

Untersuchungen zum Strukturaufbau von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$

Claus Wibbelmann und Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal

Z. Naturforsch. **36a**, 836–841 (1981); eingegangen am 20. Juni 1981

Structural Relationship Between $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ and $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$

The compounds of the analytical composition $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ and AsPS_4 have been prepared by elemental synthesis. Vibrational spectra of both compounds have been recorded and their structure was proposed therefrom. $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ has a cage-like structure (C_{2v} symmetry). The compound AsPS_4 is polymeric (C_{2v} symmetry) and it will be better formulated as $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$. Mass spectra of the two compounds have been reported. Some X-ray diffraction data, the melting temperatures and the density values have been given.

Einleitung

Eine beachtliche Anzahl von Thiophosphaten ist schon seit den Arbeiten von Glatzel [1] zu Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt, jedoch sind, abgesehen von wenigen Ausnahmen wie Na_3PS_4 und K_3PS_4 [2] und einigen Metallthiophosphaten [3, 4], bisher weder Kristallstrukturbestimmungen noch spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden. Bemerkenswert sind die chemischen Eigenschaften von „typischen“ Metallthiophosphaten [1] (Unlöslichkeit in sauren und neutralen anorganischen und organischen Medien, Reaktion mit basischen und oxidierenden Reagenzien), die eindeutig einen kovalenten Aufbau belegen.

Thiophosphate des Typs MePS_4 , beispielsweise mit $\text{Me} = \text{As}$ oder Sb , können als quasi-isotope Verbindungen von Phosphorsulfiden, die alle polycyclische Strukturbauweise [5, 6] aufweisen, aufgefaßt werden. Auf diese Weise können sinnvolle Strukturvorschläge aufgestellt und die Spektreninterpretation erleichtert werden. Ein anderer interessanter Aspekt ist das reaktive Verhalten solcher Arsen- bzw. Antimon-Thiophosphorverbindungen gegenüber flüsigem NH_3 oder Aminen, das gewisse Parallelen zu dem von Phosphor- [7] und Arsensulfiden [8–10] aufzeigen sollte und zu neuen Verbindungsklassen führen müßte.

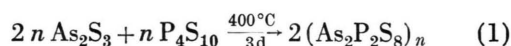
Experimentelles

Bei der Darstellung von Arsenanthiophosphat nach der Methode von Glatzel [1] ($\text{As}_2\text{S}_3 + \text{P}_4\text{S}_{10}$) oder

durch Elementarsynthese fallen je nach Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen Produktgemische an. Durch Sublimation (10^{-2} Torr, Temperaturgefälle $375 - 325^\circ\text{C}$) gelang es uns diese Gemische zu trennen und zwei gelbe kristalline Verbindungen der analytischen Zusammensetzung $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und AsPS_4 zu erhalten und diese schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren.

Die Verbindung $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ läßt sich am besten aus den Elementen bei Verwendung von Schwefelüberschuß ($\text{As} : \text{P}_{\text{rot}} : \text{S} = 2 : 2 : 5$) bei etwa 350°C in geschlossenen Ampullen darstellen. Verunreinigungen bzw. Nebenprodukte werden durch CS_2 -Extraktion entfernt. Eine Sublimation kann nachgeschaltet werden. Sowohl Sublimieren als auch langsames Abkühlen einer $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ -Schmelze ($0,01^\circ\text{C}/\text{min}$) liefern zwar gut ausgebildete, aber leider immer verzwillingte, zur Kristallstrukturbestimmung ungeeignete Kristalle. Lösungsmittel, die eine Umkristallisation erlauben würden, konnten bislang nicht aufgefunden werden.

Die Substanz der analytischen Zusammensetzung AsPS_4 , die nach unserer Meinung besser als $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ zu formulieren ist (siehe Diskussion), kann zum einen nach Glatzel [1] nach



oder zum anderen aus den Elementen bei Schwefelüberschuß ($\text{As} : \text{P}_{\text{rot}} : \text{S} = 2 : 2 : 12$; 450°C , 2 d, geschlossene Ampullen) in Form von gelben sehr feinen Nadeln oder Nadelbüscheln dargestellt werden. Die Reinigung ist analog der von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$. Auch für $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ konnten bislang noch keine geeigneten Kristalle zur Kristallstrukturbestimmung erhalten werden. Sowohl $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ als auch $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ sind

Reprint requests to PD Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland.

