

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 - P_4S_4 and β - P_4S_4 — and the Raman spectrum of the α - P_4S_4 melt have been recorded. The observed frequencies of α - P_4S_4 were tentatively assigned to P_4S_4 molecules of the cradle type, possessing D_{2d} symmetry. An assignment of the β - P_4S_4 frequencies to a cage-like P_4S_4 unit with C_s symmetry is proposed and based on comparison with similar P-S-compounds such as P_4S_3 and α - P_4S_5 . All the tetraphosphorus tetrasulphides decompose during melting into P_4S_3 , P_4S_7 and β - P_4S_6 .

Einleitung

Mittlererweile sind zwei strukturell unterschiedliche Tetraphosphortetrasulfide, α - P_4S_4 und β - P_4S_4 , bekannt, und die Existenz eines dritten, des sog. $P_4S_4(P=S)$ 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.

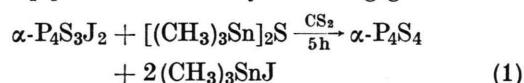
α - P_4S_4 hat dieselben Strukturbauereinheiten wie S_4N_4 [11]. Um die Zuordnung der α - P_4S_4 -Spektren abzustützen, wurden auch die homologen und isostrukturellen Verbindungen As_4S_4 und As_4Se_4 [6, 12, 13] schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Strukturbauesteine von β - P_4S_4 können vom käfigstrukturierten P_4S_3 [14] abgeleitet werden, wobei der basale P_3 -Ring des P_4S_3 durch den Einbau eines Schwefelbrückenatoms aufgebrochen wird.

Experimentelles

Zur Darstellung des sog. $P_4S_4(P=S)$ (siehe Diskussion) wurden stöchiometrische Mengen von P_4S_3 und α - P_4S_5 (1:1) in einer evakuierten Ampulle bis zur Homogenisierung aufgeschmolzen und danach 8 Monate bei 70 °C getempert [10, 15]. Da $P_4S_4(P=S)$

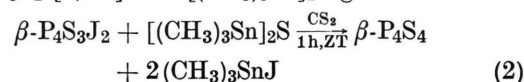
in CS_2 unlöslich sein soll, wurde das kristalline Reaktionsprodukt mehrmals mit CS_2 behandelt, um die eventuell nicht umgesetzten Ausgangssulfide zu entfernen. Das so erhaltene Produkt wurde für spektroskopische [6] und thermodynamische [10] Messungen verwendet.

Die Darstellung des α - P_4S_4 erfolgte nach dem von Griffin [5] beschriebenen Syntheseweg gemäß



in siedendem CS_2 mit Bis-trimethylzinnsulfid [16] als sulfurierendem und dejodierendem Agens. Das α - P_4S_4 , das bei 134 °C inkongruent schmilzt [10], fiel als goldgelbes Pulver an, wurde filtriert, mit abs. Äther gewaschen und letztendlich im Hochvakuum getrocknet.

β - P_4S_4 wird analog dem α - P_4S_4 jedoch aus β - $P_4S_3\text{J}_2$ [3, 17] und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ gemäß



als goldgelbes Pulver erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mehrmals mit abs. Äther gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene β - P_4S_4 enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektrum [18] als Verunreinigung etwas P_4S_3 und etwas α - P_4S_5 .

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Raman-Spektrographen und Rubin-Puls laser-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-

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

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 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.

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

Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren des festen und geschmolzenen α -P₄S₄ und das IR-Spektrum des Feststoffes. Die α -P₄S₄-Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit den dazugehörigen Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die IR- und Raman-Spektren des festen β -P₄S₄ sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Die Frequenzwerte

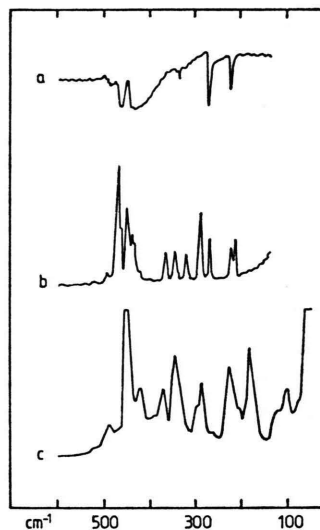


Abb. 1. Schwingungsspektren des α -P₄S₄. a) IR, 20 °C; b) RE, 20 °C; c) RE, Schmelze, 300 °C.

