

Raman-Spektren von gelöstem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^*$

Wolfgang Brockner und Ulrich Pätzmann

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität
Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **38a**, 92–93 (1983);
eingegangen am 8. Dezember 1982

Raman Spectra of dissolved $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Raman spectra with polarization measurements of a saturated $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ solution are recorded. Especially the polarization data prove the assignment of the vibrational frequencies of the hexathiohypodiphosphate anion $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ with D_{3d} symmetry. A reliable assignment of the $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -frequencies is important for the interpretation of the vibration spectra of crystalline metal phosphorus trisulfides containing P_2S_6 groups.

Metallphosphortrisulfide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{II}}\text{PS}_3$, die besser, da $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Strukturbaueinheiten vorliegen, als Thiohypodiphosphate bezeichnet werden, finden in letzter Zeit aufgrund ihrer teilweise interessanten physikalischen Eigenschaften zunehmende Aufmerksamkeit [1]. Obgleich röntgenographische Strukturbestimmungen [1] einiger Thiohypodiphosphate publiziert wurden, sind u.a. schwingungsspektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungsklasse bisher sehr spärlich [2–4].

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Strukturbaueinheit im $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte von den Auroten der Ref. [2] hauptsächlich durch Vergleich mit Si_2Cl_6 . Es gelang uns erstmals Raman-Spektren einschließlich der dazugehörigen Polarisationsaufnahmen einer kalt-gesättigten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung („freies $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Ion“) aufzunehmen und damit die vorgeschlagene Frequenzzuordnung [2] im wesentlichen zu bestätigen und abzusichern (Abb. 1 und Tabelle 1).

Eine gesicherte Zuordnung der Frequenzwerte des freien $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Ions ist für die Interpretation bzw. Zuordnung von Metallthiohypodiphosphat-Schwingungsspektren [3–5] über eine Korrelation (z.B. D_{3d} im freien Ion $\rightarrow \text{C}_{2h}$ im $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) von großer

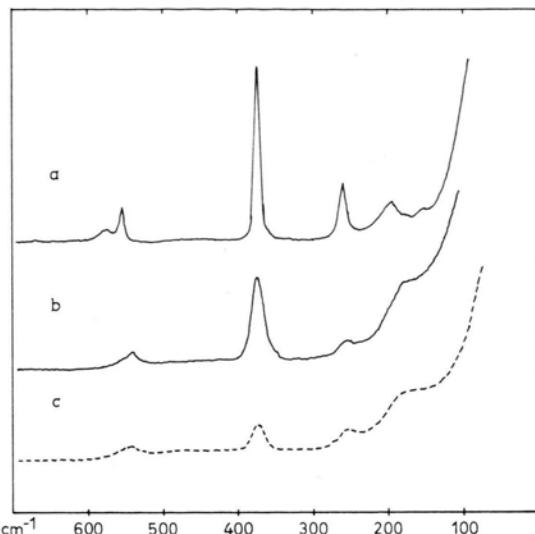


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektren des kristallinen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (a), der kaltgesättigten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (b) und die dazugehörige Polarisationsaufnahme (c).

Tab. 1. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Literaturdaten [2].

| Krist. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | Na ₄ P ₂ S ₆ · 6 H ₂ O -Lösung | Zuordnung (D_{3d}) | Moden |
|--|---|---------------------------|------------------------|
| Ref. [2] | Eigene Werte | | |
| 169 w | 154 w | $\nu_9 (\text{E}_g)$ | ν_{PS_3} |
| 197 m | 197 m | $\nu_3 (\text{A}_{1g})$ | δ_{PS_3} |
| 259 s | 261 s | $\nu_8 (\text{E}_g)$ | δ_{PS_3} |
| 374 vs | 375 vs | $\nu_2 (\text{A}_{1g})$ | ν_{PP} |
| 557 s | 556 m | $\nu_1 (\text{A}_{1g})$ | ν_{PS_3} |
| 578 m | 578 w | $\nu_7 (\text{E}_g)$ | ν_{PS_3} |
| | 575 vw, dp | | |

(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, p = polarized, dp = depolarized.)

Bedeutung. Mit der Sicherung der vorgeschlagenen $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Frequenzzuordnung von Bürger und Falius [2] wird auch die D_{3d} -Symmetrie des $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ im $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung. Herrn D. Grünewald sei für die Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

* Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

- [1] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, Intercalation Chemistry, Academic Press, Inc. 1982, S. 267–283.
- [2] H. Bürger u. H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 24 (1968).
- [3] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucaleau, Inorg. Chem. **19**, 2773 (1982).
- [4] U. Pätzmann, Diplomarbeit TU Clausthal 1982; R. Becker, Diplomarbeit TU Clausthal 1982.
- [5] W. Brockner und Mitarbeiter, noch unveröffentlichte Ergebnisse, 1982.