

Schwingungsspektren der Tetraphosphortetrasulfide

W. Bues, M. Somer und W. Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. 36a, 842–845 (1981); eingegangen am 1. Juli 1981

Vibrational Spectra of Tetraphosphorus Tetrasulphides

The solid-state i.r. and Raman spectra of the crystalline tetraphosphorus tetrasulphides — α -P₄S₄ and β -P₄S₄ — and the Raman spectrum of the α -P₄S₄ melt have been recorded. The observed frequencies of α -P₄S₄ were tentatively assigned to P₄S₄ molecules of the cradle type, possessing D_{2d} symmetry. An assignment of the β -P₄S₄ frequencies to a cage-like P₄S₄ unit with C₈ symmetry is proposed and based on comparison with similar P-S-compounds such as P₄S₃ and α -P₄S₅. All the tetraphosphorus tetrasulphides decompose during melting into P₄S₃, P₄S₇ and β -P₄S₆.

Einleitung

Mittlererweile sind zwei strukturell unterschiedliche Tetraphosphortetrasulfide, α -P₄S₄ und β -P₄S₄, bekannt, und die Existenz eines dritten, des sog. P₄S₄(P=S) mit exocyclisch gebundenem Schwefelatom wird diskutiert [1–5]. Sie sind schwingungsspektroskopisch nur unzureichend charakterisiert, über ihr reaktives Verhalten und ihre thermische Stabilität ist bislang wenig bekannt. Im Rahmen von systematischen Arbeiten von Phosphorsulfiden [6–9] wurden von uns auch die isomeren Tetraphosphortetrasulfide schwingungsspektroskopisch untersucht. Neuere thermodynamische Messungen an Tetraphosphortetrasulfiden wurden von Hoppe [10] durchgeführt.

α -P₄S₄ hat dieselben Strukturbauinheiten wie S₄N₄ [11]. Um die Zuordnung der α -P₄S₄-Spektren abzustützen, wurden auch die homologen und isostrukturellen Verbindungen As₄S₄ und As₄Se₄ [6, 12, 13] schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Strukturbausteine von β -P₄S₄ können vom käfigstrukturierten P₄S₃ [14] abgeleitet werden, wobei der basale P₃-Ring des P₄S₃ durch den Einbau eines Schwefelbrückenatoms aufgebrochen wird.

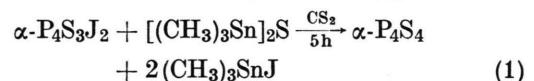
Experimentelles

Zur Darstellung des sog. P₄S₄(P=S) (siehe Diskussion) wurden stöchiometrische Mengen von P₄S₃ und α -P₄S₅ (1:1) in einer evakuierten Ampulle bis zur Homogenisierung aufgeschmolzen und danach 8 Monate bei 70 °C getempert [10, 15]. Da P₄S₄(P=S)

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität, Paul-Ernst-Str. 4, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

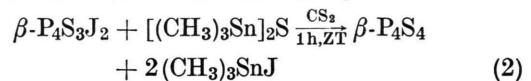
in CS₂ unlöslich sein soll, wurde das kristalline Reaktionsprodukt mehrmals mit CS₂ behandelt, um die eventuell nicht umgesetzten Ausgangssulfide zu entfernen. Das so erhaltene Produkt wurde für spektroskopische [6] und thermodynamische [10] Messungen verwendet.

Die Darstellung des α -P₄S₄ erfolgte nach dem von Griffin [5] beschriebenen Syntheseweg gemäß



in siedendem CS₂ mit Bis-trimethylzinn sulfid [16] als sulfurierendem und dejodierendem Agenz. Das α -P₄S₄, das bei 134 °C inkongruent schmilzt [10], fiel als goldgelbes Pulver an, wurde filtriert, mit abs. Äther gewaschen und letztendlich im Hochvakuum getrocknet.

