

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

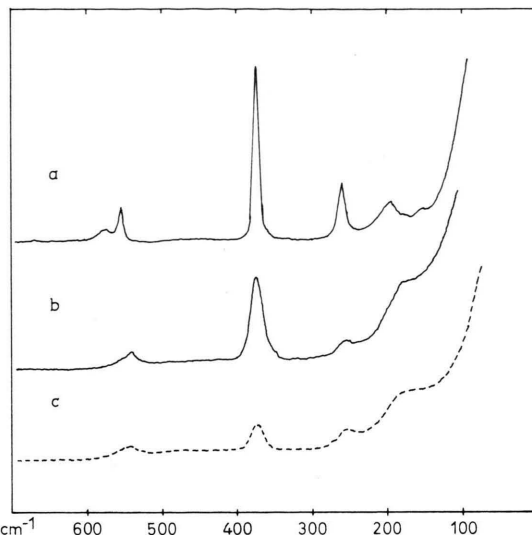


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektren des kristallinen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a), der kaltgesättigten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (b) und die dazugehörige Polarisationsaufnahme (c).

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. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung | Zuordnung (D_{3d}) | Moden |
|---|--|----------------------------------|--------------------------|
| Ref. [2] | Eigene Werte | | |
| 169 w | 154 w | $\nu_9 (\text{E}_g)$ | Q_{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} |

(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.

0340-4811 / 83 / 0100-0092 \$ 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.

- [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.

