

Schwingungsspektren von Ag_3PS_4 und Cu_3PS_4 *

Ulrich Pätzmann und Wolfgang Brockner

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

Z. Naturforsch. **38 a**, 27–30 (1983); eingeg. am 27. Oktober 1982

Vibrational Spectra of Ag_3PS_4 and Cu_3PS_4

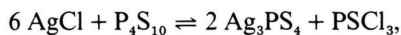
The infrared and Raman spectra of silver thiophosphate Ag_3PS_4 have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of tetrahedral PS_4^{3-} units by considering a splitting of the F_2 modes by the crystal field. The vibrational frequencies of copper thiophosphate Cu_3PS_4 are completed for the far infrared region. For both title compounds DTA-data have been determined and interpreted.

Einleitung

Thiophosphate des Typs Me_3PS_4 – seit den Arbeiten von Glatzel [1] Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt – lassen sich in wasserlösliche bzw. -zersetzliche Alkalithiophosphate ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) und säureunlösliche Metallthiophosphate ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl}$) einteilen. Hinsichtlich ihrer Struktur und physikalischen Eigenschaften fanden die Thiophosphate nur sporadisches Interesse [2–17]. Cu_3PS_4 und Tl_3PS_4 zeigen teilweise interessante optoelektrische und Halbleiter-Eigenschaften [10, 12, 16]. Im Rahmen von Untersuchungen an Phosphorschwefelmetallaten wurde Ag_3PS_4 dargestellt und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die publizierten Schwingungsfrequenzen des Cu_3PS_4 [9, 10] werden für den FIR-Bereich komplettiert.

Experimentelles

Die Darstellung des Ag_3PS_4 erfolgte nach der Methode von Glatzel [1] gemäß



wobei stöchiometrische Mengen AgCl und P_4S_{10} in einer dickwandigen Quarzampulle eingeschmolzen, langsam auf 550°C aufgeheizt, 3 d bei dieser Temperatur belassen und dann langsam abgekühlt wurden. Zur Abtrennung des PSCl_3 wurde die Ampulle bei 150°C aus dem Ofen genommen, ein Ampullenende mit fließendem Wasser abgeschreckt und

danach das kondensierte PSCl_3 mit flüssigem N_2 ausgefroren. Das feinkristalline zitronengelbe Ag_3PS_4 wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Gelbbraunes sandartiges Cu_3PS_4 wurde aus CuCl und P_4S_{10} in analoger Weise bei 450°C erhalten. Beide genannten Substanzen entsprachen in ihren Eigenschaften den von Glatzel [1] beschriebenen Verbindungen.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, $647,1 \text{ nm}$, mittlere Laserleistung 500 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits eingehend beschrieben [18, 19]. Das IR-Spektrum des Ag_3PS_4 (CsJ-Preßling) wurde mit einem Acculab 6-Gerät registriert. Die FIR-Spektren wurden von Ag_3PS_4 - bzw. Cu_3PS_4 -Polyethylen-Preßlingen mit einem FIR-Interferometer (Beckman, Typ FS 720) erhalten. Die DTA-Daten wurden mit einem Eigenbau-Gerät registriert.

Ergebnisse

In Abb. 1 sind das IR/FIR- und Raman-Spektrum des festen Ag_3PS_4 aufgeführt. Tabelle 1 gibt die Ag_3PS_4 -Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), deren Intensitäten und die Zuordnung wieder. Abbildung 2 zeigt das FIR- und Raman-Spektrum des festen Cu_3PS_4 . In Tab. 2 sind die komplettierten Cu_3PS_4 -Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung Literaturwerten gegenüber gestellt. Die DTA-Aufnahmen von Ag_3PS_4 und Cu_3PS_4 sind in Abb. 3 dargestellt.

* Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut der TU Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 83 / 0100-0027 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

