

Neue Sulfido-Antimonate der schweren Alkalimetalle: Synthese, Kristallstruktur und chemische Bindung von $(\text{K/Rb/Cs})_3\text{SbS}_3$ und $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

New Sulfido Antimonates of the Heavy Alkali Metals: Synthesis, Crystal Structure and Chemical Bonding of $(\text{K/Rb/Cs})_3\text{SbS}_3$ and $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lisa V. Schindler, Michael Schwarz und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2013**, 68b, 1295 – 1309 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3227

Received August 20, 2013

The new sulfido antimonates(III) $(\text{Rb/Cs})_3\text{SbS}_3$ were prepared from the alkali metal sulfides $\text{Rb}_2\text{S/Cs}_2\text{S}_2$ and elemental antimony and sulfur or Sb_2S_3 at reaction temperatures of about 700 °C. The known isotopic potassium compound was similarly synthesized from the elements. The structures of the light-yellow crystals were refined using single-crystal X-ray data. Both compounds are isotopic to the respective Na salt forming the Na_3AsS_3 structure type (cubic, space group $P2_13$, K/Rb/Cs: $a = 947.21(7)/982.28(5)/1025.92(5)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0159/0.0560/0.0582$). The ψ -tetrahedral SbS_3^{3-} anions with Sb–S bond lengths of 242 pm are arranged in a cubic face centered packing, in which the three crystallographically different A^+ cations occupy the tetrahedral and octahedral voids, overall exhibiting a distorted octahedral sulfur coordination. The chemical bonding and the characteristics of the stereochemically active lone electron pair have been investigated by means of FP-LAPW band structure calculations. Needle-shaped crystals of the monohydrate of the antimony(V) salt $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were obtained from a suspension of Sb_2O_3 , CsOH and elemental sulfur. $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in a new structure type (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 987.17(10)$, $b = 994.83(7)$, $c = 1600.46(14)$ pm, $\beta = 126.895(8)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0234$). As expected, the Sb–S distances (233.1–234.7 pm) in the nearly ideally tetrahedral anion SbS_4^{3-} are considerably shorter than in the antimonates(III) but match the bond lengths in the anhydrous sulfido antimonate(V) Cs_3SbS_4 . Due to their similar *fcc*-like anion packing and the stereochemically active lone electron pair of Sb in the antimonates(III), the whole series of compounds $A_3\text{Sb}^{\text{III,V}}\text{S}_{3/4}$ shows a uniform structure relation, which is elucidated using crystallographic group-subgroup relations.

Key words: Sulfidoantimonates, Thioantimonates, Rubidium, Cesium, Crystal Structure, Band Structure Calculation, Group-subgroup Relation

Einleitung

Gemischte Oxido/Sulfido-Metallate [1] sind vor allem für d^0 -Metall-Ionen wie z. B. V^{V} [2, 3], Mo^{VI} [4] und W^{VI} [5–7] mittlerweile gut untersucht. Dabei handelt es sich sämtlich um tetraedrische Ortho-Anionen $[\text{MO}_x\text{S}_{4-x}]^{n-}$, deren Salze sowohl über Festkörperreaktionen als auch aus wässrigen Lösungen, die dann z. T. auch Hydrate liefern [8], synthetisch zugänglich sind. Da bereits in den Achtziger Jahren von Palazzi [9–11] auch für das Hauptgruppenelement Arsen gemischte Oxido/Sulfido-Metallate(V) beschrieben sind, wurden die Untersuchungen auch

auf das schwere Homologe Antimon erweitert, von dem mit $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ [12] ein interessantes gemischtes Oxid/Sulfid bekannt ist. Wie schon für Eisen [13] zeigte sich dabei, dass auch im Fall von Antimon noch einige Lücken in der Kenntnis der reinen Ortho-Sulfido-Antimonate $\text{A}_3\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ und $\text{A}_3\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ – insbesondere bei den Salzen der schweren Alkalimetalle Rb und Cs – bestehen:

Während Li_3SbS_3 [14] und Na_3SbS_3 [15] sowohl strukturell als auch im Hinblick auf chemische Bindung und Eigenschaften umfassend untersucht wurden, ist für das entsprechende K-Salz [16] nur aus Guinier-Pulverdaten bekannt, dass Isotypie zur Na-

Verbindung vorliegt; Rb⁺- bzw. Cs⁺-Salze waren nicht beschrieben. Die Sulfido-Antimonate(V) A₃SbS₄ sind zwar für Na bis Cs beschrieben, die Kristallstrukturen der Na- und der α -Form der K-Verbindung basieren jedoch auf Weissenberg-Filmdata (Na) bzw. Pulveraufnahmen (K) [17]. β -K₃SbS₄ [18] sowie das Rb [19] und das Cs-Salz [20] wurden als Nebenprodukte erhalten, die Strukturanalysen sind in Kurzpublikationen dokumentiert. Dagegen ist das Nonahydrat von Na₃SbS₄, das sogenannte ‚Schlippe’sche Salz‘ intensiv untersucht worden [21–23]. Von K₃SbS₄ ist die Struktur des 4.5-Hydrates bekannt [24], und es liegen Hinweise auf weitere Hydrate [25] vor. Wasserhaltige Sulfido-Antimonat-Salze der schweren Alkalimetalle Rb und Cs waren nicht bekannt.

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Kristallstrukturen der Salze A₃SbS₃ von Kalium, Rubidium und Caesium. Die chemische Bindung in dieser Phasen, die mit FP-LAPW-Methoden untersucht wurde, ist aufgrund der stereo-

chemischen Aktivität und des Charakters des ‚Lone-Pairs‘ von Sb(III) interessant. Bei Arbeiten in wässriger Lösung konnte mit Cs₃SbS₄·H₂O ein Sulfido-Antimonat(V)-Hydrat von Caesium erhalten werden, das in einem neuen Strukturtyp kristallisiert. Alle wasserfreien Alkalimetall-Salze und die Hydrate der Antimonate(V) werden auf Basis der Ähnlichkeiten ihrer Anionen-Packungen kristallographisch mittels Gruppe-Untergruppe-Bezügen diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der Sulfido-Antimonate(III) erfolgte aus den Elementen Antimon (ABCR Karlsruhe, 98%), Schwefel (Merck, Pulver, p.A.) und Kalium (Merck, 99.8%) bzw. Rb₂S und Cs₂S₂, die in flüssigem Ammoniak aus den Elementen (Rb/Cs: Alkalimetallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn) synthetisiert wurden [26]. Die Edukte wurden unter

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der Sulfido-Antimonate von Kalium, Rubidium und Caesium.

Verbindung		K ₃ SbS ₃	Rb ₃ SbS ₃	Cs ₃ SbS ₃	Cs ₃ SbS ₄ ·H ₂ O
Messtemperatur [°C]		†	20		† –123
Kristallsystem		†	kubisch		† monoklin
Raumgruppentyp		†	P2 ₁ 3		† P2 ₁ /c
		†	Nr. 198		† Nr. 14
Gitterparameter [pm, °]	<i>a</i>	947.21(7)	982.28(5)	1025.92(5)	987.17(10)
	<i>b</i>	–	–	–	994.83(7)
	<i>c</i>	–	–	–	1600.46(14)
	β	–	–	–	126.895(8)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		849.8(2)	947.78(8)	1079.79(9)	1257.0(2)
Z			4		
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]		2.62	3.32	3.79	3.52
Diffraktometer		†	Stoe IPDS-II		† Bruker Quazar
		†	MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator		†
Absorptionskoeff. μ (MoK α) [mm ⁻¹]		5.4	18.8	13.0	11.4
θ -Bereich [°]		3.0–29.1	2.9–29.2	2.8–29.17	2.6–39.0
Zahl der gemessenen Reflexe		15154	15116	18580	40801
Zahl der unabhängigen Reflexe		767	867	990	6984
R _{int}		0.0671	0.1110	0.1297	0.0465
Korrekturen		†	Lorentz, Polarisation, Absorption		†
		†	(X-SHAPE [28])		†
Strukturlösung			–		SHELXS-97 [29]
Strukturverfeinerung			SHELXL-97 [30]		†
Zahl der freien Parameter		†	22		† 92
Goodness-of-fit on F ²		1.147	1.299	1.139	1.193
Flack-Parameter		–0.04(3)	0.03(3)	–0.06(9)	–
R1 [für Reflexe mit I > 2 σ (I)]		0.0159	0.0560	0.0582	0.0234
wR2 [für Reflexe mit I > 2 σ (I)]		0.0344	0.0943	0.0659	0.0533
R1 (alle Daten)		0.0162	0.0606	0.0797	0.0243
wR2 (alle Daten)		0.0345	0.0955	0.0701	0.0537
Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		+0.2/–0.3	+1.1/–0.8	+1.4/–1.8	+3.1/–1.3

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
K(1)	4a	0.05950(8)	x	x	260(4)
K(2)	4a	0.56432(9)	x	x	289(4)
K(3)	4a	0.82213(11)	x	x	414(5)
Sb	4a	0.27876(2)	x	x	255(3)
S	12b	0.03427(10)	0.2557(3)	0.3450(3)	286(6)
Rb(1)	4a	0.0587(1)	x	x	260(4)
Rb(2)	4a	0.5625(1)	x	x	289(4)
Rb(3)	4a	0.8209(1)	x	x	414(5)
Sb	4a	0.27705(6)	x	x	255(3)
S	12b	0.0412(3)	0.2557(3)	0.3450(3)	286(6)
Cs(1)	4a	0.05796(7)	x	x	315(3)
Cs(2)	4a	0.55945(7)	x	x	366(3)
Cs(3)	4a	0.81972(8)	x	x	529(4)
Sb	4a	0.27654(7)	x	x	357(3)
S	12b	0.0505(3)	0.2587(3)	0.3413(3)	390(7)
Cs(1)	4e	0.10263(2)	0.36425(1)	0.20356(1)	127.1(3)
Cs(2)	4e	0.28441(2)	0.07302(2)	0.04269(1)	149.4(3)
Cs(3)	4e	0.57478(2)	0.08670(2)	0.42458(1)	139.7(3)
Sb	4e	0.75124(2)	0.29012(1)	0.27696(1)	84.3(3)
S(1)	4e	0.07032(7)	0.66604(6)	0.06887(4)	126.6(9)
S(2)	4e	0.11999(7)	0.00004(6)	0.19647(5)	134.4(9)
S(3)	4e	0.48857(7)	0.32663(6)	0.24444(5)	130.2(9)
S(4)	4e	0.71707(8)	0.17881(6)	0.13726(5)	142.1(9)
O	4e	0.2300(3)	0.1501(2)	0.4041(2)	205(4)
H(1)	4e	0.133(7)	0.154(6)	0.407(4)	460(150)
H(2)	4e	0.183(8)	0.114(6)	0.349(5)	550(170)

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von K_3SbS_3 , Rb_3SbS_3 , Cs_3SbS_3 sowie $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (von oben nach unten).

