

Schwingungsspektren von Tetraphosphordekasulfid P_4S_{10}

M. Somer*, W. Bues* und W. Brockner

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

Z. Naturforsch. **38 a**, 163–166 (1983); eingegangen 23. Oktober 1982

Dedicated to Professor Alfred Klemm on the occasion of his 70th birthday

Vibrational Spectra of Tetraphosphorus decasulfide P_4S_{10}

The solid state i.r. and the solid and molten state Raman spectra of the cage compound P_4S_{10} have been recorded. An assignment of the vibrational frequencies, mainly based on polarization data, is proposed. For P_4S_{10} an improved preparation method is reported. During melting the P_4S_{10} units remain unchanged but partly lose terminal sulfur. Thermic decomposition reactions are given. They are reversible.

Einleitung

P_4S_{10} ist aus käfigstrukturierten Molekülen aufgebaut [1, 2] und schon recht lange bekannt und charakterisiert [3–5]. Die umfassendste schwingungsspektroskopische Untersuchung des P_4S_{10} wurde 1973 von Gardner [6] publiziert. Auf der VII. Int. Konf. über Ramanspektroskopie in Ottawa 1980 wurden P_4S_{10} -Schwingungsfrequenzen mitgeteilt und zugeordnet [7]. Es sind jedoch zum einen die spektralen Daten der P_4S_{10} -Schmelze von Gardner [6] lückenhaft und unsicher, und zum anderen bestehen zwischen den zitierten Arbeiten bezüglich der Polarisationsangaben und der Zuordnung bedeutende Unterschiede.

Im Rahmen von ramanspektroskopischen Studien des Phosphor-Schwefel-Gesamtsystems [8–12] wurde P_4S_{10} im festen und geschmolzenen Zustand eingehend untersucht und auch das thermische Verhalten dieser Verbindung studiert.

Experimentelles

Käufliches Phosphorpentasulfid (Fluka/purum) wurde vor Gebrauch aus CS_2 umkristallisiert und mehrmals mit Schwefel in CS_2 umgesetzt. Das so erhaltene P_4S_{10} ist praktisch frei von P_4S_9 .

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Ramanspektrographen und Rubin-Pulslaser-Anregung (6943 Å bei 20 °C, etwa 500 mW Ausgangsleistung) aufgenommen. Die Registrierung der

Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der grundsätzliche Aufbau des Spektrographen [13] und die hier verwendete Probenanordnung [14] wurden bereits an anderer Stelle beschrieben. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein IR-Spektrometer (Beckman, Acculab 6).

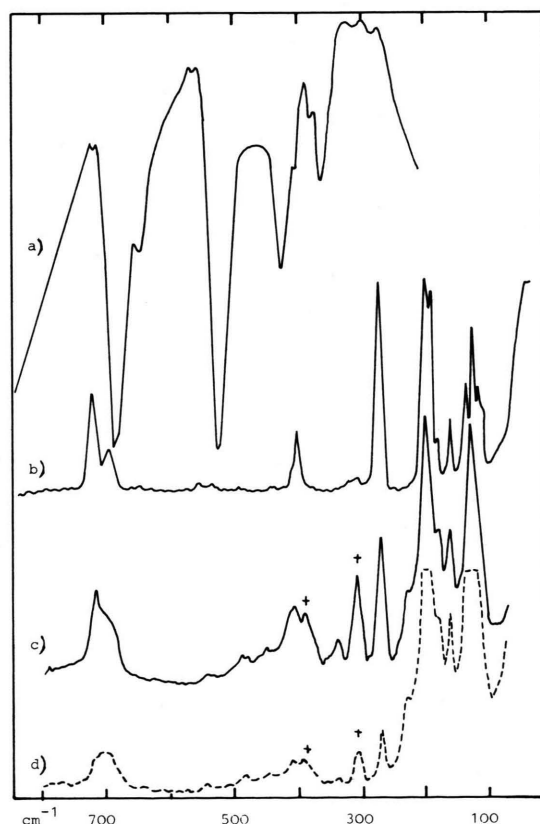


Abb. 1. Schwingungsspektren des P_4S_{10} . a) IR, 20 °C; b) RE, 20 °C; c) RE, Schmelze, 300 °C; d) Polarisationsaufnahme zu c). +: P_4S_9 -Banden.