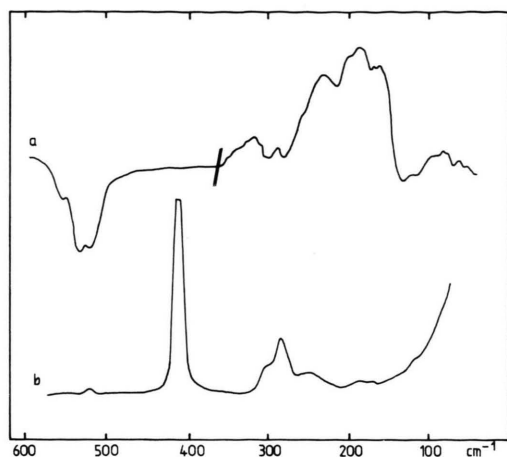
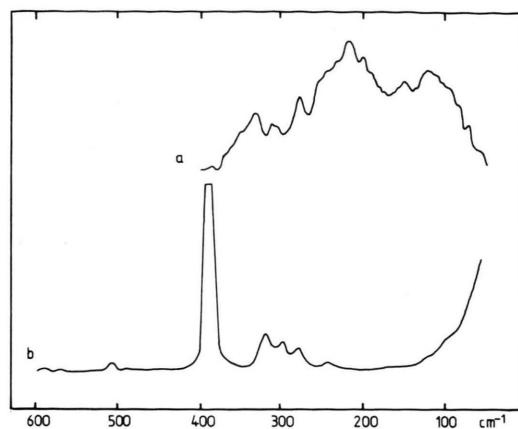
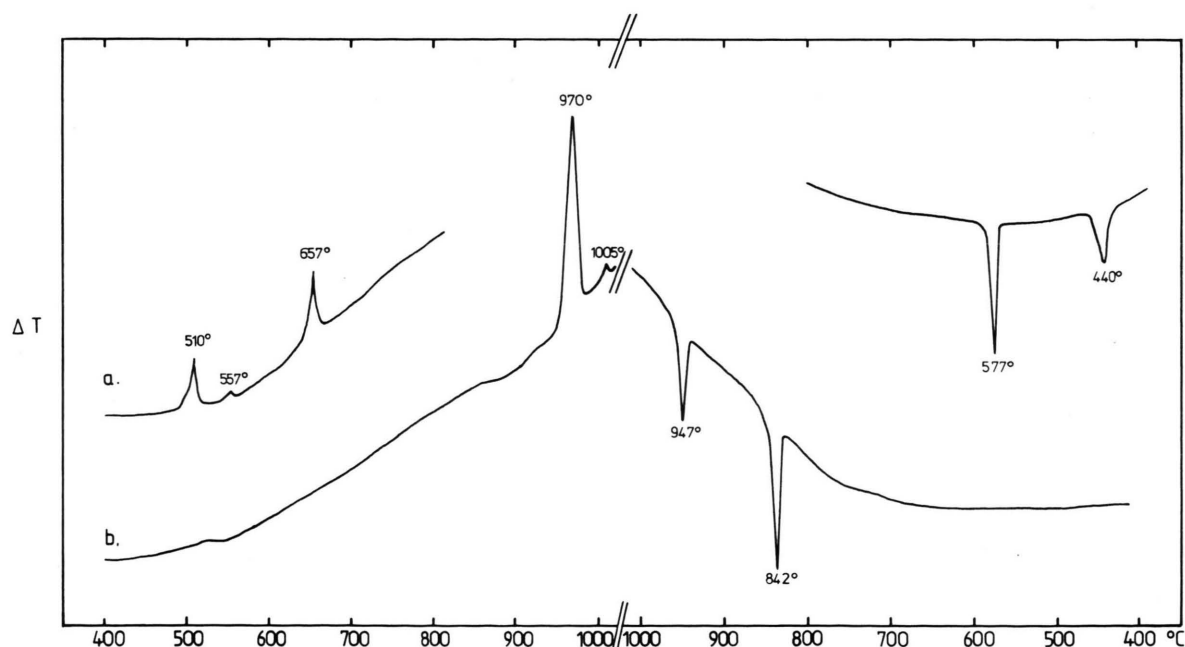


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

Abb. 1. IR/FIR- (a) und Raman-Spektrum (b) des festen Ag_3PS_4 Abb. 2. FIR- (a) und Raman-Spektrum (b) des festen Cu_3PS_4 .Abb. 3. DTA-Aufnahmen des Ag_3PS_4 (a) und Cu_3PS_4 (b).

Diskussion

Die Raman-Spektren von Ag_3PS_4 und Cu_3PS_4 (Abb. 1 und 2) sind auffallend ähnlich, weshalb nach unserer Meinung, obwohl vom Ag_3PS_4 keine röntgenographische Strukturbestimmung vorliegt, für beide Thiophosphate die gleiche Struktur angenommen werden darf. Cu_3PS_4 kristallisiert in der Enargit-Struktur (Raumgruppe $\text{Pmn}2_1$ (C_{2v}^1) mit 2 Formel-

einheiten in der Elementarzelle) [2, 7, 10]. Die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit ist die tetraedrische PS_4^{3-} -Gruppierung. Eine Schwingungsanalyse für ein solches Strukturbauelement ergibt [20]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2 F_2,$$

wobei alle Species ramanaktiv und die F_2 -Schwingungen auch IR-aktiv sind.