Argon-Schutzgasatmosphäre in getrocknete Korundfingerriegel eingewogen und in Rohröfen, ebenfalls unter Argon, zur Reaktion gebracht. Für die Synthese von K_3SbS_3 , bei der als Alkalimetall-Quelle direkt elementares Kalium eingesetzt werden konnte, wurden die Proben mit 10°C h^{-1} zunächst auf 50°C , anschließend vorsichtig mit 2°C h^{-1} auf 80°C und weiter mit 50°C h^{-1} auf die Maximaltemperatur von 700°C erhitzt. Anschließend wurde langsam (20°C h^{-1}) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Synthese der Rubidium- und Caesium-Salze wurde direkt mit einer Heizrate von 100°C h^{-1} auf die Maximaltemperaturen 670 (Rb) bzw. 640 (Cs) $^\circ\text{C}$ erwärmt. Zur Kristallisation wurde danach langsam (10°C h^{-1}) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle Proben wurden unter Argonatmosphäre gehandhabt. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Produkte erfolgte anhand von Pulverdiffraktogrammen von fein gemörserten Probenquerschnitten (Kapillarproben mit 0.3 mm Durchmesser; Pulverdiffraktometersysteme STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Zum Vergleich wurden theoretische Diffraktogramme aus den kristallographischen Daten der Titelverbindungen (Tab. 1 sowie für die Atomparameter Tab. 2) bzw. weiterer Vergleichsverbindungen berechnet (Programm LAZY-PULVERIX [27]).

K_3SbS_3 konnte aus einer stöchiometrischen Probe ($379\text{ mg}/9.69\text{ mmol K}$; $394\text{ mg}/3.24\text{ mmol Sb}$; $310.9\text{ mg}/$

9.70 mmol S) röntgenographisch phasenrein in Form sehr blass-gelber, transparenter, unregelmäßig geformter Kristalle erhalten werden. Die Synthesen von Cs_3SbS_3 und Rb_3SbS_3 erfolgten aus Proben der Bruttozusammensetzungen $\text{Cs}_3\text{SbS}_3\text{O}$ bzw. $\text{Rb}_3\text{SbS}_2\text{O}_2$, die der Herstellung gemischter Oxido/Sulfido-Antimonate dienen und die daher geringe Anteile von Sb_2O_3 (Pulver 99%, ABCR Karlsruhe; $A = \text{Cs}$) bzw. von RbO_2 enthielten, mit dem oben angegebenen Temperaturprogramm (Einwaagen: $\text{Cs}_3\text{SbS}_3\text{O}$: $476\text{ mg}/1.44\text{ mmol Cs}_2\text{S}_2$, $56.6\text{ mg}/0.46\text{ mmol Sb}$, $98.5\text{ mg}/0.29\text{ mmol Sb}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Rb}_3\text{SbS}_2\text{O}_2$: $426.5\text{ mg}/2.10\text{ mmol Rb}_2\text{S}$, $255.4\text{ mg}/2.17\text{ mmol RbO}_2$, $106.5\text{ mg}/0.87\text{ mmol Sb}$ und $241.9\text{ mg}/0.71\text{ mmol Sb}_2\text{S}_3$). Die Pulverdiffraktogramme dieser beiden Proben zeigten ausschließlich die Reflexe der kubischen Phasen A_3SbS_3 . Sauerstoffhaltige Produkte konnten, vermutlich aufgrund von Glasbildung, röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Alle Sulfido-Antimonate(III) der schweren Alkalimetalle sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, die blassgelben Kristalle zerfallen an feuchter Luft rasch zu einem farblosen röntgenamorphen Pulver.

Das Monohydrat $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte aus alkalischer wässriger Lösung erhalten werden. Dazu wurden $1.74\text{ g}/5.8\text{ mmol Sb}_2\text{O}_3$, $9.17\text{ g}/30.8\text{ mmol CsOH}$ und $0.33\text{ g}/10.3\text{ mmol elementarer Schwefel}$ in *ca.* 10 mL Wasser dispergiert und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe

von 100 mL Wasser wurden die unlöslichen Bestandteile über einen Glasfaltertiegel (Nr. 4) abgetrennt. Die erhaltene klare hellgelbe Lösung wurde durch Erhitzen stark eingeeignet und in ein Rollrandgläschen überführt. Bei 4 °C bildeten sich nach mehreren h lange klare Nadeln des Monohydrates von Cs_3SbS_4 , die mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Titelverbindungen erfolgte an Kristallen von *ca.* 0.1 mm Kantenlänge, die unter über Natrium getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen waren, auf Diffraktometern mit Flächen-Detektoren (Stoe IPDS-II bzw. Bruker APEX Quazar) bei Raumtemperatur (A_3SbS_3) bzw. -123 °C ($\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Die Beugungsmuster der blassgelben Kristalle der Sulfido-Antimonate(III) K_3SbS_3 , Rb_3SbS_3 und Cs_3SbS_3 ließen sich mit einem kubisch primitiven Gitter indizieren. Die Auslöschungsbedingungen (Reflexe $h00$ nur vorhanden für $h = 2n$ und Permutationen) sowie die Länge des Gitterparameters wiesen auf Isotypie zum Na_3AsS_3 -Strukturtyp [31] (Raumgruppe $P2_13$) hin, in dem auch das entsprechende Na-Sulfido-Antimonat kristallisieren und der für die Kalium-Verbindung aus Pulverdaten bekannt war [15]. Ausgehend von den Koordinaten von Na_3SbS_3 konnten die kristallographischen Daten für alle drei Datensätze bei anisotroper Behandlung aller Lageparameter in wenigen Zyklen auf gute $R1$ -Werte verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [30]).

Die klaren nadelförmigen Kristalle des Monohydrats $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigten ein monoklin-primitives Gitter mit den für die Raumgruppe $P2_1/c$ erwarteten Auslöschungsbedingungen. Die Lösung der Struktur gelang in dieser Raumgruppe mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-97 [29]). Nach der Standardisierung der Atomparameter (Programm STRUCTURE TIDY [32]) konnte die Struktur bei anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoff-Atome schließlich auf einen $R1$ -Wert von 2.3% verfeinert werden. Die Wasserstoffatompositionen der Hydratwassermoleküle ließen sich dabei aus den Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und (mit isotropen Auslenkungsparametern) frei verfeinern.

Die kristallographischen Daten der drei Sulfido-Antimonate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt und hinterlegt [33]. Ausgewählte Atomabstände finden sich in den Tabellen 3 und 4.

Bandstrukturrechnungen

Die elektronischen Strukturen der vier isotypen Sulfido-Antimonate(III) A_3SbS_3 sowie zum Vergleich von Rb_3SbS_4 [19] bzw. Cs_3SbS_4 [20] wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented

Plane Wave) in der skalar-relativistischen Version und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [34] mit den Programmen WIEN2K [35] bzw. ELK [36] durchgeführt. Die Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome einheitlich auf 2.15 a. u. (113.8 pm) festgelegt. Die Zahl der k -Punkte sowie die ‚Cut-off‘-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode. In den Abbildungen 4 und 6 sind exemplarisch für Sulfido-Antimonate(III) und (V) die Zustandsdichten von Rb_3SbS_3 und Rb_3SbS_4 dargestellt. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus [37] mit dem Programm CRITIC2 [38, 39] berechnet. Die mit einer Abschneide-Energie von -12 eV relativ zu E_F berechnete Valenzelektronendichte (ρ_{val}) ist exemplarisch für Rb_3SbS_3 in Abbildung 5 im Bereich einer $\text{Sb}^{\text{III}} - \text{S}$ -Bindung gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Sulfido-Antimonate(III) A_3SbS_3 : Synthese und Kristallstruktur