0340-4811 / 81 / 0800-0836 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

längere Zeit an Luft beständig, und in siedendem Wasser findet nur sehr langsam hydrolytische Spaltung (H_2S -Geruch) statt.

Erwähnenswert ist noch, daß zwischen $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ teilweise Mischbarkeit anzunehmen ist, was das Auftreten der eingangs erwähnten Produktgemische verstehen läßt. Beide Verbindungen lassen sich nach



unter bestimmten Bedingungen ineinander überführen.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-Phil-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton Ion Laser, Spectra Physics, Modell 164/01) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung sind bereits anderweitig eingehend beschrieben [11, 12]. Die IR-Spektren wurden mit einem Acculab 6 registriert. Die Elektronenstoßionisations-Massenspektren wurden freundlicherweise von Frau Dipl.-Chem. C. Lensch, Göttingen, und die Felddesorptions-Massenspektren vom Mikroanalytischen Laboratorium

Dr. F. Pascher, Bonn, aufgenommen. Die Röntgen-Diffraktometerpulverdaten wurden mit einem ISO-DEBEYFLEX 1000-Gerät (Fa. Seifert) erhalten.

Ergebnisse

Die Raman-Feststoffspektren von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ sind in Abb. 1 dargestellt. Die gemessenen Frequenzwerte (cm^{-1}) sind mitsamt ihren Intensitätsangaben und einer teilweisen Zuordnung in Tab. 1 zusammengefaßt.

Abbildung 2 zeigt das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum des $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$. In Abb. 3 sind das Elektronenstoßionisations- und das Felddesorptions-Massenspektrum von $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ aufgeführt. Die Pulverdiffraktometer-Daten beider Arsenphosphor-thioverbindungen sind in Abb. 4 angegeben.

Die Dichtewerte, bestimmt nach der Schwebemethode, ergaben sich zu $d(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7) = 2,61 \text{ g/cm}^3$ und $d((\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n) = 2,45 \text{ g/cm}^3$ (Toluol, $23,5^\circ\text{C}$, jeweils Messungen an 8 verschiedenen Proben, max. Standardabweichung 3%). Beide Substanzen schmelzen peritektisch, $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ bei etwa 400°C (Heizrate 5°C/min) und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ bei etwa 440°C (Heizrate 2°C/min).

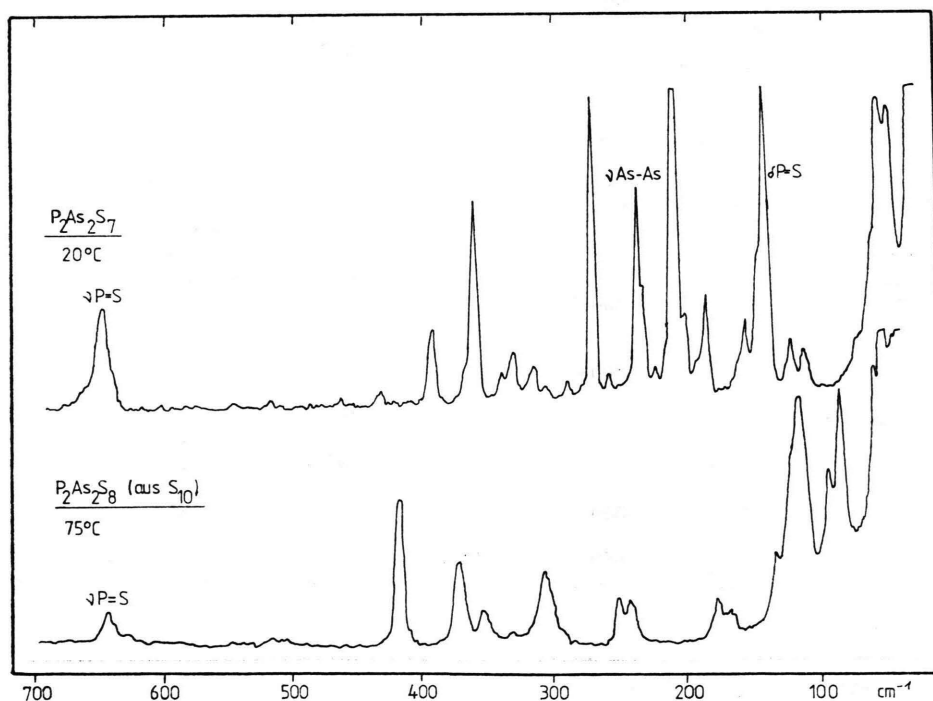


Abb. 1. Raman-Feststoffspektren von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$.