* Anschrift der Verfasser Prof. Dr. W. Bues und Dr. M. Somer: Anorganisch-Chemisches Institut der TU Clausthal, Paul-Ernst-Str. 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut der TU Clausthal, Paul-Ernst-Str. 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 83 / 0200-0163 \$ 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.

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen und geschmolzenen P_4S_{10} mit Intensitäts- und Polarisationsangaben, ihrer Zuordnung, sowie Literaturwerte.

Raman 20 °C	IR 20 °C	Raman 1, 300 °C	Raman [6] 1, 300 °C	Raman [7] („fused“)	Raman 1, 400 °C	Zuordnung	Moden
117 sh						P_4S_9 u./o. ν_{12} -Trabant	
{ 124 s	132 sh ^a	130 vs (dp)	126 vs (dp)	127 s (dp)		$\nu_{12}(T_2)$	$\delta_{P=S}$
{ 130 sh	138 m ^a						
160 m	162 vw ^a	161 m (dp)	162 m (p)	162 m (p)	163 sh	$\nu_6(E)$	$\delta_{P=S}$
188 mw	189 w ^a	188 ms (dp)		191 s (dp)	189 sh	$\nu_5(E) + P_4S_7^{b,c} + P_4S_9^{b,c}$	δ_{P-S-P}
{ 198 vs	192 sh ^a	200 vs (dp)	198 s (dp)		200 vs	$\nu_{11}(T_2 + P_4S_7?)$	δ_{P-S-P}
{ 203 sh	205 sh ^a	234 sh (dp)		210 sh (dp)	228 sh	$P_4S_7^{b,c}$	
260 sh	260 sh ^a					$\nu_{10}(T_2)$	δ_{P-S-P}
	264 m ^a						
	267 sh ^a						
272 s		272 ms (p)	266 s (dp)	270 s (dp)	271 ms	$\nu_3(A_1)$	δ_{P-S-P}
307 w		305 m (p)	304 s (dp)		305 ms	P_4S_9	
		335 mw (p)			339 m	$P_4S_3 + P_4S_7 + P_4S_9$	
388 w		386 m (p)			382 s, b	P_4S_9	
398 m	390 w	396 m (p)	381 s (p)	395 m (p)		$\nu_2(A_1)$	ν_{P-S}
408 sh	410 sh	410 m (p)	406 s (p)	410 w (dp)	413 s, b	$\nu_9(T_2)? + P_4S_9^{b,c}$	ν_{P-S}
438 w	430 ms	442 w (p)			450 sh	$P_4S_9 + P_4S_3^{b,c}$	
486 vw		480 mw (p)			470 sh	Schwefel	
530 vw	530 vs	537 w (dp)				$\nu_8(T_2)$	ν_{P-S}
560 w	565 vw					Kombinationsschwingung oder T_1	
{ 640 vw				640 w (dp)		$\nu_4(E)$	ν_{P-S}
{ 656 w	650 mw						
689 m	690 vs	689 sh (dp)	707 w (dp)	689 m (dp)	705 sh	$\nu_7(T_2)$	$\nu_{P=S}$
715 ms	715 vw	718 ms (p)	716 w (p)	717 s (p)	718 m	$\nu_1(A_1)$	$\nu_{P=S}$

l = Schmelze; ^a FIR-Werte [6]; ^b Schmelze bei 300 °C; ^c Schmelze bei 400 °C; s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, b = broad, p = polarized, dp = depolarized.

Ergebnisse

Die Raman-Spektren des festen und geschmolzenen P_4S_{10} mit der dazugehörigen Polarisationsaufnahme und das IR-Feststoffspektrum sind in Abb. 1 dargestellt. In Tab. 1 sind die P_4S_{10} -Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit ihren Intensitäts- und Polarisationsdaten und ihrer Zuordnung Literaturwerten gegenübergestellt.