Die *Ortho*-Sulfido-Antimonate(III) A_3SbS_3 wurden in Hochtemperatursynthesen bei 640 bis 700 °C erhalten. Die phasenreine Synthese des Kalium-Salzes konnte dabei ausgehend von den reinen Elementen durchgeführt werden. Die Salze der schweren Alkalimetalle Rubidium und Caesium wurden aus den Alkalimetall-Sulfiden Rb_2S bzw. Cs_2S_2 , elementarem Antimon und Schwefel bzw. Antimonsulfid erhalten (Details s. Experimenteller Teil). Die röntgenographischen Untersuchungen (s. Kristallstrukturbestimmungen sowie Tab. 1 und 2) zeigen, dass Rb_3SbS_3 und Cs_3SbS_3 isotyp zur analogen Na-Verbindung im kubischen Na_3AsS_3 -Strukturtyp kristallisieren. Von der ebenfalls isotypen K-Verbindung war bislang lediglich die Zuordnung zu diesem Strukturtyp auf der Basis einer Guinier-Pulveraufnahme beschrieben [16]. Die Li-Verbindung bildet dagegen einen eigenen, deutlich komplexer aufgebauten Strukturtyp aus [14]. Die Strukturen der gesamten Verbindungsreihe enthalten ψ -tetraedrische Anionen $[\text{SbS}_3]^{3-}$ mit in der Alkalimetall-Reihe nur minimal abnehmenden Sb–S-Abständen $d_{\text{Sb-S}}$ von 243.4 ($A = \text{Li}$) bis 241.9 pm ($A = \text{Cs}$). Diese Bindungslängen sind für alle Antimonate(III) signifikant kleiner als die Summe der Ionenradien

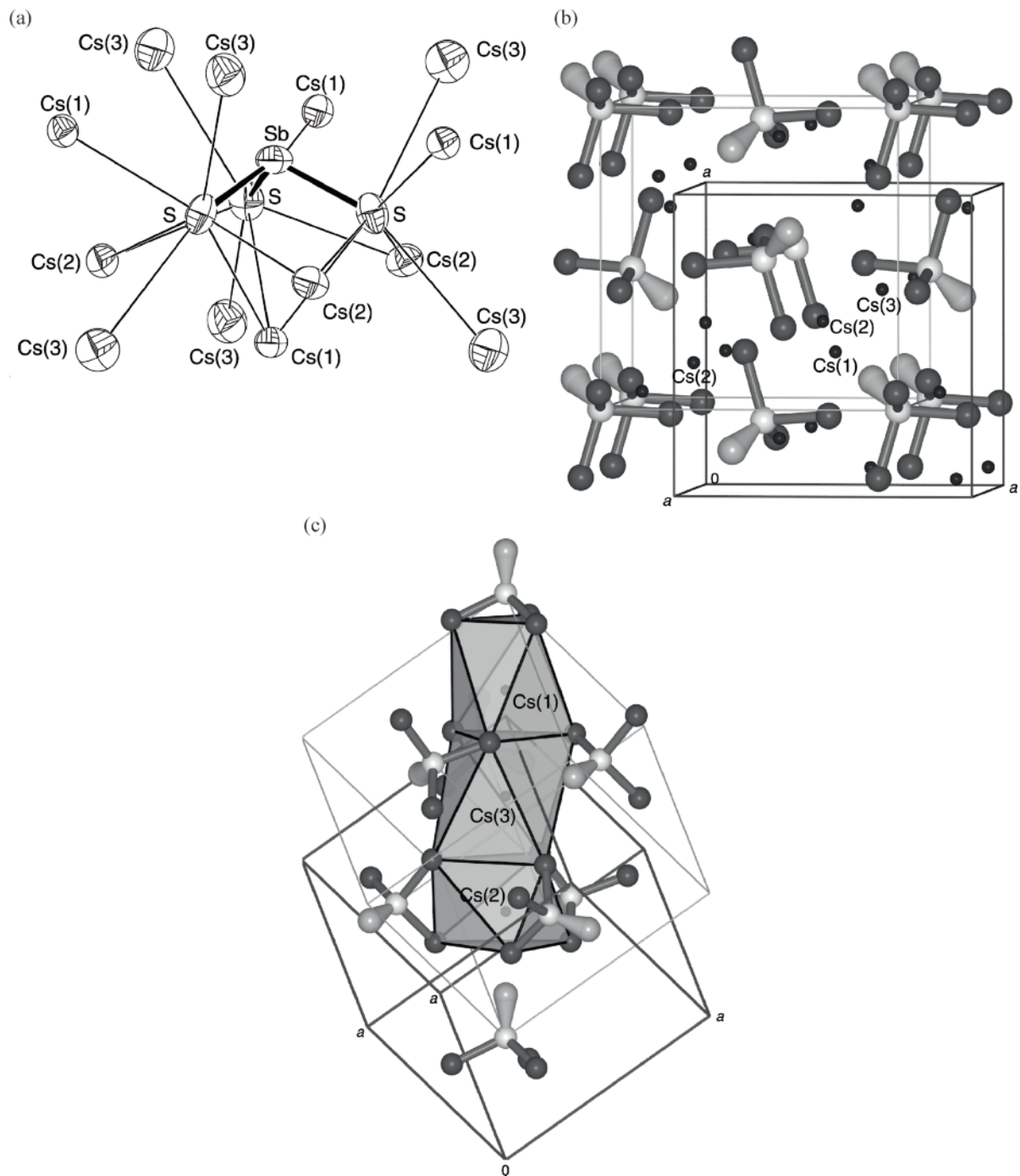


Abbildung 1. Kristallstruktur der Phasen $A_3\text{SbS}_3$ am Beispiel von Cs_3SbS_3 : a: SbS_3^{3-} -Anion mit Koordinationssphären der S-Liganden in ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [40]); b: Elementarzelle; c: Koordinationpolyeder um die drei kristallographisch unterschiedlichen Cs-Kationen und deren Verknüpfung [41].

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Alkalimetall-Antimonate(III) A_3SbS_3 ($A = K, Rb, Cs$).

Atome	Bezeichnung	Abstände			Hfk.	CN	
		A = K	A = Rb	A = Cs			
A(1) - S	c	314.9(1)	327.3(3)	342.5(3)	3×	6	
	d	330.7(1)	341.9(3)	356.4(3)	3×		
A(2) - S	b	314.1(1)	326.2(3)	342.1(3)	3×	6	
	e	332.6(1)	345.3(3)	362.1(3)	3×		
A(3) - S	f	346.0(1)	360.8(3)	377.6(3)	3×	6	
	g	346.6(1)	364.3(3)	388.9(3)	3×		
Sb - S	a	241.9(1)	242.0(3)	241.9(3)	3×	3	
S	- Sb	a	241.9(1)	242.0(3)	241.9(3)		1 + 6
	- A(2)	b	314.1(1)	326.2(3)	342.1(3)		
	- A(1)	c	314.9(1)	327.3(3)	342.5(3)		
	- A(1)	d	330.7(1)	341.9(3)	356.4(3)		
	- A(2)	e	332.6(1)	345.3(3)	362.1(3)		
	- A(3)	f	346.0(1)	360.8(3)	377.6(3)		
	- A(3)	g	346.6(1)	364.3(3)	388.9(3)		

nach Shannon, die 260 pm beträgt ($r_{Sb^{III}}^{CN=4} = 76$ pm; $r_{S^{II}}^{CN=6} = 184$ pm [42]). Im Na_3AsS_3 -Strukturtyp sind die Sulfido-Antimonat-Ionen C_3 symmetrisch, der Bindungswinkel S–Sb–S ist mit 99.4 ($A = Na$) bis 102.2° ($A = Cs$) etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Die weitere Umgebung des Anions ist für das Cs-Salz in Abbildung 1a gezeigt: die Sulfid-Liganden sind, zusätzlich zum Antimon, von sechs A-Kationen koordiniert ($CN_S = 1 + 6$). Die Abstände $A^+ - S^{2-}$ (Bezeichnung **b** bis **g**, Tab. 3) sind mit Werten zwischen 326.2 und 364.3 pm ($A = Rb$) bzw. 342.1 und 388.9 pm ($A = Cs$) ebenfalls in Übereinstimmung mit der Summe der Shannon-Radien von 336 bzw. 351 pm. Die vier SbS_3 -Baugruppen sind in der kubischen Elementarzelle jeweils etwa in der Hälfte der Oktanten (Wyckoff-Lage 4a; x, x, x mit $x = 0.27$) positioniert. Sie sind damit nach dem Motiv einer nur leicht verzerrten kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet, die durch die graue verschobene Zelle in Abbildung 1b verdeutlicht ist (s. a. die Diskussion der Packungen unten).

Die A^+ -Kationen (ebenfalls jeweils auf Wyckoff-Lagen 4a: x, x, x) befinden sich in den Oktaeder ($A(3)$: $x = 0.82$ und damit bei *ca.* 3/4, 3/4, 3/4) und Tetraederlücken dieser Packung ($A(1)$: $x = 0.06$, *ca.* 0, 0, 0 bzw. $A(2)$: $x = 0.56$, *ca.* 1/2, 1/2, 1/2). Alle drei kristallographisch verschiedenen A-Kationen sind letztlich sechsfach von Sulfid-Ionen koordiniert. Die entsprechenden Koordinationspoly-