Das Erwartungsschwingungsspektrum für eine tetraedrische PS_4^{3-} -Baueinheit beinhaltet somit 4 Raman-Banden (2 Valenz- ($A_1 + F_2$) und 2 Deformationsschwingungen ($E + F_2$)) und 2 IR-Banden (2 F_2). Sowohl für Ag_3PS_4 als auch für Cu_3PS_4 werden mehr Schwingungsbanden beobachtet. Bedingt durch die Kationen im Kristallgitter werden die PS_4^{3-} -Gruppierungen ungleichmäßig beeinflusst (Kristallfeldaufspaltung) und die entarteten Moden splitten auf. Bei Berücksichtigung dieses Kristallfeldsplittings lassen sich die Ag_3PS_4 - und Cu_3PS_4 -Spektren (Tab. 1 und 2) auf der Grundlage von tetraedrischen PS_4^{3-} -Gruppen zuordnen.

Für Ag_3PS_4 ergibt sich im einzelnen (Tab. 1):

$\nu_1 (A_1)$: Die sehr intensive Raman-Bande bei 410 cm^{-1} entstammt zweifelsfrei der Pulsationsschwingung.

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Ag_3PS_4 mit den jeweiligen Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

| Raman | FIR/IR | Zuordnung |
|------------------|--------------------------------|------------------|
| 115 vw | 120 mw 136 m 172 m | Gitterschwingung |
| 186 mw | 218 ms | |
| 245 m | | $\nu_2 (E)$ |
| { 285 s 300 m | { 282 ms 300 ms } | $\nu_4 (F_2)$ |
| 410 vs | | $\nu_1 (A_1)$ |
| 520 m | { 520 vs 532 vs 556 ms } | $\nu_3 (F_2)$ |

s = strong, m = medium, w = weak, v = very.

$\nu_3 (F_2)$: Die asymmetrische Valenzfrequenz zeigt sich im Raman-Spektrum mit mittlerer Intensität bei 520 cm^{-1} und splittet im IR in 3 starke Banden bei 520 , 532 und 556 cm^{-1} auf.

$\nu_2 (E)$: Die Deformationsschwingung wird im Raman-Spektrum bei 245 cm^{-1} gefunden. Sie hat im IR keinen „Counterpart“.

$\nu_4 (F_2)$: Die entartete Deformationsschwingung spaltet im Raman-Spektrum in 2 Banden bei 285 und 300 cm^{-1} und ebenso in Ultrarotspektrum in die Banden bei 282 und 300 cm^{-1} auf.

Die Raman-Bande bei 186 cm^{-1} kann nicht erklärt werden, diejenige bei 115 cm^{-1} ist einer Gitterschwingung zuzuordnen.

Für Cu_3PS_4 werden einheitlich [9, 10] (Tab. 2) entsprechende Daten gefunden, wobei hier die Raman-Bande bei 240 cm^{-1} ebenfalls nicht zugeordnet werden kann. Unsere FIR-Daten komplettieren die Cu_3PS_4 -Schwingungsfrequenzen.

Die für Ag_3PS_4 und Cu_3PS_4 getroffene Zuordnung steht im Einklang mit dem Aussehen der Schwingungsspektren von kristallisiertem Ti_3PS_4 [15, 16], kristallinem und geschmolzenem Na_3PS_4 [11] und festem und gelöstem $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ [5, 8].

Ag_3PS_4 wird beim Erwärmen zunehmend dunkler. Die Schmelze ist schwarz. Bis 500°C konnten für Ag_3PS_4 in 50°C -Intervallen Raman-Feststoffspektren erhalten werden. Trotz Bandenverbreiterung, geringem Bandenshift (ν_1 : 410 cm^{-1} bei 25°C und 400 cm^{-1} bei 500°C) und zunehmendem Rauschen ist klar zu erkennen, daß keine Ag_3PS_4 -Zersetzung

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Cu_3PS_4 mit den jeweiligen Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung sowie Literaturwerten.

| Raman | FIR | Raman [9] | IR [9] | Raman [10] | Zuordnung |
|-------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|----------------|--------------------|
| 100 vw | 140 m 166 m, b 204 m | 108 (1) | | 110 | Gitterschwingungen |
| 240 mw | 262 ms | 242 (0, 5) | | 240 | |
| 280 m | | 282 (15) | | 282 | $\nu_2 (E)$ |
| { 298 m 318 ms | { 297 ms 318 ms } | { 299 (6) 318 (6) } | { 296 m 317 m } | { 299 317 } | $\nu_4 (F_2)$ |
| 390 vs | | 391 (100) | | 390 | $\nu_1 (A_1)$ |
| 508 m | | 511 (2) | { 512 vs 535 ms } | { 508 } | $\nu_3 (F_2)$ |

Intensitätsangaben wie in Tab. 1, b = broad.

auftritt. Ein Raman-Spektrum der schwarzen Schmelze konnte nicht erhalten werden.

