein (s. Abb. 1). Beide werden von acht S-Atomen umgeben, die zu jeweils vier Tetraedern gehören. Die betreffenden Abstände liegen zwischen 2,82 und 3,01 Å und sind damit geringfügig länger als die Radiensumme von 2,81 Å (Tb: Atomradius (KZ 12); S: Kovalenzradius). Die Tb-S-Polyeder haben die Form eines stark verzerrten quadratischen Antiprismas und sind über Ecken und Kanten miteinander verbunden; gleiches gilt für die Umgebung der Eu-Atome in LiEuPS<sub>4</sub> (s. u. und Abb. 3).

	TbPS <sub>4</sub>		LiEuPS <sub>4</sub>
Tb1 - 4 S1 4 S2	2,901(2) 2,907(2)	Eu1 - 4 S1 4 S2	3,110(1) 3,116(1)
Tb2 - 4 S1 4 S2	2,815(2) 3,010(2)	Eu2 - 4 S1 4 S2	3,054(1) 3,194(1)
		Li - 2 S1 2 S2 ∠S1-Li-S1 ∠S1-Li-S2 ∠S1-Li-S2 ∠S2-Li-S2	2,409(8) 2,410(8) 88,3(4) 119,11(4) 2× 122,16(4) 2× 89,6(4)
P - 2 S1 2 S2 ∠S1-P-S1 ∠S1-P-S2 ∠S1-P-S2 ∠S1-P-S2	2,032(2) 2,036(2) 112,3(2) 106,72(8) 2× 107,55(8) 2× 116 1(2)	P - 2 S1 2 S2 ∠S1-P-S1 ∠S1-P-S2 ∠S1-P-S2 ∠S1-P-S2 ∠S2-P-S2	2,042(1) 2,048(1) 110,45(8) 108,14(5) 2× 109,04(5) 2× 112,04(8)



Abb. 2. LiEuPS<sub>4</sub>: Projektion entlang [001] (große graue Kugeln: Li; große dunkle Kugeln: Eu; P, S: s. Abb. 1).

Werden isolierte Ionen wie das Thiogermanat- oder Thiophosphat-Anion als Pseudokugeln betrachtet, lassen sich die betreffenden Kristallstrukturen häufig an Hand dichtester Kugelpackungen beschreiben, deren Tetraeder- und/oder Oktaederlücken ganz oder teilweise von Metallkationen besetzt sind. Dies führt, wie wir kürzlich mit den Verbindungen Zn<sub>3</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und LiZnPS<sub>4</sub> [12] zeigen konnten, zu einer anschaulichen Strukturbeschreibung und ist auch bei TbPS<sub>4</sub>, d. h. dem PrPS<sub>4</sub>-Strukturtyp, möglich: Die PS<sub>4</sub>-Pseudokugeln sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet, die Seltenerdmetallatome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken [13].

Die im PrPS<sub>4</sub>-Strukturtyp vorhandenen Lücken sind groß genug, um von kleineren Metallkationen besetzt zu werden. Soll weiterhin ein Seltenerdmetall am Aufbau der Kristallstruktur beteiligt sein, kommen hierfür nur einwertige Kationen in Frage, wobei mit deren Einbau aus Gründen der Elektroneutralität  $Ln^{3+}$  durch



Abb. 3. LiEuPS<sub>4</sub>: Verknüpfung der Schwefel-Koordinationspolyeder um die Eu-Atome (quadratisches Antiprisma um Eu1 hervorgehoben).

 $Ln^{2+}$  zu ersetzen ist. Die Wahl fiel auf Lithium und Europium. Zur Synthese mit dem Ziel, die Verbindung LiEuPS<sub>4</sub> darzustellen, wurden Europium und Phosphor mit Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> erhitzt (s. u.). Dabei bildeten sich transparente orangefarbene Kristalle, deren Gitterparameter zusammen mit den Auslöschungsbedingungen auf eine zum PrPS<sub>4</sub>-Typ analoge Atomanordnung hinwiesen. Verfeinerungszyklen bestätigten dies, die Positionen der Li-Atome konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in den Tabn. 1-3aufgeführt.

Beim Einfügen der Li-Atome in die beim PrPS<sub>4</sub>-Typ vorhandenen Lücken und dem Wechsel von den Tbzu den voluminöseren Eu-Atomen vergrößern sich die Gitterparameter geringfügiger als erwartet. Sie sollten in etwa auf a = 11.83 Å und c = 21.06 Å ansteigen, wenn nur die Atomradien der beiden Seltenerdmetalle berücksichtigt werden. Demnach ist c in geringerem Maße als a von der Aufweitung betroffen, was sich ebenfalls an dem mit 1,70 kleineren c/a-Verhältnis ablesen läßt (TbPS<sub>4</sub>: c/a = 1,78). Der Einbau der Li-Atome hinterläßt auch bei den Koordinationspolyedern und deren Orientierung kaum Spuren: Die Anordnung der PS<sub>4</sub>-Tetraeder bleibt erhalten (s. Abb. 2), ihre Metrik verändert sich im Vergleich zu TbPS4 nur unwesentlich. Die Seltenerdmetall-, d. h. die Eu-Atome, sind nach wie vor von acht S-Atomen umgeben, die zu jeweils vier Tetraedern gehören und ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma bilden (s. Abb. 3). Die betreffenden Bindungslängen liegen auch hier im



Abb. 4. LiEuPS<sub>4</sub>: Verknüpfung der LiS<sub>4</sub>-Tetraeder (grau hervorgehoben) mit den PS<sub>4</sub>-Tetraedern.