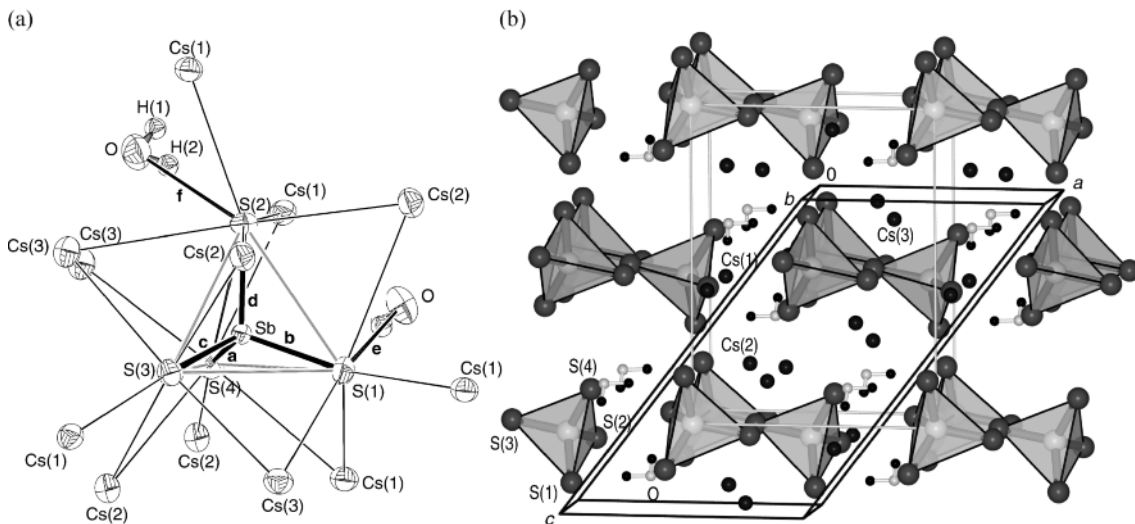
eder, die über Flächen zu entlang der Raumdiagonalen ausgerichteten Trimeren kondensiert sind, sind in Abbildung 1c als transparente Polyeder eingezeichnet. Die Kationen A(1) (oberes Polyeder in Abb. 1c) sind von insgesamt vier SbS_3^{3-} -Baugruppen tetraedrisch umgeben, von denen eine über drei (κ^3), die drei anderen jeweils über einen Sulfid-Liganden verknüpft sind. Die A(3)-Kationen (mittleres Polyeder in Abb. 1c) sind oktaedrisch sowohl von S^{2-} als auch von SbS_3 -Baugruppen umgeben; jede SbS_3 -Einheit ist damit nur einfach am Koordinationspolyeder $A(3)S_6$ beteiligt. Die Kationen A(2) befinden sich wieder in Tetraederlücken der SbS_3 -Basispackung, ihre sechsfache S-Koordination wird von nur drei κ^2 -verbrückenden SbS_3^{3-} -Anionen bewerkstelligt, das vierte SbS_3 - ψ -Tetraeder weist lediglich mit seinem ‚Lone-Pair‘ auf A(2) zu. Damit resultiert ein deutlich abgeflachtes trigonales Antiprisma als Sulfid-Umgebung der Kationen dieser Lage. Die A–S-Abstände selber (Tab. 3) wurden bereits oben im Zusammenhang mit der Koordination der Sulfido-Liganden betrachtet.

Das Monohydrat von Cs_3SbS_4 : Synthese und Kristallstruktur

Das Monohydrat von Cs_3SbS_4 wurde beim Erhitzen von Sb_2O_3 und elementarem Schwefel in basischer Caesiumhydroxid-Lösung erhalten und kristallisiert beim Abkühlen der aufkonzentrierten Lösungen in Form klarer Nadelchen (s. Experimenteller Teil). In der neuen monoklinen Kristallstruktur von $Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$ (Abb. 2) befinden sich alle Atome auf allgemeinen Lagen. Ungeachtet dessen weicht die Symmetrie des Orthosulfidoantimonat(V)-Ions SbS_4^{3-} nur wenig von der idealen Tetraedersymmetrie ab. Die Sb–S-Bindungslängen (Tab. 4, Abstände **a** bis **d**) liegen im engen Bereich zwischen 233.1 (**a**) und 234.8 pm (**d**), die Winkel \angle_{S-Sb-S} weichen mit 107.1 bis 110.9° ebenfalls nur sehr geringfügig vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Cs-Umgebung der Orthoanionen ist in Abbildung 2a in ORTEP-Darstellung gezeigt. Die S(1)- und S(2)-Liganden sind neben der Bindung zu Sb^V von dem Wassermolekül über $S \cdots H - O$ -Brücken von 324.6 (S(1), **e**) bzw. 318.1 pm (S(2), **f**) verknüpft. Ihre Koordinationssphäre wird durch vier bzw. fünf Cs-Kationen im Abstand von 353.1 bis 383.2 pm auf 1 + 1 + (4/5) (für Sb + O + S) vervollständigt. Die Sulfido-Liganden S(3) und S(4) sind zusätzlich von fünf

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur des Antimonat(V)-Hydrats $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atome	Bez.	Abstand	CN	Atome	Bez.	Abstand	CN	Atome	Bez.	Abstand	CN
Cs(1)- O		340.3(2)		Cs(2)- O		337.1(2)		Cs(3)- O		323.0(2)	
- S(3)		347.7(1)		- S(2)		357.3(1)		- O		327.9(2)	
- S(1)		359.7(1)		- S(3)		361.1(1)		- S(3)		343.3(1)	
- S(1)		361.6(1)		- S(3)		367.0(1)		- S(3)		351.7(1)	
- S(2)		363.2(1)		- S(4)		372.5(1)		- S(1)		353.1(1)	
- S(2)		366.6(1)		- S(2)		374.4(1)		- S(4)		364.2(1)	
- S(4)		374.3(1)		- S(4)		381.1(1)		- S(2)		381.4(1)	2 + 5
- S(4)		376.3(1)	1 + 7	- S(1)		383.2(1)	1 + 7				
Sb - S(4) a		233.1(1)		S(1) - Sb b		234.4(1)		S(2) - Sb d		234.7(1)	
- S(1) b		234.4(1)		- O e		324.6(2)		- O f		318.1(2)	
- S(3) c		234.6(1)		- Cs(3)		353.1(1)		- Cs(2)		357.3(1)	
- S(2) d		234.7(1)	4	- Cs(1)		359.7(1)		- Cs(1)		363.2(1)	
				- Cs(1)		361.6(1)		- Cs(1)		366.6(1)	
				- Cs(2)		383.2(1)	1 + 1 + 4	- Cs(2)		374.4(1)	
								- Cs(3)		381.4(1)	1 + 1 + 5
S(3) - Sb c		234.6(1)		S(4) - Sb a		233.1(1)		O - H(1)		99	
- Cs(3)		343.3(1)		- Cs(3)		364.2(1)		- H(2)		79	
- Cs(1)		347.7(1)		- Cs(2)		372.5(1)		- S(2) f		318.1(2)	
- Cs(3)		351.7(1)		- Cs(1)		374.3(1)		- Cs(3)		323.0(2)	
- Cs(2)		361.1(1)		- Cs(1)		376.4(1)		- S(1) e		324.6(2)	
- Cs(2)		367.0(1)	1 + 5	- Cs(2)		381.1(1)	1 + 5	- Cs(3)		327.9(2)	
								- Cs(2)		337.1(2)	
								- Cs(1)		340.3(2)	2 + 4

Abbildung 2. Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [40]) der Orthoantimonat(V)-Tetraederanionen mit ihrer Cs/H₂O-Umgebung sowie b: Ansicht der Elementarzelle mit Kennzeichnung der *fcc*-Anionenpackung [41].

Cs-Kationen koordiniert ($d_{\text{S-A}} = 343.3 - 381.1$ pm, Tab. 4). Wie in vielen Antimonaten(III) und -(V) $A_3\text{SbS}_{3/4}$ ist trotz des Wassergehalts auch im Caesium-Monohydrat eine – allerdings deutlich verzerrte – kubisch dichteste Packung der SbS_4^{3-} -Tetraederanionen

erkennbar, die wieder durch eine graue Zelle in Abbildung 2b angedeutet ist. Da das Achsverhältnis dieser *fcc*-Zelle durch die zusätzlich vorhandenen Wassermoleküle jedoch schon erheblich von der kubischen Metrik abweicht, ist auch die ok-

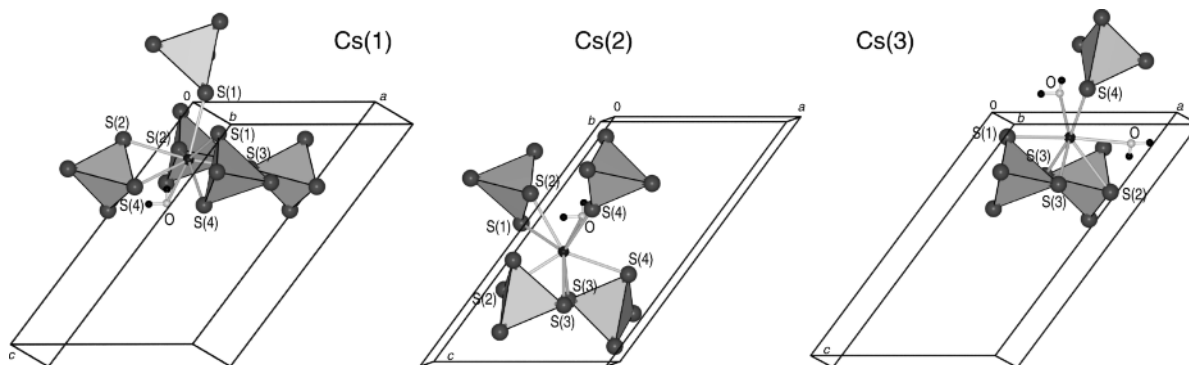


Abbildung 3. Die drei kristallographisch unabhängigen Cs-Positionen und ihre Koordination durch die Antimonat(V)-Tetraeder bzw. die H_2O -Moleküle in $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [41].

taedrische (Cs(1)) bzw. tetraedrische (Cs(2,3)) Koordination der Cs-Kationen durch die Antimonat-Tetraeder nur noch bedingt erkennbar (Abb. 3). Die Koordinationszahlen der drei kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen betragen $1 + 7$ (Cs(1,2)) bzw. $2 + 5$ (Cs(3)), jeweils für O + S. Cs(1) ist quadratisch pyramidal von fünf SbS_4 -Tetraedern umgeben, von denen zwei κ^2 - und drei κ^1 -verknüpft sind. Die zum Oktaeder fehlende Ecke der quadratischen Pyramide wird von dem H_2O -Molekül eingenommen ($d_{\text{Cs}(1)-\text{O}} = 340.2$ pm). Das Kation Cs(2) ist von vier SbS_4 -Baugruppen tetraedrisch koordiniert, von denen drei κ^2 - und eines κ^1 -verknüpft ist. Auch hier ist die Koordinationssphäre durch ein Wassermolekül ($d_{\text{Cs}(2)-\text{O}} = 337.1$ pm) auf $1 + 7$ erhöht. Cs(3) ist dagegen von zwei Wassermolekülen ($d_{\text{Cs}(3)-\text{O}} = 323.0$ bzw. 327.9 pm) und fünf, zu drei SbS_4 -Tetraeder gehörigen S^{2-} -Liganden umgeben. Die Wassermoleküle verbrücken je zwei Antimonat-Tetraeder über zwei Wasserstoffbrücken $\text{S}(2) \cdot \text{H}(2) - \text{O}$ (f: 318.1 pm) und $\text{S}(1) \cdot \text{H}(1) - \text{O}$ (e: 324.6 pm). Diese beiden H-Brücken schließen mit 113.3° dabei einen für das Wassermolekül idealen Winkel ein und die H-Brücken sind annähernd linear. Im Bereich der nichtbindenden Elektronenpaare des Wassermoleküls befinden sich vier Cs-Kationen in den o. g. Abständen zwischen 323.0 und 340.3 pm.

