

Schwingungsspektren von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ *

Robert Becker, Wolfgang Brockner und Claus Wibbelmann

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

Z. Naturforsch. **38a**, 555–558 (1983); eingegangen 5. Februar 1983

Vibrational Spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Far infrared, infrared and Raman spectra of tin hexathiohypodiphosphate $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (monoclinic modification II) have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units with C_{2h} symmetry in the crystal. The assignment is supported by the correlation D_{3d} (dissolved $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ion) $\rightarrow \text{C}_{2h}$. DTA-data have been determined and interpreted.

Einleitung

Metallthiohypodiphosphate des Typs $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisieren entweder in einer Schicht- oder Raumnetz-Struktur. Sie sind chemisch auffallend inert und haben teilweise interessante physikalische Eigenschaften wie Halbleiterverhalten, Photoleitfähigkeit und Ferroelektrizität. Schichtstrukturierte Verbindungen (z. B. $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1–6]) können u. a. so verschiedenartige Substanzen wie Lithium oder Ferrocen [7–9] und verwandte Verbindungen [10] reversibel intercalieren. Die Li- $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Einlagerungsverbindungen sind als leistungsfähige Akkumulatorelektroden von aktuellem Interesse. Die Ferrocen-Intercalate gestatten Aussagen zum elektronischen Verhalten des jeweiligen Metalls des $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Andererseits kristallisiert beispielsweise eine Modifikation des raumnetzstrukturierten $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in der azentrisch, monoklinen Raumgruppe Pc [5] und zeigt strukturbedingt Ferroelektrizität.

Allen Thiohypodiphosphat-Strukturen gemeinsam ist das Vorliegen von $(\text{S}_3\text{P}-\text{PS}_3)^{4-}$ -Baeinheiten. Schwingungsspektroskopische Daten o. a. Verbindungsgruppen wurden bislang nur unvollständig und sporadisch bekannt [2, 10, 11].

Experimentelles

Die Darstellung der sog. monoklinen Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2, 4, 6] erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen käuflichen Elementen-

te in evakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen, wobei nach einer Vorreaktion bei etwa 300 °C langsam auf 800 °C aufgeheizt, die schmelzflüssige Probe bei dieser Temperatur 15 h belassen und dann im erkaltendem Ofen abgekühlt wurde. Die sich bildenden braunroten $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Kristalle wurden durch Gasphasentransport im Temperaturgefälle (720 \rightarrow 485 °C, Fp von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 765 \pm 5 °C [12]) weiter gereinigt. Die erhaltenen orangefarbenen durch-

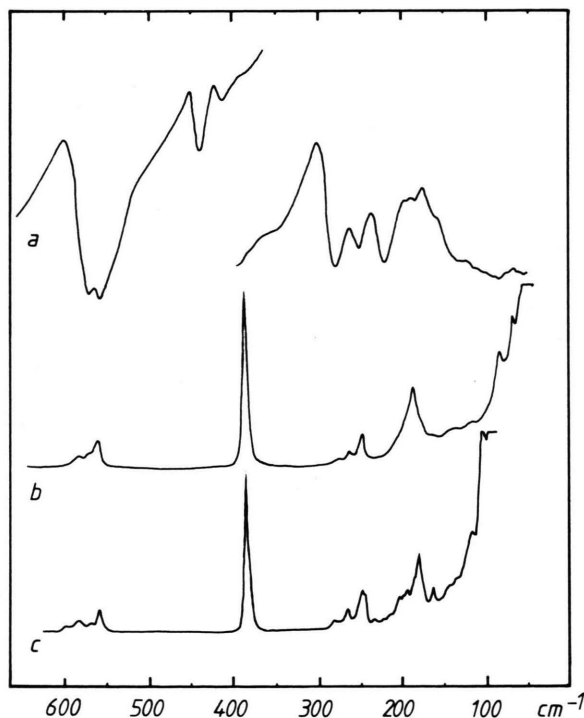


Abb. 1. Schwingungsspektren der Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. a) IR/FIR-Raumtemperaturspektrum, b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum, c) Tieftemperatur-Raman-Spektrum (–196 °C).

* Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

Reprint requests to Herrn Prof. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 83 / 0500-0555 \$ 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}) der monoklinen Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung sowie Literaturwerte.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (Modifikation II)		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15]		
Raman		FIR/IR	Zuordnung	
-196 °C	20 °C	20 °C	(C_{2h})	Raman, kaltges. wäßrige Lösung Zuordnung (D_{3d})
99 w-m	84 vw	125 w 132 w	Gitterschwingung $\nu_{10} (\text{A}_u)$?	
132 sh				
141 sh	138 vw	180 w 189 vw	$\nu_6 (\text{A}_g)$ $\nu_{18} (\text{B}_u)$ $\nu_5 (\text{A}_g)$ $\nu_9 (\text{A}_u)$	- 180 sh, p $\nu_3 (\text{A}_{1g})$
163 m	160 vw			
180 s	186 s	216 vs 247 m	$\nu_{13} (\text{B}_g)$ $\nu_8 (\text{A}_u)$ Laserlinie $\nu_4 (\text{A}_g)$ $\nu_{17} (\text{B}_u)$	
186 sh				
196 w		276 s 438 m	$\nu_{12} (\text{B}_g)$ $\nu_{16} (\text{B}_u)$ $\nu_3 (\text{A}_g)$ $\nu_{15} (\text{B}_u)$	258 m, dp $\nu_8 (\text{E}_g)$ 372 vs, p $\nu_2 (\text{A}_{1g})$
204 w				
214 vw		568 s	$\nu_2 (\text{A}_g)$ $\nu_1 (\text{A}_g)$ $\nu_{14} (\text{B}_u)$	548 m, p $\nu_1 (\text{A}_{1g})$
232 vw				
245 sh	245 m	578 s	$\nu_{11} (\text{B}_g)$ $\nu_7 (\text{A}_u)$	575 vw, dp $\nu_7 (\text{E}_g)$
247 m				
266 w	260 w			
281 vw	275 vw			
382 vs	380 vs			
557 m	557 m			
567 vw	563 vw			
582 w	578 vw			
598 vw				

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

sichtigen $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Kristalle entsprechen der beschriebenen monoklinen Modifikation II [2, 4, 6].

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, 647,1 nm, mittlere Laserleistung 500 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streuung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits anderweitig beschrieben [13, 14]. Die FIR-Spektren wurden von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Polyethylen-Preßlingen mit einem FIR-Interferometer (Beckman, Typ FS 720) erhalten. Die DTA-Messungen wurden mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit $\pm 5^\circ\text{C}$ bei 1000°C) durchgeführt [12].

Ergebnisse

In Abb. 1 sind das Tief- und Raumtemperatur-Raman- und das IR/FIR-Feststoffspektrum des

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (monokline Modifikation II) dargestellt. Tabelle 1 zeigt die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung. Zum Vergleich sind die Literatur-Raman-Daten der wäßrigen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit den Polarisationsangaben [15] mit in Tab. 1 aufgenommen. Abbildung 2 gibt die DTA-Aufnahme o. a. Verbindung wieder. Der Schmelzpunkt des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ergibt sich daraus zu $765 \pm 5^\circ\text{C}$. Lediglich ein DTA-Peak wurde registriert, was bedeutet, daß keine Kristallumwandlung festgestellt werden konnte.

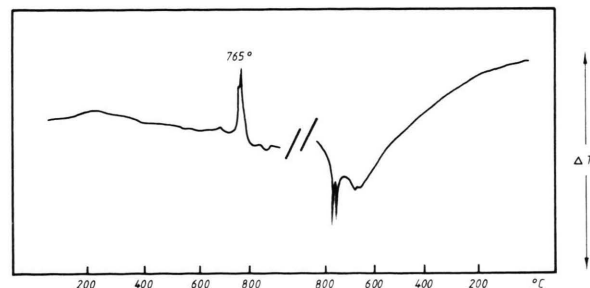


Abb. 2. DTA-Aufnahme des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Diskussion

Nach der röntgenographischen Strukturbestimmung von Dittmar und Schäfer [6] kristallisiert die sog. monokline Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in der schwach nach Pn-verzerrten Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit ist die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Gruppierung, in der zwei verzerrt trigonale PS_3 -Pyramiden über eine P-P-Bindung miteinander verknüpft sind. In dieser Einheit sind die Pyramidenbasisflächen so gegeneinander verdreht und jeweils ein S-Atom bezüglich des P-S-Abstandes und vor allem des S-P-S-Winkels so herausgehoben, daß die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Baueinheit angenähert $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie besitzt (Abbildung 3).