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der kristallinen Verbindungen P_4S_7 [14, 15], $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ mitsamt Intensitätsangaben und einer teilweisen Zuordnung.

P_4S_7 [14, 15]			$\text{P}_2\text{As}_2\text{S}_7$			$(\text{P}_2\text{As}_2\text{S}_8)_n$		
RE	IR	Zuordng.	RE	IR	Zuordng.	RE	IR	Zuordng.
			45,5 vs			54, 59 vvs vs		
48 vs, 66 vs, 73 s, 96 w			53, 58, 70 vs sh sh 109 w 119,5 w			83, 91, 100 vvs vs sh		
123 sh 130 sh 136 vs 149 mw	132 s 136 sh 145 mv	$\nu_{14}(A_2)$ $\nu_{21}(B_1) + S_6$ $\nu_9(A_1)$ $\nu_{27}(B_2)$	139 vs 144 sh 153 w		$\nu_9(A_1)$	116 vvs 122 s 133 vs		$\delta_{\text{P-S}}$
188 vs	184 ms	$\nu_8(A_1)$	183,5 m 191 w 199 mw 208 vvs 221 vw		$\nu_8(A_1)$	168 m 178 ms 200 vw		
214 s 230 vs	215 sh 218 m	$\nu_{13}(A_2)$ $\nu_{26}(B_2)$	232 shm					
237 s 245 ms	232 s 236 sh 244 ms	$\nu_7(A_1)$ $\nu_{20}(B_1)$ $\nu_{25}(B_2)$	236 ms		$\nu_5(A_1)$	242 m 251 m		
302 ms 317 sh	300 ms 320 w	$\nu_6(A_1)$ $\nu_{24}(B_2)$	257 vw 269 vs 289 vw 305 vw 315 w	285 w		308 s	305 wm	
324 mw	324 w	$\nu_{19}(B_1)$	330 w	320 m		333 w		
344 vs	344 w	$\nu_5(A_1)$ $+ \nu_{12}(A_2)$	339 w					
			359 ms	350 m		354 m 373 s		
390 sh	388 m	$\beta\text{P}_4\text{S}_6$	392 mw	380 m			385 w 400 vw	
398 ms 413 m 434 mw 443 s 448 sh 467 vw 480 mw 505 vw	400 m 421 ms 471 sh 487 s 503 sh	$\nu_4(A_1)$ $\nu_{23}(B_2)$ $\nu_{11}(A_2)$ $\nu_3(A_1)$ $\nu_{10}(A_2)$ $\nu_{22}(B_2)$ $\nu_2(A_1)$ $\nu_{17}(B_1) + S_6$	434 w 464 vw	430 sh 460 s		418 vs 496 w	420 w	
			520 w			507 w 516 w	509 vs 525 vs	
543 vw	550 s	$\nu_{16}(B_1)$	548 w	540 vs	$\nu_{16}(B_1)$		580 sh 590 mw	
667 mw	667 vs 675 sh	$\nu_{15}(B_1)$	653 s 667 sh	650 vvs 670 sh	$\nu_1(A_1)$ $\nu_{15}(B_1)$	647 wm 661 w	640 s 660 m	$\nu_{\text{P-S}}$ $\nu_{\text{P-S}}$
685 sh	681 ms	$\nu_1(A_1) + \beta\text{P}_4\text{S}_6$						

(s = strong; m = medium; w = weak; v = very; sh = shoulder)