β -P₄S₄ wird analog dem α -P₄S₄ jedoch aus β -P₄S₃J₂ [3, 17] und [(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]₂S gemäß



als goldgelbes Pulver erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mehrmals mit abs. Äther gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene β -P₄S₄ enthielt laut ³¹P-NMR-Spektrum [18] als Verunreinigung etwas P₄S₃ und etwas α -P₄S₅.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Raman-Spektrographen und Rubin-Pulslaser-Anregung (6943 Å bei 20 °C, etwa 400 mW Ausgangsleistung) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der grundsätzliche Aufbau des Spektrographen [19] und die hier benutzte Proben-

0340-4811 / 81 / 0800-0842 \$ 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 digitized 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.

anordnung [20] wurden bereits an anderer Stelle beschrieben. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Acculab 6-Gerät und der FIR-Spektron ein Interferometer (Beckman, Typ FS 720) verwendet.

Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren des festen und geschmolzenen $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ und das IR-Spektrum des Feststoffes. Die $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ -Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit den dazugehörigen Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die IR- und Raman-Spektren des festen $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Die Frequenzwerte

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des festen und geschmolzenen $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Raman 20 °C	IR 20 °C	Raman l, 300 °C	Zuordnung	Moden
211 m	208 vw	110 ms	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$	
		130 m	P_4S_7	
		185 s	P_4S_7	
		197 sh	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$	
220 sh	219 sh	$v_{10}(\text{B}_2)$	$\delta_{\text{P-S-P}}$	
		P_4S_3		
		$v_{14}(\text{E})$	$\delta_{\text{P-S-P}}$	
224 m	222 ms	230 s	P_4S_7	
		241 vw	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$?	
		266 w	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$	
266 ms	270 s	$v_9(\text{B}_2)$	$\nu_{\text{P-P}}$	
		280 ms	P_4S_3 + $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$	
		$v_3(\text{A}_1)$	$\delta_{\text{P-S-P}}$	
285 s		303 m	P_4S_7	
		$v_2(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{P-P}}$	
		$v_{13}(\text{E})$	$\delta_{\text{P-S-P}}$	
316 m	320 vw	340 s	P_4S_3	
		348 sh	P_4S_7	
		$v_7(\text{B}_1)$	$\delta_{\text{P-S-P}}$	
335 sh	334 mw	369 ms	$\beta\text{-P}_4\text{S}_6$	
		418 ms	P_4S_3	
		$v_{12}(\text{E})$	$\nu_{\text{P-S}}$	
340 m	339 w	$v_8(\text{B}_2)$	$\nu_{\text{P-S}}$	
		$\text{P}_4\text{S}_3 + \text{P}_4\text{S}_7$		
		$v_6(\text{B}_1)$	$\nu_{\text{P-S}}$	
359 m		$v_1(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{P-S}}$	
		$\text{P}_4\text{S}_3 + \text{P}_4\text{S}_7$		
		$v_{11}(\text{E})$	$\nu_{\text{P-S}}$	
426 sh	430 sh	511 sh	P_4S_7	
		(692 mw) ^a	P_4S_7	

(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, l = Schmelze.)

^a Nicht in Abb. 1 aufgeführt.

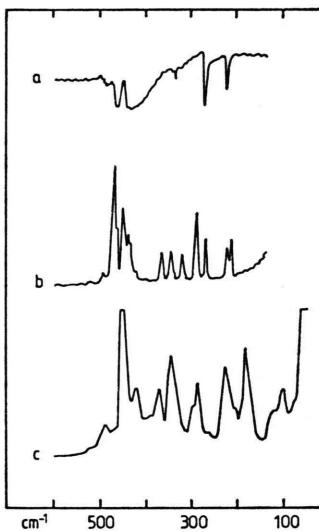


Abb. 1. Schwingungsspektren des $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$. a) IR, 20 °C; b) RE, 20 °C; c) RE, Schmelze, 300 °C.