Chemische Bindung in wasserfreien Alkalimetall-Sulfido-Antimonaten

Die chemische Bindung wurde für die wasserfreien Sulfido-Antimonate A_3SbS_3 ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) und A_3SbS_4 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) mittels Bandstrukturrechnun-

gen auf FP-LAPW-Niveau untersucht (s. Experimenteller Teil sowie Tab. 5). Ausgewählte totale und partielle Zustandsdichten sind exemplarisch für die Antimonate(III) für Rb_3SbS_3 in Abbildung 6 dargestellt. Die Abbildung 4 zeigt, ebenfalls anhand der Rubidium-Salze, einen Vergleich der Zustandsdichten der Sb(III)- und Sb(V)-Verbindungen.

Die Zustandsdichte von Rb_3SbS_4 (Abb. 4, oben) lässt sich direkt mit den Ergebnissen von MO-Betrachtungen von Tetraederanionen vergleichen: Ein tiefliegendes Band mit geringer Dispersion (Bereich I der DOS) liegt bei *ca.* -7 eV relativ zum Fermi-Niveau E_F . Es besteht aus partiellen Sb-*s*- und *S*-*p*-Anteilen und entspricht dem totalsymmetrischen bindenden a_1 -MO des idealen Tetraeders. Ebenfalls Sb-S-bindend (im Tetraeder: t_2) sind die drei Sb/S-*p*-Bänder im Bereich II zwischen -4 und -3 eV (genaue Werte s. Tab. 5). Die acht Bänder der Valenzbandregion (Bereich III, im Tetraeder: e , t_2 und

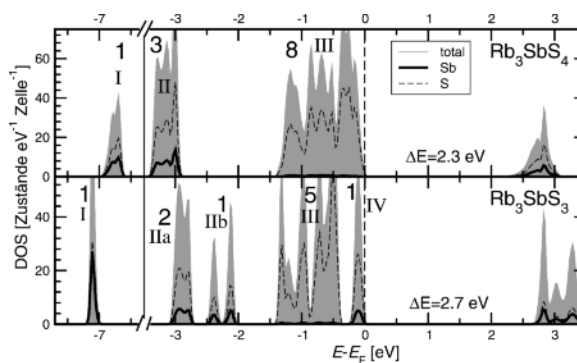


Abbildung 4. Vergleich der totalen und partiellen Sb/S-Zustandsdichten von $\text{Rb}_3\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ (oben) und $\text{Rb}_3\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ (unten).

Tabelle 5. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen der Antimonate(III) A_3SbS_3 sowie von Rb_3SbS_4 und Cs_3SbS_4 (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

			Na_3SbS_3	K_3SbS_3	Rb_3SbS_3	Cs_3SbS_3	Rb_3SbS_4	Cs_3SbS_4
Kristallogr. Daten			[15]	†	Tab. 1 u. 2		† [19]	[20]
r_{MT} (alle Atome)			†		113.8 pm (2.15 a. u.)			†
$r_{MT} \times K_{max}$			†		8.0			†
k -Punkte/BZ			†		1000		†	900
k -Punkte/IBZ			†		45		†	125
Monkhorst-Pack-Grid			†		$10 \times 10 \times 10$		†	$10 \times 9 \times 10$
Abbildungen		DOS	–	–	Abb. 6	–	Abb. 4	–
		ρ_{val}	–	–	Abb. 5	–	–	–
Bandbe- reiche [eV] (s. Abb. 6 und 4)	Sb- $s/S-p$	I	–7.6 ... –7.1	–7.3 ... –7.0	–7.2 ... –7.0	–7.0 ... –6.7	–7.0 ... –6.6	–6.7 ... –6.3
	Sb/S- p (b.)	II	–4.2 ... –3.2	–3.0 ... –1.8	–3.1 ... –2.0	–3.0 ... –2.0	–3.4 ... –2.9	–3.3 ... –2.8
	S- p (n.b.)	III	–2.7 ... –0.8	–1.5 ... –0.4	–1.4 ... –0.4	–1.3 ... –0.3	–1.4 ... 0	–1.2 ... 0
	LP	IV	–0.8 ... 0	–0.4 ... 0	–0.3 ... 0	–0.2 ... 0	–	–
Bandlücke [eV]			2.52	2.52	2.70	2.60	2.26	2.39
Ladungs- verteilung nach Bader	A(1)		+0.84	+0.79	+0.78	+0.75	+0.83	+0.81
	A(2)		+0.84	+0.79	+0.82	+0.78	+0.79	+0.79
	A(3)		+0.86	+0.83	+0.82	+0.81	–	–
	Sb		+1.11	+1.04	+1.00	+1.00	+1.56	+1.70
	S(1)		–1.23	–1.15	–1.14	–1.11	–1.02	–1.03
	S(2)		–	–	–	–	–1.01	–1.03
	S(3)		–	–	–	–0.99	–1.02	

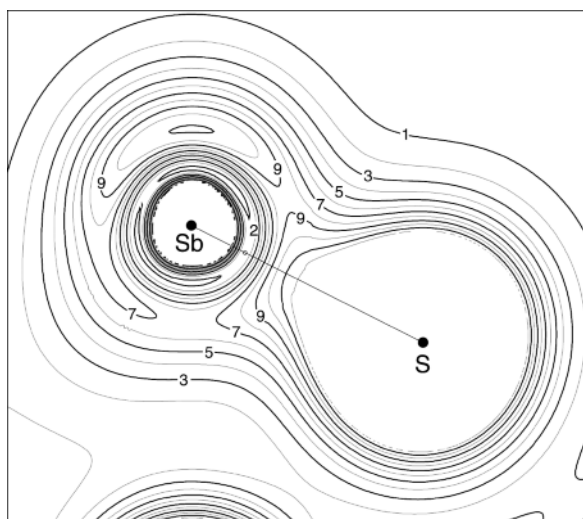


Abbildung 5. Berechnete Valenzelektronendichte im Bereich der SbS_3^{3-} -Ionen in Rb_3SbS_3 (Werte zwischen 0.0 und $0.5 e^- 10^{-6} pm^{-3}$ mit Isolinien in Schritten n mit $n \times 0.04 e^- 10^{-6} pm^{-3}$).

t_1) lassen sich aufgrund des fehlenden Sb-Charakters den acht nichtbindenden Elektronenpaaren der vier Sulfido-Liganden zuordnen. Mehrfachbindungsanteile liegen damit nicht vor. Dies korrespondiert mit den

Sb–S-Abständen, die für Einfachbindungen typische Werte von 232 bis 235 pm aufweisen. Das Leitungsband besteht aus antibindenden Sb/S- p -Zuständen; die berechneten Bandlücken betragen in Übereinstimmung mit der beschriebenen roten Farbe der Salze 2.25 eV für das Rubidium- und 2.40 eV für das Caesium-Salz. Diese geringen Unterschiede zwischen dem Rb- und dem Cs-Salz folgen ebenfalls den Erwartungen, die Dispersion aller Bänder nimmt – wie auch bei den Antimonaten(III) – mit den A^+ -Ionenradien geringfügig ab.