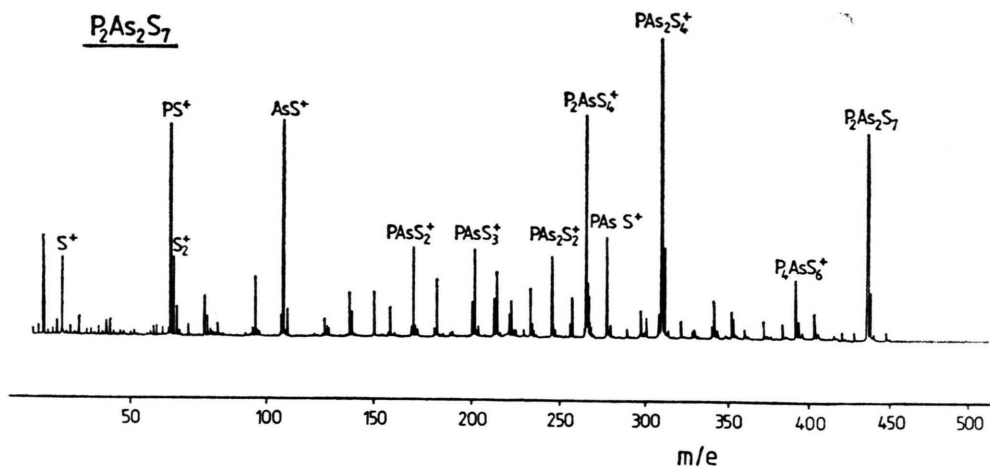


Abb. 2. Elektronenstoßionisations-Massenspektrum des $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (300 °C, 70 eV, 10^{-5} Torr) mit Zuordnung der intensiveren Signale.

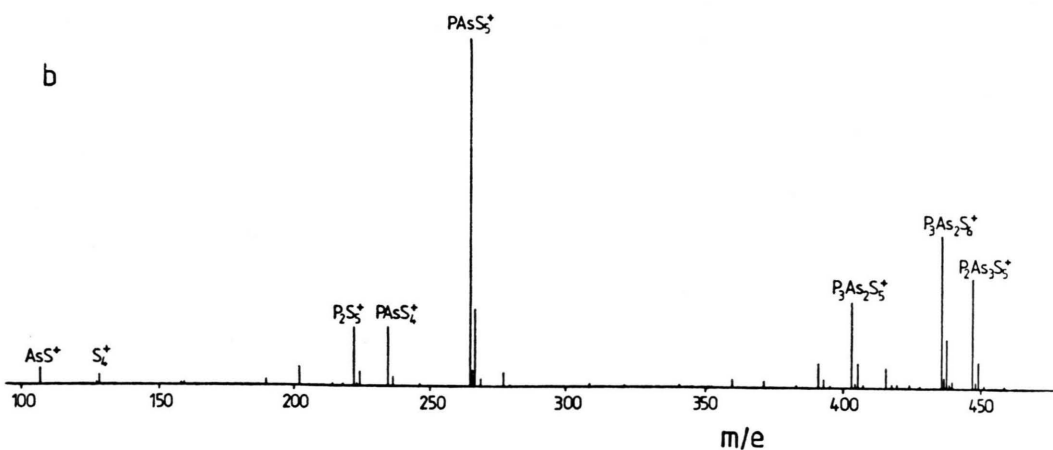
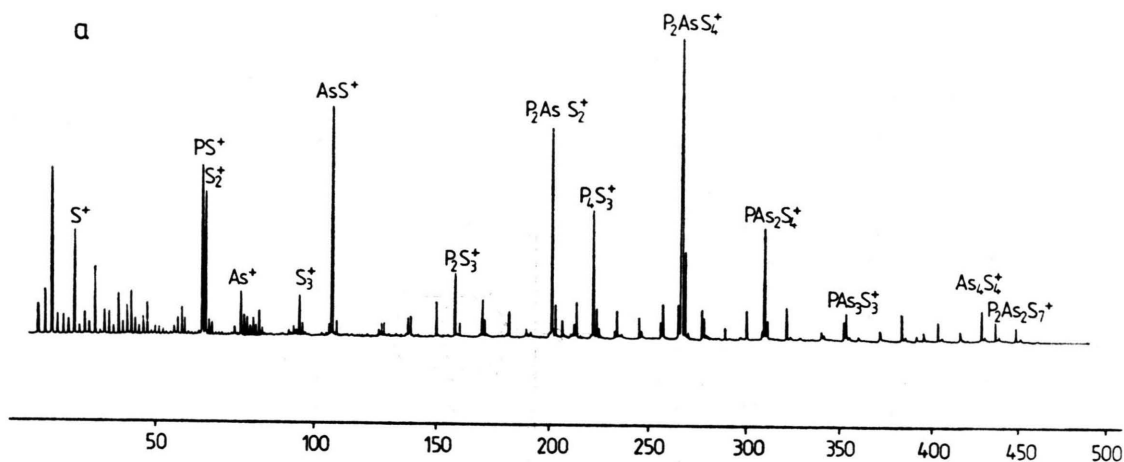


Abb. 3. Massenspektren von $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ mit Zuordnung der intensiveren Signale. a) Elektronenstoßionisations-Massenspektrum (350 °C, 70 eV, 10^{-5} Torr); b) Felddesorptions-Massenspektrum (35 mA).