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des festen und geschmolzenen α -P₄S₄ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Raman 20 °C	IR 20 °C	Raman I, 300 °C	Zuordnung	Moden
		110 ms	β -P ₄ S ₆	
		130 m	P ₄ S ₇	
		185 s	P ₄ S ₇	
		197 sh	β -P ₄ S ₆	
211 m	208 vw	214 sh	$\nu_{10}(B_2)$	δ_{P-S-P}
220 sh	219 sh		P ₄ S ₃	
224 m	222 ms		$\nu_{14}(E)$	δ_{P-S-P}
		230 s	P ₄ S ₇	
		241 vw	β -P ₄ S ₆ ?	
		266 w	β -P ₄ S ₆	
266 ms	270 s		$\nu_9(B_2)$	ν_{P-P}
		280 ms	P ₄ S ₃	
			+ β -P ₄ S ₆	
285 s			$\nu_3(A_1)$	δ_{P-S-P}
		303 m	P ₄ S ₇	
316 m	320 vw		$\nu_2(A_1)$	ν_{P-P}
335 sh	334 mw			
340 m	339 w		$\nu_{13}(E)$	δ_{P-S-P}
		340 s	P ₄ S ₃	
		348 sh	P ₄ S ₇	
359 m			$\nu_7(B_1)$	δ_{P-S-P}
		369 ms	β -P ₄ S ₆	
		418 ms	P ₄ S ₃	
426 sh	430 sh		$\nu_{12}(E)$	ν_{P-S}
429 ms				
440 s	442 vs		$\nu_8(B_2)$	ν_{P-S}
		444 vs	P ₄ S ₃ + P ₄ S ₇	
456 sh			$\nu_6(B_1)$	ν_{P-S}
462 vs	461 ms		$\nu_1(A_1)$	ν_{P-S}
		482 ms	P ₄ S ₃ + P ₄ S ₇	
483 vw	482 mw		$\nu_{11}(E)$	ν_{P-S}
486 mw				
		511 sh	P ₄ S ₇	
		(692 mw) ^a	P ₄ S ₇	

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

^a Nicht in Abb. 1 aufgeführt.

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des festen β -P₄S₄ mitsamt Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Raman 20 °C	IR 20 °C	Zuordnung	Moden
113 sh		α -P ₄ S ₆	
121 vw	122 vw	α -P ₄ S ₅	
142 m		α -P ₄ S ₇	
150 w		α -P ₄ S ₇	
185 m	188 m	$\nu_{11}(A')$	δ_{P-S-P}
192 m		$\nu_{18}(A'')$	δ_{P-S-P}
217 m	220 w	$\nu_{17}(A'')$	δ_{P-S-P}
227 s	226 mw	$\nu_{10}(A')$	δ_{P-S-P}
243 ms		$\nu_{16}(A'')$	τ_{P-S-P}
	262 vw	?	
288 mw		$\nu_9(A')$	δ_{P-S-P}
302 w		α -P ₄ S ₅	
318 mw		$\nu_8(A')$	δ_{P-P-P}
331 w		α -P ₄ S ₅	
347 ms	350 vw	$\nu_7(A') + \alpha$ -P ₄ S ₅ + α -P ₄ S ₇ + P ₄ S ₃	δ_{P-S-P}
373 m		$\nu_6(A')$	ν_{P-S}
382 sh		$\nu_{15}(A'')$	ν_{P-S}
391 ms	390 sh	$\nu_5(A') + \nu_{14}(A'')$?	ν_{P-S} + ν_{P-P} ?
411 vs	407 sh	$\nu_4(A')$	ν_{P-P}
431 ms	427 vs	$\nu_2(A')$	ν_{P-S}
443 ms	439 sh	$\nu_3(A')$	ν_{P-S}
467 ms	470 ms	$\nu_{13}(A'')$	ν_{P-S}
489 w	485 sh	$\nu_{12}(A'')$	ν_{P-S}
497 w	520 m ^a	$\nu_1(A')$	ν_{P-S}
530 vw			
	540 sh	α -P ₄ S ₅	
(660 vw) ^b		α -P ₄ S ₅	