Bereich der Radiensumme von 3,12 Å (Eu: Atomradius (KZ 12); S: Kovalenzradius). Um die Li- sind jeweils vier S-Atome in Form eines sehr stark verzerrten Tetraeders angeordnet, dessen Winkel von 88° bis 122° reichen. Die Li-S-Abstände entsprechen mit 2,41 Å exakt denen in LiZnPS<sub>4</sub> [12] und damit nahezu der Ionenradiensumme von 2,44 Å. LiS<sub>4</sub>- und PS<sub>4</sub>-Tetraeder sind über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft (s. Abb. 4), die entlang [100] und [010] verlaufen. Die Li-Atome haben offensichtlich die für die vorhandenen Lücken optimale Größe, aber auch die Verbindung LiEuPSe<sub>4</sub> [14] bietet in ihrem EuPSe<sub>4</sub>-Netzwerk Li-Atomen Platz in schmalen Kanälen und weist vergleichbare Koordinationspolyeder auf: Die Li-Atome werden von einem sehr stark verzerrten Se-Tetraeder umgeben, die Eu-Atome von acht Se-Atomen in Form eines deformierten quadratischen Antiprismas. Ein anderes Verknüpfungsmuster führt allerdings zu rhombischer Symmetrie. Der Ersatz des Lithiums durch deutlich größere Alkalimetalle zieht signifikant andere Kristallstrukturen nach sich und hat z.B. in den Verbindungen KEuPS<sub>4</sub> [15] und KEuPSe<sub>4</sub> [14] die Bildung von EuPS<sub>4</sub>- bzw. EuPSe<sub>4</sub>-Schichten zur Folge, zwischen denen die K<sup>+</sup>-Ionen angeordnet sind.

## **Experimenteller Teil**

Zur Darstellung von TbPS<sub>4</sub> wurden Terbium (159 mg), Phosphor (31 mg) und Schwefel (128 mg) in einer evakuierten Quarzglasampulle 30 h auf 750 °C erhitzt. Die dabei erhaltenen farblosen Kristalle sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich so schnell, daß sie nicht an der Luft gehandhabt werden können. LiEuPS<sub>4</sub> wurde durch Reaktion von Europium (152 mg) und Phosphor (31 mg) mit einem Überschuß von Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (178 mg) bei 700 °C (20 h, evakuierte Quarzglasampulle) dargestellt. Das einheitlich orangefarbene Produkt zersetzt sich deutlich langsamer als TbPS<sub>4</sub>.

Einkristalle der beiden Verbindungen wurden nach einer Voruntersuchung (Präzessions-Kamera) auf einem Diffraktometer (AED2, Fa. Stoe) vermessen (Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>; Graphitmonochromator), wobei Absorptionseinflüsse mit Hilfe von  $\psi$ -scans korrigiert wurden. Zur Strukturlösung und der anschließenden Optimierung freier Parameter wurde das Programmsystem SHELXL-97 [16] herangezogen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 EggensteinLeopoldshafen, unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummern 415209 (TbPS<sub>4</sub>) sowie 415208 (LiEuPS<sub>4</sub>) angefordert werden.

#### Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

- P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds, American Society for Metals, Materials Park, OH 44073, 2<sup>nd</sup> ed. (1991).
- [2] S. Jörgens, A. Mewis, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. D. Mosel, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 429 (2003).
- [3] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **39a**, 190 (1984).
- [4] K. K. Palkina, S. I. Maximova, N. T. Chibiskova, Zh. Neorg. Mater. SSSR 20, 1557 (1984).
- [5] A. N. Volodina, T. B. Kuvshinova, S. I. Maximova, E. N. Mouraviev, C. A. Niazov, N. T. Chibiskova, Zh. Neorg. Khim. SSSR 32, 2899 (1987).
- [6] G. Gauthier, S. Jobic, F. Boucher, P. Macaudiére, D. Huguenin, J. Rouxel, R. Brec, Chem. Mater. 10, 2341 (1998).
- [7] Z. L. Huang, V. B. Cajipe, B. Le Rolland, P. Colombet, W. J. Schipper, G. Blasse, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 29, 1133 (1992).

- [8] D. A. Cleary, B. Twamley, Inorg. Chim. Acta 353, 183 (2003).
- [9] C. Wibbelmann, Dissertation, TU Clausthal (1982).
- [10] B. Le Rolland, P. McMillan, P. Molinié, P. Colombet, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 27, 715 (1990).
- [11] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, S. 379, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [12] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 1765 (2002).
- [13] T. Komm, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 1544 (2004).
- [14] J. A. Aitken, K. Chondroudis, V. G. Young, M. G. Kanatzidis, Inorg. Chem. **39**, 1525 (2000).
- [15] C. R. Evenson, P. K. Dorhout, Inorg. Chem. 40, 2884 (2001).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).