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des festen $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ mitsamt Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Raman 20 °C	IR 20 °C	Zuordnung	Moden
113 sh		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_6$	
121 vw	122 vw	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	
142 m		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$	
150 w		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$	
185 m	188 m	$v_{11}(\text{A}')$	
192 m		$v_{18}(\text{A}')$	$\delta_{\text{P-S-P}}$
217 m	220 w	$v_{17}(\text{A}')$	$\delta_{\text{P-S-P}}$
227 s	226 mw	$v_{10}(\text{A}')$	$\delta_{\text{P-S-P}}$
243 ms		$v_{16}(\text{A}')$	$\tau_{\text{P-S-P}}$
	262 vw	?	
288 mw		$v_9(\text{A}')$	$\delta_{\text{P-S-P}}$
302 w		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	
318 mw		$v_8(\text{A}')$	$\delta_{\text{P-P-P}}$
331 w		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	
347 ms	350 vw	$v_7(\text{A}') + \alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ + $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7 + \text{P}_4\text{S}_3$	$\delta_{\text{P-S-P}}$
373 m		$v_6(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
382 sh		$v_{15}(\text{A}'')$	$\nu_{\text{P-S}}$
391 ms	390 sh	$v_5(\text{A}') + v_{14}(\text{A}'')$?	$\nu_{\text{P-S}}$
411 vs	407 sh	$v_4(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-P}}$
431 ms	427 vs	$v_2(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
443 ms	439 sh	$v_3(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
467 ms	470 ms	$v_{13}(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
489 w	485 sh	$v_{12}(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
497 w	520 m ^a	$v_1(\text{A}')$	$\nu_{\text{P-S}}$
530 vw			
	540 sh	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	
(660 vw) ^b		$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	

^a Polyäthylen;

^b Nicht in Abb. 2 aufgeführt.

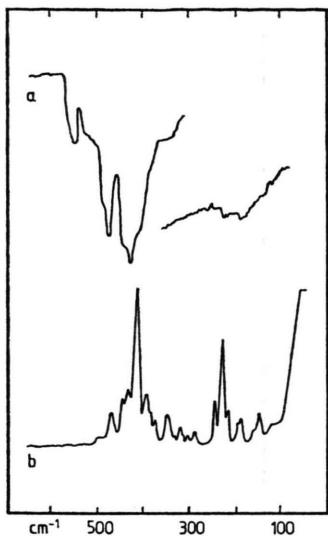


Abb. 2. Schwingungsspektren des festen β - P_4S_4 . a) IR, 20 °C; b) RE, 20 °C.

(cm^{-1}) mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung sind in Tab. 2 aufgelistet.

Diskussion

a) $P_4S_4(P=S)$

Bei thermodynamischen Studien des Phosphor-Schwefel-Systems erhielt Vincent [1] beim Zusammenschmelzen von P_4S_{10} mit rotem Phosphor (Stöchiometrie 1:6) und Zusatz von Jod ein CS_2 -unlösliches, gelbes und kristallines Tetraphosphortetrasulfid, das nach IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen des Autors [1] aus käfigstrukturierten Molekülen mit exocyclischer $P=S$ -Gruppierung aufgebaut sein soll (Abb. 3a). Eine Röntgen-Strukturbestimmung, die den einwandfreien Beweis der vorgeschlagenen Strukturbauheiten erbringen würde, liegt jedoch noch nicht vor.

Das Raman-Spektrum der von uns untersuchten Substanz [10, 15], die aus P_4S_3 und α - P_4S_5 darge-

stellt wurde, zeigt zweifelsfrei das Vorliegen eines Gemisches der Ausgangssubstanzen und keinerlei Anzeichen einer $P_4S_4(P=S)$ -Bildung. Merkwürdig ist es jedoch, daß das Produkt im Gegensatz zu α - P_4S_5 und P_4S_3 praktisch in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Eine letztendliche Sicherstellung sollte eine Kristallstrukturbestimmung erbringen, die aber leider noch nicht vorliegt.

b) α - P_4S_4

Zweifelsfrei dagegen ist die Existenz des α - P_4S_4 , das nach Griffin et al. [3] in der Raumgruppe C_{2h}^{16} mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Strukturbauheiten sind diskrete käfigstrukturierte P_4S_4 -Moleküle mit D_{2d} -Symmetrie (Abbildung 3b). Eine Schwingungsanalyse [21] für solche Gebilde ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 4E,$$

wobei die A_1 - und B_1 -Species ramanaktiv, die B_2 - und E -Moden sowohl ultrarot- als auch ramanaktiv, und die A_2 -Schwingungen IR-inaktiv und ramanverboten sind.

In den Schwingungsspektren finden sich auch die nach den Auswahlregeln erlaubten und erwarteten Banden, die sich in 2 deutlich getrennte Frequenzregionen, nämlich dem Valenzschwingungsbereich ($400-500 \text{ cm}^{-1}$) und dem Deformationsgebiet (200 bis 370 cm^{-1}), aufteilen lassen.