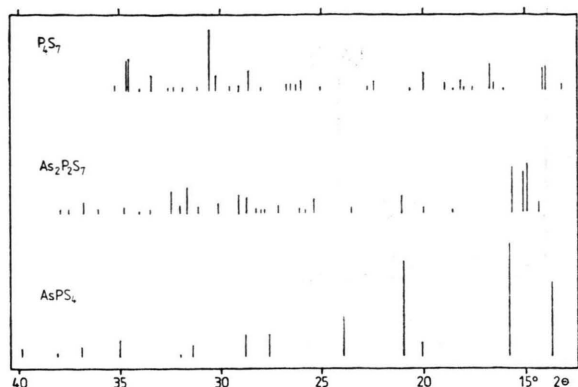


Abb. 4. Pulverdiffraktometer-Reflexe von P_4S_7 , $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ (Cu Ni-F; 35 kV; 20 mA; $1^\circ/12,5$ mm; $1,2^\circ/\text{min}$; 2 K; 3 sec; Papier 15 mm).

Diskussion

Von der Existenz zweier schwefelreicher Arsenphosphor-Verbindungen berichtet erstmals Smail [13], die sie bei der Umsetzung von As_4S_4 und P_4S_{10} und anschließender Sublimation des Reaktionsproduktes erhielt. Nach ihren mitgeteilten Raman-Frequenzen zu urteilen, konnte sie jedoch keine gute Auftrennung beider Substanzen erreichen. Optimierung der Sublimationsbedingungen und/oder Synthese aus den Elementen führten uns zu den reinen Verbindungen $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$, deren Schwingungsspektren (Abb. 1) sich grundlegend voneinander unterscheiden.

Die Schwingungsspektren von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ machen es durch das Auftreten charakteristischer Schwingungsbanden (z. B. $\text{P}=\text{S}$ - oder $\text{As}-\text{As}$ -Gruppierung), ihrem Linienreichtum und ihrer Ähnlichkeit mit dem P_4S_{10} -Schwingungsspektrum [14, 15] sehr wahrscheinlich, daß ein käfigstrukturiertes $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ -Molekül als Baueinheit vorliegt. Unser Strukturvorschlag einer solchen Baueinheit ist in Abb. 5 wiedergegeben. Ein solches Molekül hat C_{2v} -Symmetrie und eine Schwingungsanalyse [16] ergibt dafür

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9 A_1 + 5 A_2 + 7 B_1 + 6 B_2,$$

wobei alle Species Raman-aktiv und außer A_2 auch ultrarotaktiv sind. Die vorgeschlagene Zuordnung

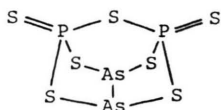


Abb. 5. Strukturvorschlag für $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (C_{2v} -Symmetrie).

der Schwingungsfrequenzen des $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (Tab. 1) erfolgte im wesentlichen analog zu der des P_4S_{10} [14, 15].

Der Strukturvorschlag für $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ (Abb. 5) steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften, denn käfigstrukturierte Arsensulfide sind beispielsweise auch in organischen Lösungsmitteln wie CS_2 , Benzol u. a. m. sehr schwer löslich und chemisch relativ inert.

Die Schwingungsspektren des $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ (Abb. 1) zeigen, im Vergleich zu denen des $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$, ein ganz anderes Aussehen und sind wesentlich linienärmer. Nach unserer Meinung ist $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ polymer aufgebaut. Unser diesbezüglicher Strukturvorschlag (Symmetrie C_{2v}) ist in Abb. 6 dargestellt. Das Vorhandensein einer viel zu geringen Anzahl von beobachteten Schwingungsfrequenzen (erwartet werden 30 für eine $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8$ -Einheit) für die vorgeschlagene Struktur kann nicht überzeugend erklärt werden. Die Zuordnung ist lückenhaft, und letzte Klarheit kann nur eine Kristallstrukturbestimmung erbringen.

