

# 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  $\text{P}_2\text{S}_6$  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  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . 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  $\rightarrow C_{2h}$  im  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) von großer

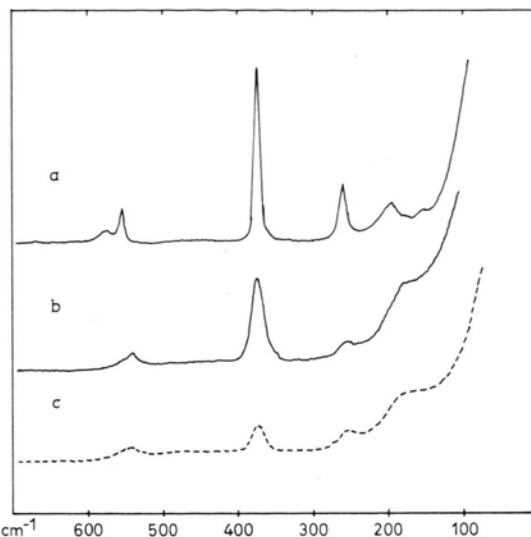


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektren des kristallinen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a), der kaltgesättigten  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (b) und die dazugehörige Polarisationsaufnahme (c).

Tab. 1. Raman-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung	Zuordnung ( $D_{3d}$ )	Moden
Ref. [2]	Eigene Werte		
169 w	154 w	$\nu_9 (E_g)$	$\rho_{\text{PS}_3}$
197 m	197 m	$\nu_3 (A_{1g})$	$\delta_{\text{PS}_3}$
259 s	261 s	$\nu_8 (E_g)$	$\delta_{\text{PS}_3}$
374 vs	375 vs	$\nu_2 (A_{1g})$	$\nu_{\text{PP}}$
557 s	556 m	$\nu_1 (A_{1g})$	$\nu_{\text{PS}_3}$
578 m	578 w	$\nu_7 (E_g)$	$\nu_{\text{PS}_3}$

(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. Grünwald 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. Lucazeau, *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.