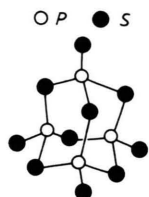
Diskussion

P_4S_{10} ist schon verschiedentlich schwingungsspektroskopisch untersucht worden [6, 7, 15, 16]. Die weitestgehende Untersuchung ist die von Gardner [6], die neuesten Frequenzwerte entstammen dem Vortragsreferat von Wang Zongming *et al.* [7]. Die Feststofframanspektren der beiden letztgenannten Arbeiten sind, obgleich sie wesentlich mehr aber ausschließlich schwache und sehr schwache Ramanbanden angeben, mit unseren Frequenzwerten in sehr guter Übereinstimmung. Beträchtliche Unterschiede bestehen jedoch zwischen ihren [6, 7] und unseren P_4S_{10} -Ramanschmelzspektren, und zwar

zum einen bezüglich der Bandenanzahl und den Intensitätsangaben und zum anderen hinsichtlich der Polarisationsdaten verschiedener Banden. Gardner [6] z. B. schreibt selbst, daß ihre Schmelz- und Gasspektren aufgrund der dunklen Farbe von schlechter Qualität und möglicherweise durch Schwefel verfälscht (obscured) sind. Durch Verwendung des langwelligeren Rubinlaserlichtes als Erregung konnten von uns wesentlich bessere Spektren aufgenommen werden. Da sich, wie oben erwähnt, vor allem die Polarisationsangaben der genannten Untersuchungen [6, 7] von unseren unterscheiden, muß eine Neuordnung der P_4S_{10} -Frequenzen vorgenommen werden.

P_4S_{10} kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}(C_i)$ [2] mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Wechselwirkungen zwischen den P_4S_{10} -Molekülen sind gering, so daß eine P_4S_{10} -Baueinheit (Abb. 2), die T_d -Symmetrie hat, zur Interpretation der Spektren benutzt werden kann. Eine Vibrationsanalyse [17] ergibt für P_4S_{10} :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1(\text{RE}) + 3E(\text{RE}) + 3T_1(\text{ia}) + 6T_2(\text{RE, IR}),$$

Abb. 2. Molekülstruktur von P_4S_{10} .

wovon $2A_1 + E + T_1 + 3T_2$ im Valenz- und $A_1 + 2E + 2T_1 + 3T_2$ im Deformationsbereich liegen.

Das P_4S_{10} -Raman-Spektrum kann grob in 4 Bereiche unterteilt werden:

- Exocyclische P–S-Valenzschwingungen ($680 - 720 \text{ cm}^{-1}$),
- P–S–P-Brückenschwingungen ($395 - 560 \text{ cm}^{-1}$),
- Endocyclische Deformationen ($180 - 350 \text{ cm}^{-1}$) und
- Exocyclische P–S-Deformationen ($110 - 165 \text{ cm}^{-1}$).

Die vorgeschlagene Zuordnung (Tab. 1) der P_4S_{10} -Schwingungsfrequenzen basiert auf:

1. Die Raman-Banden der P_4S_{10} -Schmelze (Tab. 1, 300°C) bei 718 , 396 und 272 cm^{-1} sind eindeutig polarisiert und damit der Rasse A_1 zuzuordnen. Im Gegensatz zu unserer Messung soll die der Bande bei 272 cm^{-1} entsprechende nach Gardner [6] (266 cm^{-1}) und Wang Zongming et al. [7] (270 cm^{-1}) depolarisiert sein. Die Autoren [6, 7] finden bei 162 cm^{-1} eine polarisierte Bande. Die Zuordnung von Ref. [6] und [7] kann nicht zutreffen, da es sich bei der genannten Vibration um die totalsymmetrische Deformationsschwingung des gesamten Käfigmoleküls handelt, die große Valenzanteile besitzt. Sie sollte vergleichsweise in der Gegend der entsprechenden Deformationsfrequenz des P_4S_3 -Käfigs [6, 8, 12] (287 cm^{-1}) liegen. Abweichend von Gardners [6] und unseren Daten sind ferner die Angaben der Ref. [7] ($410 \text{ w, dp bzw. } 162 \text{ m, p}$) (Tabelle 1).

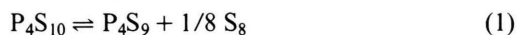
2. Alle weiteren P_4S_{10} -Raman-Banden sind depolarisiert. Eine genaue Zuordnung zu den Rassen E und T_2 ist jedoch anhand der Ramanspektren allein nicht möglich. Als Hilfe dient, daß die T_2 -Frequenzen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum vorhanden sein sollten. Außerdem bedingen die T_2 -Schwingungen in der Regel intensive IR- und schwache bis mittelstarke Raman-Banden. Die E-Moden sollten IR-inaktiv sein, jedoch wird das Alternativverbot durch Site-Symmetrisplitting durchbrochen. Daher erscheinen die E-Schwingungsfre-

quenzen $\nu_4 - \nu_6$ sehr intensitätsschwach auch im IR-Spektrum.