^a Polyäthylen;

^b Nicht in Abb. 2 aufgeführt.

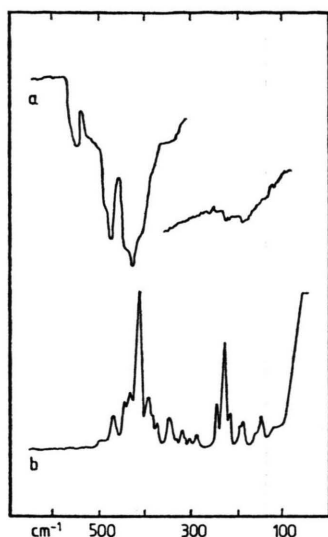


Abb. 2. Schwingungsspektren des festen β - P_4S_4 . a) IR, 20 °C; b) R.E., 20 °C.

(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 Strukturbaueinheiten 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-

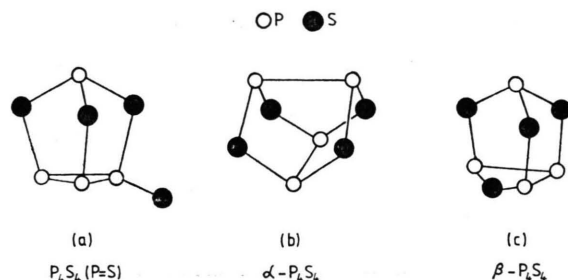


Abb. 3. Molekülstrukturen des $P_4S_4(P=S)$ (a), α - P_4S_4 (b) und β - P_4S_4 (c).

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. Strukturbaueinheiten 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 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 niederfrequente Bandenregion abrutschen. Die Banden im Bereich von 400 – 500 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, ν_1 (A_1) und ν_9 (B_1) meist dicht beieinander liegen und ν_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-

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.

$\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ schmilzt inkongruent bei 134°C [10]. Das Raman-Spektrum der geschmolzenen Verbindung (Abb. 1c) belegt, daß eine Zersetzung des $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ 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 $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ raman-spektroskopisch (Erfassungsgrenze etwa 1–2%) nicht mehr beobachtet.

c) $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$

Obwohl eine Röntgen-Strukturbestimmung des $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ bislang nicht vorliegt, kann doch basierend auf ^{31}P -NMR-Studien von Griffin et al. [3] davon ausgegangen werden, daß $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ aus isolierten Käfigmolekülen mit C_8 -Symmetrie (Abb. 3c) aufgebaut ist. Eine Schwingungsanalyse [21] einer solchen $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ -Baueinheit läßt 18 Fundamentalschwingungen erwarten:

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

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 ($350\text{--}550\text{ cm}^{-1}$) und dem Deformationsgebiet ($180\text{--}350\text{ cm}^{-1}$) — aufteilen. Wie im P_4S_3 ist im $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ 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 $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ 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 raman-spektroskopische Untersuchungen von Amster et al. [17] an zyklischen (alkyl-P) $_4$ -Verbindungen ergeben eine bemerkenswerte Lagekonstanz der P—P-Valenzfrequenzen ($390\text{--}410\text{ cm}^{-1}$). 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°C [10] zerfällt $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ ebenso wie $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ 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.