Die Antimonate(III) sind aufgrund des ‚nichtbindenden Elektronenpaares‘ am Antimon bezüglich ihrer chemischen Bindung interessant. Ein Schnitt durch die berechnete Valenzelektronendichtekarte von Rb_3SbS_3 entlang einer Ebene LP–Sb–S (LP = lone electron pair; Abb. 5) zeigt auch die charakteristische Signatur eines freien Elektronenpaares. Sie entspricht einem bindungskritischen Punkt (3, –3) mit einer Elektronendichte von $0.44 e^- 10^{-6} pm^{-3}$. Da in den Strukturen isolierte Ortho-Anionen vorliegen, können die totalen und partiellen Sb/S-Zustandsdichten (Abb. 6) hier mit MO-Berechnungen von Sulfid, Chlorat oder den Pentel-Trihalogeniden [43] mit der idealen Punktsymmetrie C_{3v} verglichen werden: Bei *ca.* –7 eV relativ zu E_F befindet sich ein Band (Darstel-

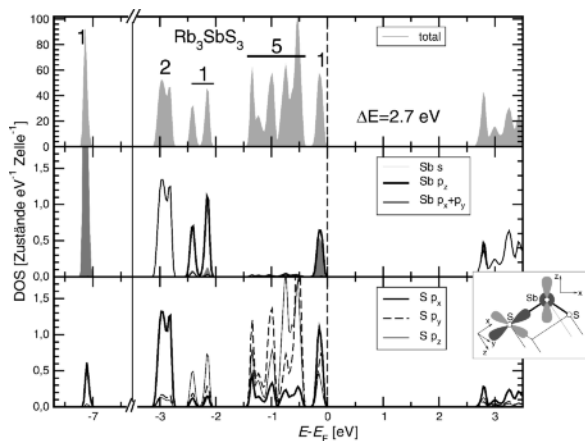


Abbildung 6. Totale und partielle Zustandsdichten von Rb_3SbS_3 mit schematischer Darstellung der lokalen Koordinatensysteme und Atomorbitale von Sb und S.

lung a_1 bei C_{3v} -Symmetrie), das nur Sb- s - und $S-p_x$ -Charakter zeigt (Koordinatensysteme von Sb und S s. Abb. 6). Im Unterschied zu den Pentel-Trihalogeniden [43] weist es mit 44% Sb- und 56% S-Charakter (Werte für Cs_3SbS_3) eine vergleichsweise hohe Ligand-pDOS auf. Es handelt sich also nicht um einen typischen tiefliegenden nichtbindenden s -artigen Zentralatom-Zustand, sondern offensichtlich um eine bindende Kombination der beiden in Abbildung 6 rechts in dunkelgrauer Farbe gekennzeichneten $S-p_x$ - und $Sb-s$ -Orbitale. Die insgesamt drei Bänder im Bereich zwischen -3 und -2 eV entsprechen den σ -bindenden e - und a_1 -Kombinationen von p -Zuständen des Zentralatoms und der Liganden in allen einfachen Molekülen AX_3 . Zwischen -1.5 und -0.4 eV befinden sich fünf (C_{3v} : $2 \times e$, $1 \times a_1$) rein nichtbindende $S-p$ -Bänder. Das Valenzband (in C_{3v} mit a_1 -Charakter), das zunächst einem nichtbindenden $Sb(\text{III})$ -Lone-Pair‘ zugeordnet werden könnte, zeigt neben den erwarteten $Sb-s$ - und $Sb-p_z$ -Anteilen (im Verhältnis von *ca.* 1 : 1) jedoch sehr hohe Ligand-Anteile von in der Summe 84% der DOS. Wie für die molekularen Pentel-Trihalogenide beschrieben, hat dieses MO bereits $Sb-S$ antibindenden Charakter. Wie Li_3SbS_3 [14] zeigen auch die Bandstrukturen der kubischen Antimonate(III) indirekte Bandlücken. Die Valenzband-Oberkante liegt im k -Raum bei X ($1/2, 0, 0$), die Leitungsband-Unterkante dagegen bei R ($1/2, 1/2, 1/2$). Die blass-gelben Farben der Kristalle entsprechen den gegenüber den roten Antimonaten(III) vergrößerten Bandlücken zwischen 2.52 und 2.7 eV.

Die Bader-Analyse der Ladungsverteilung liefert für die Alkalimetall-Kationen aller Salze charakteristische Werte zwischen $+0.75$ und $+0.86$ (Tab. 5). Die $Sb-S$ -Bindungen zeigen in allen Fällen keine typischen bindungskritischen Punkte (3, -1). Die Ladungsverteilung zwischen Sb und S entspricht jedoch mit Werten von $+1.6/+1.7$ für $Sb(\text{V})$ bzw. $+1.0/+1.1$ für $Sb(\text{III})$ (bei S: -1.0 bis -1.2) den Änderungen in den Oxidationsstufen von Antimon. Die Volumina (V_{BB}) und die Form der Bader-Bassins der Antimon-Atome folgen ebenfalls den formalen Oxidationsstufen und zeigen den Einfluss des ‚Lone Pairs‘ von $Sb(\text{III})$ sehr deutlich: In Rb_3SbS_4 hat $Sb(\text{V})$ ein Bader-Volumen von nur $18.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$, das sich für $Sb(\text{III})$ in Rb_3SbS_3 durch das ‚Lone-Pair‘ auf fast den doppelten Wert ($V_{\text{BB}} = 32.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$) vergrößert. Interessant ist auch die unterschiedliche Ausdehnung des ‚nichtbindenden Elektronenpaares‘, die sich in der Alkalimetall-Reihe an den vom Na ($25.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$) zum Cs-Salz ($34.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$) deutlich steigenden Volumina der $Sb(\text{III})$ -Bassins bemerkbar macht.

Kristallchemie der Alkalimetall-Sulfido-Antimonat(III/V)(hydrat)

Die Titelverbindungen vervollständigen die bekannten Reihen der Alkalimetall-Ortho-Sulfido-Antimonate(III) und der -Antimonat(V)-Hydrate. Eine Übersicht über die Kristallchemie und ausgewählte Strukturparameter der Salze dieser Reihen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Molvolumina V_{FE} sind für alle Verbindungen in Abbildung 7 aufgetragen. Da viele Sulfido-Antimonate bislang nur in Kurzpublikationen oder bei älteren Arbeiten auf der Basis von Pulver- und Filmaufnahmen beschrieben sind, wird an dieser Stelle ein allgemeiner Vergleich der Kristallchemie dieser Verbindungen vorgenommen.

Während Li_3SbS_3 [14] einen eigenen Strukturtyp ausbildet, sind die Antimonate(III) der übrigen Alkalimetalle isotyp und kristallisieren im kubischen Na_3AsS_3 -Strukturtyp (Tab. 6). Mit der Größe der Gegenionen verringert sich die $Sb-S$ -Bindungslänge von 242.4 ($A = \text{Na}$) auf 241.9 pm ($A = \text{Cs}$). Gleichzeitig steigt der Bindungswinkel \angle_{S-Sb-S} leicht von 99.4 (Na) auf 102.2° (Cs). Die wesentliche Strukturänderung in der Alkalimetall-Reihe ist eine erhebliche Vergrößerung der AS_6 -Oktaeder, die mit der Änderungen der A -Ionenradien korrespondiert (s. u.).

Tabelle 6. Übersicht zur Kristallchemie der Sulfido-Antimonate A_3SbS_3 und $A_3SbS_4 \cdot nH_2O$ (F: Einkristallfilm-Daten; P: Phasenzuordnung aus Guinier-Pulveraufnahmen; V_{FE} : Volumen pro Formeleinheit).

Verbindung (Lit.)	Strukturtyp	V_{FE} [10^6 pm^3]	d_{Sb-S} [pm]	\angle_{S-Sb-S} [°]	CN_A	d_{A-S} [pm]
Li_3SbS_3 [14]	eigener	136.4	242.4 243.4 244.6	97.0–102.6	4 S (2×) 5 S (1×)	247–263
Na_3SbS_3 [15]	Na_3AsS_3	164.2	242.4 (3×)	99.4	6 S	286–313
K_3SbS_3 (d. A.)	Na_3AsS_3	212.5	241.9 (3×)	101.2	6 S	313–346
Rb_3SbS_3 (d. A.)	Na_3AsS_3	237.0	242.0 (3×)	101.8	6 S	326–364
Cs_3SbS_3 (d. A.)	Na_3AsS_3	270.0	241.9 (3×)	102.2	6 S	342–389
Na_3SbS_4 [17] ^F	Tl_3VS_4	184.3	232 (4×)	109.5	4(+4) S	294 (345)
$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ [21]	eigener	427.6	232.6 (1×) 233.0 (3×)	108.4–110.5	6 O (2×) 3 O + 3 S (1×)	283
α - K_3SbS_4 [17] ^P	Tl_3VS_4	225.6	232 (4×)	109.5	4(+4) S	313 (375)
β - K_3SbS_4 [18]	eigener	232.9	234.0 (2×) 234.7 (1×) 235.5 (1×)	109.0–109.8	6 S (2×) 5+2 S (1×)	311–346 (372)
$K_3SbS_4 \cdot 4\frac{1}{2} H_2O$ [24]	eigener	342.3	232.0 232.1 233.0 233.4	106.9–111.2	5 O + 4 S (2×) 3 O + 5 S (1×)	324–355
Rb_3SbS_4 [19]	K_3VS_4	261.8	231.7 (2×) 232.5 (1×) 233.6 (1×)	108.1–113.0	7 S	325–386
Cs_3SbS_4 [20]	K_3VS_4	289.7	232.0 (2×) 232.8 (1×) 233.2 (1×)	108.4–112.8	7 S	340–412
$Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$ (d. A.)	eigener	309.3	233.1 234.4 234.6 234.7	107.1–110.9	1 O + 7 S (2×) 2 O + 5 S (1×)	343–383

Die Alkalimetall-Sulfido-Antimonate(V) zeigen im Unterschied dazu eine vielfältigere, bislang allerdings wenig systematisch untersuchte Kristallchemie. Ein Li-Salz Li_3SbS_4 ist unbekannt, Na_3SbS_4 und die α -Form von K_3SbS_4 [17] kristallisieren im kubischen Tl_3VS_4 -Typ (Raumgruppe $I\bar{4}3m$). Die Struktur von Na_3SbS_4 basiert dabei auf Weissenberg-Filmdatei dreier Schichten, α - K_3SbS_4 wurde nur anhand von Pulverdiffraktogrammen diesem Typ zugeordnet. Der Sb–S-Abstand beträgt für Na_3SbS_4 232 pm. Die Strukturen können als kubisch innenzentrierte Packung idealer SbS_4 -Tetraeder beschrieben werden. Eine weitere, mit β bezeichnete Form von K_3SbS_4 wurde als Nebenprodukt aus Nb-haltigen Schmelzen erhalten [18]. Diese Phase kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, der sich jedoch in die Reihe der anderen Pentelate mit kubisch flächenzentrierter Anordnung der (ψ -)Tetraederanionen strukturell einordnen lässt (s. u.). Die Sb–S-Abstände betragen 234.0 bis 235.5 pm. Rb_3SbS_4 [19] und Cs_3SbS_4 [20], die

ebenfalls nur als Nebenprodukte erhalten und deren Kristallstrukturen in Kurzpublikationen berichtet wurden, sind isotyp und kristallisieren im orthorhombischen K_3VS_4 -Typ. Die Sb–S-Abstände der nahezu idealen Tetraeder-Anionen liegen wieder im engen Bereich zwischen 231.7 und 233.6 pm (Tab. 6), die Koordinationszahl der A-Kationen ist auf sieben erhöht.