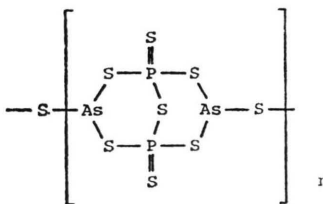


Abb. 6. Strukturvorschlag für $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ (C_{2v} -Symmetrie)

Das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum des $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ bei 300°C (Abb. 2) legt nahe, daß das Käfigmolekül $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ in größere und kleinere Teile (AsS^+ , PS^+ , S^+) zerbricht. Die größeren Bruchstücke As_2PS_4^+ und AsP_2S_4^+ , deren Struktur unbekannt ist, lagern sich wahrscheinlich einerseits in stabile Molekülonen um und werden andererseits unter AsS -, PS - und S -Abspaltung wiederum zu kleineren Teilchen wie As_2PS_3^+ , AsPS_3^+ und AsPS_2^+ ionisiert. Mit geringerer Intensität treten noch eine Reihe anderer kleinerer Bruchstücke und Rekombinationsprodukte auf.

Das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum des $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ (Abb. 3) ist nicht sehr aussagekräftig, weil ja in der Gasphase schon andere Species als im Kristall vorliegen müssen. Verschiedene Massenspektren, die in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen wurden, ergaben auch, daß bei niede-

ren Temperaturen (bis etwa 250 °C) praktisch nur Schwefelabspaltung stattfindet. Aussagefähiger ist das Felddesorptions-Massenspektrum des $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ (Abbildung 3). Offensichtlich werden bei dieser Methode größere und vor allem gemischte As-P-S-haltige Bruchstücke aus dem Kristall herausgeschlagen. Käfigstrukturierte Molekülonen sind, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Die mitgeteilten röntgenographischen Daten (Abb. 4) dienen der Charakterisierung beider Arsenphosphorthioverbindungen und zeigen für $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des P_4S_7 . In diesem Zusammenhang wurden auch die angegebenen Dichten bestimmt.

Die Strukturvorschläge für $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ lassen sich auch aus den Strukturen von Phosphorsulfiden in der Weise ableiten, daß jeweils eine P=S-Gruppierung durch ein As-Atom ersetzt wird, wobei durch die größeren As-Atome die be-

treffenden Winkel aufgeweitet werden, und für $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ ein käfigstrukturierter Aufbau noch möglich ist, beim $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ jedoch aus sterischen Gründen ein Polymeres gebildet wird.

Zusätzliche und weiterführende Informationen sollen Reaktionen von $\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$ und $(\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_8)_n$ mit Aminen wie z. B. Propylamin, Piperidin u. a. m. erbringen, wobei kristalline Solvolyseprodukte, die noch größere Strukturelemente der Ausgangsverbindungen enthalten, entstehen.

Anerkennungen

Herrn Prof. Dr. W. Bues möchten wir für sein stetig förderndes Interesse danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünewald sei für die sorgfältige Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

- [1] E. Glatzel, Z. anorg. Chem. **4**, 186 (1893).
- [2] G. Schäfer u. A. Weiss, Z. Naturforsch. **20b**, 665 (1965).
- [3] A. Weiss u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **18b**, 81 (1963), und Naturwiss. **47**, 495 (1960).
- [4] R. Diehl u. C.-D. Carpentier, Acta Cryst. **B34**, 1097 (1978), und die hier zitierte Literatur.
- [5] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold (Edit.): Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [6] H. G. von Schnering, Angew. Chem. **93**, 44 (1981).
- [7] E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 102 (1968).
- [8] M. Becke-Goehring u. H. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 73 (1969).
- [9] K. Sommer u. M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 182 (1965).
- [10] W. Lauer, M. Becke-Goehring u. K. Sommer, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 193 (1969).
- [11] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [12] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [13] E. J. Smail, Thesis, Cambridge 1973.
- [14] M. Somer, Dissertation TU Clausthal 1979.
- [15] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, Z. anorg. allg. Chem. **476**, 153 (1981).
- [16] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.