

Synthese und Kristallstrukturbestimmung der Trithionate $\text{Rb}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6$

Elisabeth Irran, Lars von Chrzanowski

Institut für Chemie, Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Keywords: Trithionates; Crystal structure

Die einfachsten Polythionate sind die Trithionate, welche sich von den Disulfaten durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom ableiten. Bisher sind von den Trithionaten nur $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ [1] und $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{SO}_2$ [2] strukturell untersucht worden.

Durch Oxidation vom Natriumthiosulfat mit H_2O_2 erhält man nach Abtrennen von Natriumsulfat das Natriumtrithionat frei von anderen Polythionaten. Durch Kationenaustausch konnten daraus unter Verwendung von RbCl bzw. $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Trithionate $\text{Rb}_2\text{S}_3\text{O}_6$ als Einkristalle und $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6$ in Form von kristallinen Pulvern erhalten werden.

$\text{Rb}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ist orthorhombisch ($Pnma$, $a = 1006.89(3)$, $b = 596.02(2)$, $c = 1426.90(4)$ pm) und kristallisiert isotyp zu $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ [1]. Das $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -Anion besteht aus zwei über ein S verknüpfte SSO_3 -Tetraedern mit S–S-Abständen von 211.0(2) bzw. 207.5(2) pm und einem S–S–S-Winkel von 106.18(8)°. Die Anionen liegen auf Spiegelebenen, die Sauerstoffe sind ekliptisch angeordnet. Die Rubidium-Ionen sind von neun Sauerstoffatomen umgeben.

Die Kristallstruktur von triklinem $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ($P\bar{1}$, $a = 810.16(1)$, $b = 796.63(1)$, $c = 771.80(1)$ pm, $\alpha = 88.8508(9)$, $\beta = 115.5858(9)$, $\gamma = 94.388(1)^\circ$) wurde aus konventionellen Pulverbeugungsdaten (Siemens D5000) mit Direkten Methoden bestimmt. Auch hier sind die Sauerstoffatome der $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -Anionen ekliptisch angeordnet (Abb. 1), die Abstände liegen im Bereich der von $\text{Rb}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Ein Cäsium-Kation ist von neun, das andere von acht Sauerstoffatomen benachbart.

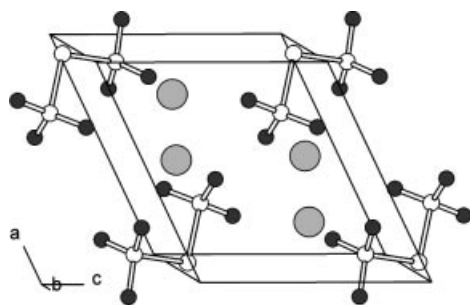


Abb. 1 Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (grau: Rb^+ , weiß: S, schwarz: O)

[1] J. M. Stewart, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1967.

[2] A. Kornath, F. Neumann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2708.

DOI: 10.1002/zaac.200470077

Preparation and Crystal Structure of $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$

Marta Jabłońska, Arno Pfitzner*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

Keywords: silver ion conductors; Silver chalcogenide halides

Due to their multiple applications, numerous efforts have been made in the past to synthesize new ion conducting materials with both optimized conductivity and chemical stability. Proton, silver and lithium ion conductors are of special interest among various cation conducting materials. Thus, we recently started a systematic exploration of new silver ion conducting materials in order to determine the influence of various structural and chemical parameters on the ion mobility in the solid state [1].

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$ was synthesized by solid state reaction of stoichiometric amounts of AgI , Ag , P , and S in the ratio 2:3:1:4. The crystal structure was determined at room temperature by single crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the hexagonal system, space group $P6_3mc$ (No. 186) with $a = 7.396(1)$ Å, $c = 12.224(1)$ Å, $V = 579.1(1)$ Å³, and $Z = 2$ (data at 295 K). The structure refinement converged to $R_1 = 0.0390$ and $wR_2 = 0.0996$ for 2648 independent reflections and 51 parameters. As one might see in Fig. 1, P atoms coordinated by four S atoms constitute regular tetrahedra which form layers stacked along c . The Ag atoms lie between the PS_4^{3-} ions and are strongly disordered. Due to the presence of both, halide ions and chalcogenide ions one can expect enhanced ionic conductivity in this compound.

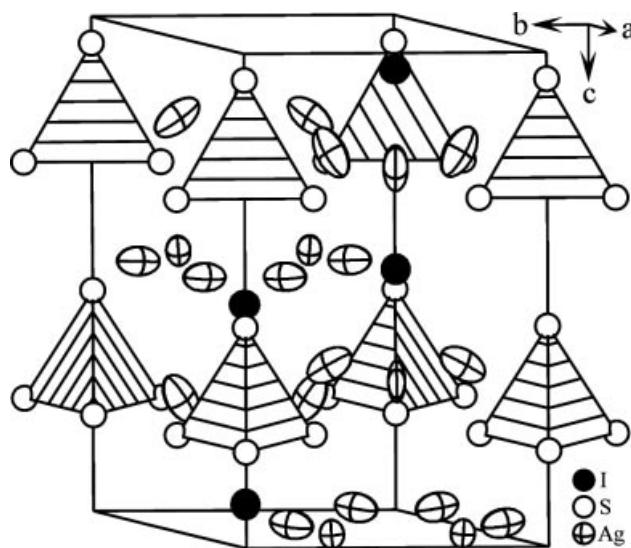


Fig. 1 Section of the crystal structure of $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$. The tetrahedra are centered by P atoms.

[1] T. Nilges, S. Reiser, J. H. Hong, E. Gaudin, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5888.

DOI: 10.1002/zaac.200470078