Mit $2,35 \text{ \AA}$ [3] ist der P—P-Bindungsabstand im α - P_4S_4 relativ groß, was zur Folge hat, daß die P—P-Valenzfrequenzen in Analogie zu As_4S_4 [6, 12] in die niedrfrequente Bandenregion abrutschen. Die Banden im Bereich von $400-500 \text{ cm}^{-1}$ entstammen deshalb ausschließlich P—S-Valenzschwingungen. Einzelheiten der vorgeschlagenen Zuordnung sind der Tab. 1 zu entnehmen. Da 4 Moleküle in der Elementarzelle vorliegen, gelten die Auswahlregeln nicht mehr streng und die B_2 - und E -Moden spalten auf. Erwähnenswert ist auch, daß die für α - P_4S_4 beobachtete Abfolge der P—S-Valenzfrequenzen in den Strukturhomologen As_4S_4 [6, 12] und As_4Se_4 [6] erhalten bleibt, wobei ν_{11} (E) stets der höchsten und ν_{12} (E) der tiefsten Valenzschwingung zuzuordnen ist, $\nu_1(A_1)$ und $\nu_9(B_1)$ meist dicht beieinander liegen und $\nu_8(B_2)$ in der höherfrequenten Nachbarschaft von ν_{12} erscheint und die stärkste IR-Absorption aufweist. In der Deformationsregion werden 6 Banden gefunden, die aufgrund ihrer In-

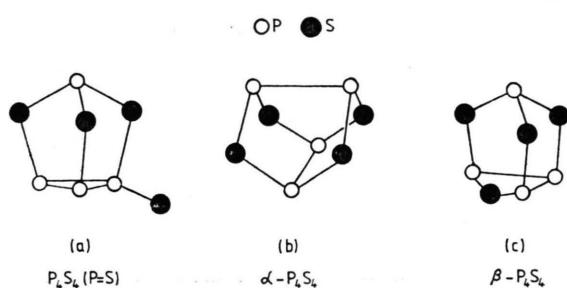


Abb. 3. Molekülstrukturen des $P_4S_4(P=S)$ (a), α - P_4S_4 (b) und β - P_4S_4 (c).

tensitäten, dem Splitting (E-Species) und einem Vergleich mit den P_4S_3 -Schwingungen [6, 7] zugeordnet werden. Die oben erwähnte symmetrische P—P-Vibration $\nu_2(A_1)$ wird bei 316 cm^{-1} gefunden, die asymmetrische $\nu_9(B_2)$ bei 266 cm^{-1} im Raman- bzw. bei 270 cm^{-1} im IR-Spektrum.

$\alpha\text{-}P_4S_4$ schmilzt inkongruent bei $134\text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Das Raman-Spektrum der geschmolzenen Verbindung (Abb. 1c) belegt, daß eine Zersetzung des $\alpha\text{-}P_4S_4$ in P_4S_3 , $\alpha\text{-}P_4S_7$ und $\beta\text{-}P_4S_6$ [8] stattfindet. Beim Abkühlen wird entgegen einer Anmerkung von Griffin [5] eine Rückbildung von $\alpha\text{-}P_4S_4$ ramanspektroskopisch (Erfassungsgrenze etwa $1-2\%$) nicht mehr beobachtet.

c) $\beta\text{-}P_4S_4$

Obwohl eine Röntgen-Strukturbestimmung des $\beta\text{-}P_4S_4$ bislang nicht vorliegt, kann doch basierend auf ^{31}P -NMR-Studien von Griffin et al. [3] davon ausgegangen werden, daß $\beta\text{-}P_4S_4$ aus isolierten Käfigmolekülen mit C_s -Symmetrie (Abb. 3c) aufgebaut ist. Eine Schwingungsanalyse [21] einer solchen $\beta\text{-}P_4S_4$ -Baueinheit läßt 18 Fundamentalschwingungen erwarten:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11\text{ A}' + 7\text{ A}'' ,$$

die alle sowohl ramanaktiv als auch IR-erlaubt sind.