Die Wasser-Gehalte der bekannten Hydrate der Alkalimetall-Sulfido-Antimonate(V) A_3SbS_4 (von den Antimonaten(III) sind keine Hydrate bekannt) nehmen mit steigendem Ionenradius der A-Kationen ab: Die am längsten bekannte Verbindung dieser Strukturfamilie ist das sogenannte ‚Schlippe’sche Salz‘, das Natrium-Nonahydrat $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, dessen Struktur mehrfach detailliert untersucht wurde [21–23]. Hier sind zwei der drei Na^+ -Ionen oktaedrisch ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert; die Koordinationssphäre der Na^+ -Ionen der dritten Lage besteht aus drei Oxid- und drei Sulfid-Ionen. Die

Na^+ -Ionen befinden sich ungeachtet ihrer Hydratation auf vergleichbaren Positionen wie die A^+ -Kationen in den wasserfreien Antimonaten(III), ihre Koordinationsoktaeder sind auch hier über zwei Flächen zu Trimeren verknüpft (s. a. Symmetriebezüge unten). Für das entsprechende Kaliumsalz wurde bislang nur die Kristallstruktur des 4 1/2-Hydrats $\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beschrieben [24]. Die Existenz weiterer Hydrate ist zwar in der Literatur erwähnt [25], jedoch nicht z. B. durch Strukturanalysen belegt. Von Rb_3SbS_4 ist bislang kein wasserhaltiges Salz bekannt, was aber auf die bislang wenig systematischen Untersuchungen dieser Verbindungsklasse zurückzuführen sein wird. Das hier vorgestellte Monohydrat von Cs_3SbS_4 , d. h. des Salzes mit dem größten Alkalimetall-Gegenion, ist zugleich das Hydrat mit dem geringsten Wassergehalt in der Reihe der Alkalimetall-Sulfido-Antimonate(V). Da von allen Salzen auch Strukturbestimmungen der wasserfreien Formen vorliegen, lassen sich die Volumina der Kristallwassermoleküle jeweils aus den Differenzen ermitteln (Abb. 7). Mit der Größe des Gegenions nimmt das von den Wassermolekülen eingenommene Molvolumen von $27.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ in der Na- bis auf $19.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$ in der Cs-Verbindung ab. Diese Werte entsprechen insgesamt den Molvolumina von Wasser in anderen Salzhydraten.

In der Reihe der Sulfido-Antimonate(III) und -(V) steigen die Molvolumina proportional zum Volumenbedarf der Gegenionen, der in Abbildung 7 durch die dritten Potenzen der A^+ -Ionenradien nach Shannon (CN = 6) berücksichtigt ist. Bemerkenswert ist auch die Ähnlichkeit der Volumina der Antimonate(III) mit

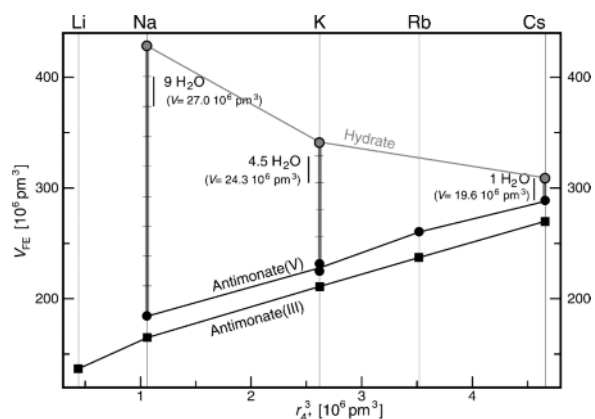


Abbildung 7. Volumina pro Formeleinheit für die Alkalimetall-Antimonate(III) A_3SbS_3 und die (Hydrat)-Antimonate(V) $\text{A}_3\text{SbS}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

denen der jeweiligen Antimonate(V), die leicht mit der stereochemischen Aktivität des ‚Lone Pairs‘ von Sb(III) erklärt werden kann.

Die Koordinationszahlen sowie die A–S-Abstände (Tab. 6, letzte zwei Spalten) zeigen in allen Alkalimetall-Sulfidoantimonat(hydrat)en ebenfalls konsistente Verläufe: Die Koordinationszahl von A steigt von 4 bzw. 5 S in Li_3SbS_3 über 6 S/O bzw. 4(+4) S in den verschiedenen Natrium-Salzen auf 6 S bis 1 + 7 bzw. 2 + 5 (für O + S) im Caesium-Monohydrat. Die kürzesten A–S-Kontakte (Tab. 6, d_{A-S}) sind dabei i. A. etwas kleiner als die (in Klammern angegebene) Summe der Ionenradien nach Shannon (Li: 247 (260) pm; Na: 283–294 (286) pm; K: 311–324 (320) pm; Rb: 325, 326 (336) pm; Cs: 342, 343 (361) pm).

Packungsaspekte in Alkalimetall-Sulfido-Antimonat(III/V)(hydrat)en

Mit Ausnahme von Li_3SbS_3 und den Na/K-Antimonaten(V) mit Ti_3VS_4 -Strukturtyp, in denen eine kubisch innenzentrierte Packung von Tetrasulfidoantimonat-Anionen vorliegt, können alle Antimonate(III/V) und zwei der drei Hydrate einheitlich ausgehend von einer kubisch flächenzentrierten Packung der komplexen (ψ -)Tetraeder-Anionen (X) beschrieben werden. Die jeweils drei A^+ -Gegenionen sind in den Tetraeder- und Oktaederlücken dieser Basispackung zu finden. Bedingt durch diese strukturellen Gemeinsamkeiten lassen sich die Kristallstrukturen von A_3X^* als verzerrte Varianten des BiF_3 -Strukturtyps (z. B. auch von K_3Sb) der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ beschreiben. Der zugehörige vereinfachte Symmetriestammbaum nach Bärnighausen ist in Abbildung 8 gezeigt [44–47].

Mit Ausnahme des Li-Salzes [14] kristallisieren alle Antimonate(III) im Na_3AsS_3 -Typ in der kubischen Raumgruppe $P2_13$. Ausgehend von der Basispackung A_3X der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kann die Symmetriereduktion zu diesem Strukturtyp über zwei t_2 -Abstiege nach $F\bar{4}3m$ und $F23$ sowie einen abschließendem k_4 -Übergang beschrieben werden (Abb. 8, links). Die Sb-Atome als Zentren der komplexen Anionen liegen dann auf Wyckoff-Lagen $4a$ (x, x, x mit $x \approx 1/4$) und es verbleibt 3 (C_3) als Punktgruppe des komplexen Anions. Die A-Kationen in den Oktaederlücken (A(3) in den Titelverbindungen) liegen auf den gleichen Wyckoff-Lagen bei $x \approx 3/4$. Die Posi-

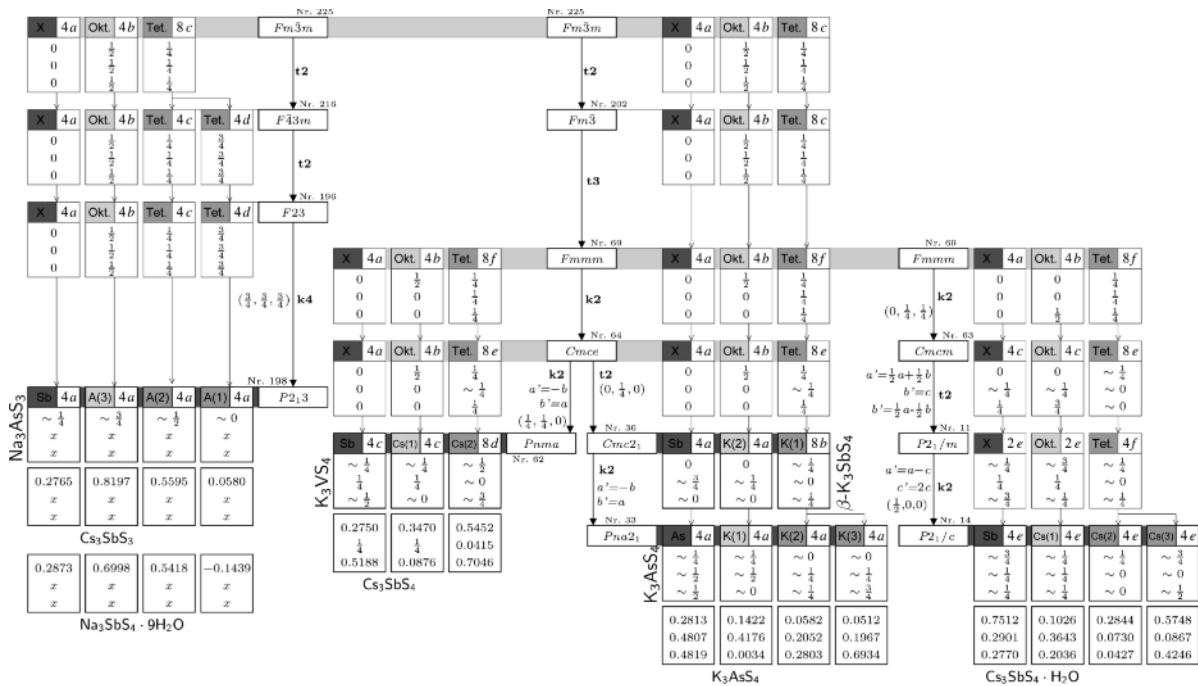


Abbildung 8. Vereinfachter Bärnighausen-Stammbaum für die Alkalimetall-Sulfido-Antimonate(III) A_3SbS_3 und die (Hydrat-)Antimonate(V) $A_3SbS_4(\cdot nH_2O)$, die sich von einer kubischen flächenzentrierten Anordnung der Sulfido-Anionen (X) ableiten lassen, in deren Tetraeder- (Tet.) und Oktaderlücken (Okt.) die Alkalimetallkationen eingelagert sind.