Die Differentialthermoanalyse (DTA) ergibt für Ag_3PS_4 ausgeprägte Peaks bei 510, 557 und 657 °C (Abb. 3 a). Der Effekt bei 510 °C wird einer Kristallumwandlung zugeschrieben. Möglicherweise wird Ag_7PS_6 [13] gebildet. Der Schmelzpunkt des Ag_3PS_4 liegt bei 657 ± 5 °C. Die Abkühlungskurve ist nicht identisch mit der Aufheizkurve. Die Verschiebung der Abkühlungspeaks zu tieferen Temperaturen wird als Unterkühlung (verzögerte Kristallisation) aufgefaßt, denn wiederholte DTA-Aufnahmen derselben Probe ergaben immer wieder den abgebildeten Verlauf.

Cu_3PS_4 erleidet ebenfalls Farbvertiefung bei Temperaturerhöhung. Ein Raman-Schmelzspektrum konnte nicht erhalten werden. Die DTA-Aufheizkurve (Abb. 3 b) zeigt 2 Peaks bei 970 und 1005 °C. Der starke Effekt bei 970 °C wird dem Schmelzen des Cu_3PS_4 zugeschrieben. Der zweite schwache Peak

bei 1005 °C entstammt möglicherweise einer Cu_3PS_4 -Zersetzung in der Schmelze in Cu_2S und P_4S_{10} bzw. niedrigere Phosphorsulfide und Schwefel. Letzteres fanden auch Schulte-Kellinghaus und Krämer [14], allerdings bei wesentlich tieferen Temperaturen, wobei nach deren Meinung intermediär Cu_7PS_6 gebildet wird [13]. Eigene wiederholte Messungen derselben Probe führten immer wieder zum abgebildeten DTA-Kurvenverlauf.

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung. Der Hoechst AG, Werk Knapsack, sei für die Überlassung von P_4S_{10} gedankt. Den Herren D. Grünwald und Priv.-Doz. Dr. H. Haeuseler, GH Siegen, danken wir für die Aufnahme von Raman- bzw. IR/FIR-Spektren.

- [1] E. Glatzel, Z. anorg. Chem. **4**, 186 (1893).
- [2] A. Ferrari u. L. Cavalca, Gazz. chim. ital. **78**, 283 (1948).
- [3] D. P. Elias, Acta Cryst. **10**, 600 (1957).
- [4] H. Schäfer, G. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. **20 b**, 811 (1965).
- [5] H. Bürger u. H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 24 (1968).
- [6] A. Müller, E. Diemann u. M. J. F. Leroy, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 113 (1970).
- [7] J. Garin u. E. Parthé, Acta Cryst. **B 28**, 3672 (1972).
- [8] A. Müller, N. Mohan, P. Cristophliemk, I. Tossidis u. M. Dräger, Spectrochim. Acta **29 A**, 1345 (1973).
- [9] O. Sala u. M. L. A. Temperini, Chem. Phys. Letters **36**, 652 (1975).
- [10] G. B. Wright, P. L. Sautter u. H. M. Kasper, Phys. Semicond., Proc. 13th Int. Conference 1976.
- [11] H. Diederich, HL-Zulassungsarbeit, TU Clausthal 1977.
- [12] R. Nitsche, Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturwiss. Technik, Bd. 5, Berlin 1977 S. 251.
- [13] W. F. Kuhs, M. Schulte-Kellinghaus, V. Krämer u. R. Nitsche, Z. Naturforsch. **32 b**, 1100 (1977) and die hier zitierte Literatur.
- [14] M. Schulte-Kellinghaus u. V. Krämer, Thermochem. Acta **27**, 141 (1978).
- [15] V. A. Stefanovich, V. I. Tkachenko, A. V. Bogdanova, Yu. V. Voroshilov u. V. Yu. Slivka, Fiz. Tverd. Tela Leningrad **21**, 2729 (1979).
- [16] V. A. Stefanovich, Yu. V. Voroshilov, M. V. Potorii, I. Yu. Roman, V. S. Gerasimenko u. V. Yu. Slivka, Zhur. priklad Spektroskopii **31**, 80 (1979).
- [17] P. Toffoli, P. Khodadad u. N. Rodier, Bull. Soc. Chim. France Nr. 11–12, I-429 (1981).
- [18] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, Spectrochim. Acta **28 A**, 1519 (1972).
- [19] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [20] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.