Das Raman-Spektrum unseres Produktes, das bedingt durch die Präparationsmethode mit etwas $\alpha\text{-}P_4S_5$, P_4S_7 und P_4S_3 verunreinigt war, zeigt die erwartete Bandenzahl. Eine Zuordnung der Schwingungsbanden ist nur bedingt möglich, da wichtige Interpretationshilfen wie Polarisationsdaten der Schmelze oder Lösung oder Raman-Einkristallaufnahmen, die nicht möglich sind bzw. waren, fehlen.

Die Zuordnung (Tab. 2) wird deshalb durch Vergleich mit Frequenzwerten ähnlicher Moleküle wie P_4S_3 [6, 7] oder $\alpha\text{-}P_4S_5$ [6] versucht. Das Raman-Spektrum läßt sich in 2 Bereiche — der P—S- bzw. P—P-Valenzregion ($350-550\text{ cm}^{-1}$) und dem Deformationsgebiet ($180-350\text{ cm}^{-1}$) — aufteilen. Wie im P_4S_3 ist im $\beta\text{-}P_4S_4$ die apikale PS_3 -Gruppierung vorhanden, was bedeutet, daß die ν_2 -, ν_3 -, ν_5 -, ν_6 -, ν_{13} - und ν_{15} -Vibrationen des $\beta\text{-}P_4S_4$ auch als charakteristische Gruppenfrequenzen im P_4S_3 [6, 7] vorkommen. Als neues Strukturelement, im Vergleich zum P_4S_3 , wurde der basale $P_2\text{—S—P}$ -Vierring gebildet. Umfassende ramanspektroskopische Untersuchungen von Amster et al. [17] an zyklischen (alkyl-P)₄-Verbindungen ergeben eine bemerkenswerte Lagekonstanz der P—P-Valenzfrequenzen ($390-410\text{ cm}^{-1}$). Die intensive Raman-Bande bei 411 cm^{-1} (im IR als Schulter) wird deshalb der symmetrischen P—P-Schwingung ν_4 zugeschrieben. Die noch vorhandene Ringspannung des basalen $P_2\text{—S—P}$ -Ringes macht sich durch vergleichsweise hohe Frequenzwerte bei den von der P_3S -Basis herührenden Schwingungen ν_1 , ν_7 , ν_8 und ν_{12} bemerkbar.

Oberhalb der peritektischen Schmelztemperatur von $93\text{ }^\circ\text{C}$ [10] zerfällt $\beta\text{-}P_4S_4$ ebenso wie $\alpha\text{-}P_4S_4$ in P_4S_3 , P_4S_7 und $\beta\text{-}P_4S_6$.

Anerkennungen

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] H. Vincent, Bull. Soc. Chim. France **2**, 4517 (1972).
- [2] H. Vincent u. C. Vincent-Fortrat, Bull. Soc. Chim. France **2**, 499 (1973).
- [3] A. M. Griffin, P. C. Minshall u. G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Comm. **1976**, 809.
- [4] G. J. Penney und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A **1971**, 1100.
- [5] A. M. Griffin, Thesis, Cambridge 1976.
- [6] M. Somer, Dissertation TU Clausthal, 1979.
- [7] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **35b**, 1063 (1980).
- [8] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, Z. anorg. allg. Chem. **476**, 153 (1981).
- [9] M. Somer, W. Bues u. W. Brockner, eingereicht an Z. anorg. allg. Chemie.
- [10] A. Hoppe, Dissertation, Gesamthochschule Siegen, 1978; und R. Blachnik und A. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. **457**, 91 (1979).
- [11] J. Bragin und M. V. Evans, J. Chem. Phys. **51**, 268 (1969).
- [12] R. Forneris, Amer. Min. **54**, 1062 (1969).
- [13] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, in Vorbereitung.
- [14] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers u. E. H. Wiebenga, Acta Cryst. **10**, 574 (1957).
- [15] Das Präparat wurde von A. Hoppe [10] dargestellt.
- [16] H. Kiepmann, H. Hoffmann u. H. Geissler, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 24 (1965).
- [17] R. L. Amster, N. B. Colthup u. W. A. Henderson, Spectrochim. Acta **19**, 1841 (1963).
- [18] G. M. Sheldrick, private Mitteilung.
- [19] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [20] H. A. Øye und W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 31 (1972).
- [21] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.