Genaue Einzelheiten bezüglich der Zuordnung der P_4S_{10} -Frequenzen sind Tab. 1 zu entnehmen.

Müller et al. [18] führten, basierend auf Gardners [6] Frequenzwerten, Schwingungsberechnungen für P_4S_{10} durch. Aufgrund unterschiedlicher Polarisationsdaten (Tab. 1) bei Gardners und unseren Messungen können wir der dort vorgeschlagenen Zuordnung [18] nicht folgen.

Von Interesse ist auch das thermische Verhalten von P_4S_{10} , von dem Raman-Spektren bei 300°C und nach 12stündigem Tempern bei 400°C aufgenommen wurden. Es zeigte sich (Tab. 1), daß die P_4S_{10} -Banden beim Übergang fest-geschmolzen erhalten bleiben, daneben aber doch neue Banden und Änderungen der Intensitäten zu beobachten sind. Besonders erwähnenswert ist die Intensitätszunahme der P_4S_9 -Banden [8] bei 305 , 386 und 410 cm^{-1} (Tab. 1, Schmelze, 300°C), die eine partielle P_4S_{10} -Zersetzung nach



anzeigen. Auch die 480 cm^{-1} -Bande des Schwefels ist deutlich erkennbar. Bei 335 cm^{-1} taucht in der Schmelzaufnahme zudem noch eine Bande auf, die P_4S_7 zugeschrieben wird [8].

Als Sekundärabbau scheint daher



naheliegend. Die oben genannten Abbaureaktionen des geschmolzenen P_4S_{10} sind bei höheren Temperaturen (Tab. 1, 400°C nach 12 h Tempern) weiter verfolgbar, denn die P_4S_7 -Bande (335 cm^{-1} bei 300°C , 339 cm^{-1} bei 400°C) und die S-bande (480 cm^{-1} bei 300°C , 470 cm^{-1} bei 400°C) werden deutlich intensiver, und die $P_4S_{10}-\nu_1$ -Bande (718 cm^{-1} bei 400°C) wird schwächer. Insgesamt findet, wie auch Gardner [6] spektroskopisch und andere Autoren [5, 19] massenspektrographisch nachwiesen, eine P_4S_{10} -Zersetzung durch Abspaltung von exocyclischem Schwefel statt. Nachgelagerte Reaktionen führen zum P_4S_7 , das letztlich zum thermisch stabilsten P_4S_3 (intensive Frequenzen bei $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$, die nicht aufgelöst werden können) zerfallen kann. In einer abgeschreckten Probe war nur noch P_4S_9 neben P_4S_{10} spektroskopisch auffindbar, was bedeutet, daß die oben diskutierten Vorgänge, außer $P_4S_{10} \rightarrow P_4S_9$ (Gleichgewichtseinstellung) reversibel sind.

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] W. Hilmer, *Acta Cryst.* **B 25**, 1229 (1969).
- [2] A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis u. R. Botterweg, *Acta Cryst.* **19**, 864 (1965) und hier zitierte Literatur.
- [3] A. Stock, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **43**, 150, 414, 1223 (1910).
- [4] R. Förthmann u. A. Schneider, *Z. physik. Chem. Frankfurt (Main)* **49**, 22 (1966); A. Hoppe, Dissertation Gesamthochschule Siegen, 1978; R. Blachnik und A. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **457**, 91 (1979).
- [5] G. J. Penney u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, 243 (1971).
- [6] M. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton* 1740 (1973).
- [7] Wang Zongming, Wang Xieqing u. Lu Wanzhen, *Proceedings VIIth International Conference on Raman Spectroscopy*, S. 132 (1980), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Editor: W. F. Murphy.
- [8] M. Somer, Dissertation TU Clausthal, 1979.
- [9] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1063 (1980).
- [10] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. anorg. allg. Chem.* **476**, 153 (1981).
- [11] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **36a**, 774 (1981).
- [12] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **36a**, 842 (1981).
- [13] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [14] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [15] D. H. Zipp, *Adv. Mol. Spectroscopy* **1**, 345 (1962).
- [16] E. Steger u. H.-D. Blechschmidt, *Spectrochim. Acta* **24A**, 92 (1968).
- [17] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- [18] A. Müller, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Pohl u. B. Krebs, *Spectrochim. Acta* **32A**, 67 (1976).
- [19] D. W. Muenow u. J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 89 (1972).