tionen der Tetraederlücken spalten in zwei 4a-Lagen auf, die beobachteten Lagereparameter weichen mit $x = 0.0580$ bzw. 0.5595 (für Cs_3SbS_3 , Tab. 2) nicht sehr stark von den Idealwerten $x = 0$ und $1/2$ ab. Beim ‚Schlippe’schen Salz‘, das ebenfalls in der Raumgruppe $P2_13$ kristallisiert, sind die gleichen Sb- und Kationen-Positionen besetzt wie in den wasserfreien Antimonaten(III), obwohl die Kationen von H_2O -Molekülen koordiniert sind und SbS_4 - statt SbS_3 -Anionen vorliegen.

Die vier weiteren Strukturtypen K_3VS_4 , β - K_3SbS_4 , K_3AsS_4 und $Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$ lassen sich ausgehend von der Untergruppe $Fm\bar{3}m$ ($Fm\bar{3}m \xrightarrow{k_2} Fm\bar{3} \xrightarrow{t_3} Fm\bar{3}m$) der $Fm\bar{3}m$ -Basisstruktur ableiten. Für die orthorhombischen Strukturtypen der wasserfreien Pentelate(V) (Abb. 8, Mitte) bleibt die Metrik der Zelle dabei pseudokubisch, die Gitterparameter liegen jeweils bei ca. 1000 pm. Nach einem klas-sengleichen Symmetrieabstieg $Fm\bar{3}m \xrightarrow{k_2} Cmce$ führt die Dezentrierung (mit Achstausch und Ursprungsverschiebung) gemäß $Cmce \xrightarrow{k_2} Pna2_1$ direkt zum K_3VS_4 -Typ von Rb_3SbS_4 und Cs_3SbS_4 , in dem die Punktgruppe der SbS_4 -Anionen auf $.m$ reduziert ist. Der

Vergleich der z. B. für Cs_3SbS_4 beobachteten Lagereparameter mit den transformierten Idealwerten des BiF_3 -Typs zeigt wieder die gute Übereinstimmung. Ausgehend vom Modell der Raumgruppe $Cmce$ lässt sich durch einen ersten t_2 -Übergang die β - K_3SbS_4 -Struktur (Raumgruppe $Cmc2_1$) in einem weiteren klas-sengleichen Symmetrieabstieg k_2 der K_3AsS_4 -Typ (Raumgruppe $Pna2_1$) erreichen. Die beobachteten Parameter (im Stammbaum angegeben sind die Werte für K_3AsS_4 [48]) stimmen wieder recht gut mit den Lagen der Basisstruktur überein. Dies gilt wegen des eingelagerten Kristallwassers nicht mehr für $Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$ (Abb. 8, rechts). Dessen monokline Struktur lässt sich mit einem Gesamtindex von 8 aus dem o.g. $Fm\bar{3}m$ -Modell ableiten, indem zunächst die Zentrierung reduziert wird ($Fm\bar{3}m \xrightarrow{k_2} Cmcm$). Die beiden folgenden Symmetrierniedrigungen ($Cmce \xrightarrow{t_2} P2_1/m \xrightarrow{k_2} P2_1/c$) sind mit einer Zelltransformation und -vergrößerung verbunden, die dem Bezug der beiden in Abbildung 2b eingezeichneten Zellen entspricht. Alle Atome befinden sich in der Struktur von $Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$ dann letztlich auf allgemeinen Lagen 4e.

Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchungen gemischter Oxido/Sulfido-Metallate des Antimons gelang die Synthese und vollständige strukturelle Charakterisierung der reinen Sulfido-Antimonate(III) Rb_3SbS_3 und Cs_3SbS_3 , die isotyp zu Na_3SbS_3 im kubischen Na_3AsS_3 -Typ kristallisieren und isolierte ψ -tetraedrische SbS_3^{3-} -Anionen enthalten. Die Reihe der Salze dieses Anions wurde zudem durch die Synthese und eine Kristallstrukturbestimmung des Kaliumsalzes K_3SbS_3 vervollständigt. Bei Arbeiten in wässrigen Lösungen konnte das Monohydrat des *Ortho*-Sulfido-Antimonats(V), $\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhalten werden, das in einem eigenen monoklinen Strukturtyp kristallisiert, jedoch nahezu ideale Tetraeder-Anionen SbS_4^{3-} enthält. Die Verbindung ergänzt die noch unvollständige Reihe der Hydrate um den Vertreter mit dem geringsten Wassergehalt. Die chemische Bindung in zahlreichen *Ortho*-Sulfido-Antimonat-Salzen wurde mittels FP-LAPW-Rechnungen analysiert, wobei der Vergleich der Zustandsdichten mit den Ergebnissen von Molekülorbital-Berechnungen die Interpretation der chemischen Bindung erleichtert. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Charakter des ‚Lone Pairs‘ von Sb(III). Ähnlich wie in den molekularen

Pentel(III)-Trihalogeniden handelt es sich dabei nicht um ein ‚nichtbindendes‘ Elektronenpaar, sondern die beiden relevanten ‚ a_1 ‘-Zustände bei -7 eV und am Fermi-Niveau haben hohe S-Anteile und Sb–S- p σ -bindenden und -antibindenden Charakter. Die dem ‚Lone Pair‘ entsprechende, leicht erkennbare Elektronendichte macht sich nicht nur stereochemisch, sondern auch in den stark differierenden Volumina der Bader-Bassins von Sb bemerkbar. Diese Unterschiede führen dazu, dass die Molvolumina der tetraedrischen $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}$ - und der pseudotetraedrischen $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3^{3-}$ -Anionen direkt vergleichbar sind. Da auch die Formen der Anionen ähnlich (hochsymmetrisch) und ihre Ladung gleich (drei) ist, sind die komplexen Sulfido-Antimonat-Ionen in fast allen Salzen nach dem Motiv der kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet, und die (insgesamt drei) Tetraeder- und Oktaederlücken mit den A-Kationen besetzt. Dieser Bezug zwischen den Strukturen vieler Salze ist kristallographisch mit einem Gruppe-Untergruppe-Stammbaum gezeigt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung. Frau A. J. Lehner danken wir für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934.
 [2] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 479.
 [3] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 819.
 [4] A. J. Lehner, K. Kraut, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 127.
 [5] A. J. Lehner, C. Röhr (in Vorbereitung).
 [6] A. J. Lehner, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2013**, 68b, 761.
 [7] A. Lehner, Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg (Deutschland), **2013**.
 [8] A. J. Lehner, M. Braitsch, C. Röhr, *Z. Kristallogr.* **2012**, 227, 557.
 [9] M. Palazzi, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 5, 1772.
 [10] M. Palazzi, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 516.
 [11] P. B. Kempa, M. Wiebcke, J. Felsche, *Acta Crystallogr.* **1990**, B46, 729.
 [12] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 220.
 [13] M. Schwarz, M. Haas, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 360.
 [14] S. Huber, C. Preitschaft, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2542.
 [15] C. Pompe, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 296.
 [16] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 199.
 [17] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
 [18] W. Bensch, K. Dürichen, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, 212, 95.
 [19] W. Bensch, P. Dürichen, *Z. Kristallogr. NCS* **1996**, 211, 636.
 [20] W.-W. So, B. R. Martin, P. K. Dorhout, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 302.
 [21] A. Grund, A. Preisinger, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 363.
 [22] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 19.
 [23] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, G. Heger, K. Hiebl, W. Mikenda, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 215.
 [24] H. Mayer, K. Mereiter, *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 515.
 [25] A. D. Donk, *Chem. Weekblad* **1908**, 5, 529.
 [26] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.

- [27] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
- [28] X-SHAPE (version 1.03), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2005**.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [30] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [31] M. Palazzi, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 3175.
- [32] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [33] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 426551 (Cs_3SbS_3), 426552 ($\text{Cs}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 426553 (K_3SbS_3) und 426554 (Rb_3SbS_3) erhalten werden.
- [34] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. TU Wien, Vienna (Austria), **2006**, ISBN3-9501031-1-2.
- [36] J. K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom, F. Cricchio, F. Bultmark, E. K. U. Gross, ELK (Version 2.1.15), The Elk – FP-LAPW Code, **2013**. <http://elk.sourceforge.net>.
- [37] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [38] A. O. de-la Roza, M. A. Blanco, A. M. A. M. Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 157.
- [39] A. O. de-la Roza, V. Luaña, *J. Comput. Chem.* **2010**, *32*, 291.
- [40] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), **1996**.
- [41] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.
- [42] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [43] M. Atanasov, D. Reinen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5450.
- [44] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 15.
- [45] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Crystallogr.* **2006**, *A62*, 115.
- [46] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, *9*, 139.
- [47] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519.
- [48] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2378.