Eine Schwingungsanalyse für ein solches $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Molekül ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{2\text{h}}) = 6\text{A}_g + 3\text{B}_g + 4\text{A}_u + 5\text{B}_u,$$

wobei die geraden Species ramanaktiv und die ungeraden ultrarotaktiv sind. Für eine exakte $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie hat das Alternativverbot Gültigkeit. Bedingt durch die leichte Verzerrung der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Gruppierung und das Vorliegen zweier nicht exakt äquivalenter P_2S_6 -Einheiten in der Elementarzelle ist mit Bandenaufspaltung und Durchbrechung des Alternativverbotes zu rechnen.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (Tab. 1) basiert, da keine Schmelz- bzw. Lösungsspektren erhaltbar sind, auf Bandenform, -lage und -intensität, den Auswahlregeln, dem Einfluß des Kristallaufbaus und dem Vergleich mit Literaturdaten des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11], sowie den Schwingungsfrequenzen von $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [10, 12] und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [12]. Die vorgeschlagene Zuordnung der Raman-Banden des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11] wird außerdem durch eigene Polarisations-

$\text{D}_{3\text{d}}$	\longrightarrow	$\text{C}_{2\text{h}}$
$\text{A}_{1\text{g}}$	—	A_g
E_g	$\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{A}_g \\ \text{B}_g \end{array}$
$\text{A}_{1\text{u}}$	—	A_u
$\text{A}_{2\text{u}}$	—	B_u
E_u	$\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{A}_u \\ \text{B}_u \end{array}$

Tab. 2. Korrelationsdiagramm $\text{D}_{3\text{d}} \rightarrow \text{C}_{2\text{h}}$.

tionsmessungen einer kalt gesättigten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Lösung [15] gestützt (vgl. Tabelle 1).

Ausgehend vom Schwingungsspektrum und der Zuordnung der Banden des $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Moleküls [11, 15] (Punktgruppe $\text{D}_{3\text{d}}$: $\Gamma_{\text{vib}} = 3\text{A}_{1\text{g}}(\text{RE}) + 3\text{E}_g(\text{RE}) + \text{A}_{1\text{u}}(\text{ia}) + 2\text{A}_{2\text{u}}(\text{IR}) + 3\text{E}_u(\text{IR})$, wovon 3 Raman-Banden ($2\text{A}_{1\text{g}} + \text{E}_g$) und 2 IR-Banden ($\text{A}_{2\text{u}} + \text{E}_u$) im Valenzbereich und 3 Raman-Banden ($\text{A}_{1\text{g}} + 2\text{E}_g$) und 3 IR-Absorptionen ($\text{A}_{2\text{u}} + 2\text{E}_u$) im Deformationsgebiet erwartet werden) und Heranziehung der Korrelation von $\text{D}_{3\text{d}} \rightarrow \text{C}_{2\text{h}}$ (Tab. 2) ergibt sich zumindest für die Valenzschwingungen (ab 380 cm^{-1} aufwärts) eine zufriedenstellende Zuordnung (Tabelle 1).

Da die zweifelsfrei polarisierten Raman-Banden des $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Ions bei 548 und 372 cm^{-1} [15] beim $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (und den anderen bekannten $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [10, 12]) praktisch lagekonstant sind, werden die Raman-Banden des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ bei 557 und 380 cm^{-1} der Rasse A_g zugeordnet. Die depolarisierte E_g -Bande des freien Ions (575 cm^{-1} [15]) spaltet gemäß Korrelationsdiagramm (Tab. 2) für $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in jeweils eine A_g - (563 cm^{-1}) und eine B_g -Schwingung (578 cm^{-1}) auf, wobei die asymmetrische Schwingung höherfrequent ist.

Mit den IR-Valenzschwingungsbanden kann, allerdings ohne eine Abstützung durch Polarisationsmessungen, eine entsprechende Korrelation vom $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Molekül ($\text{D}_{3\text{d}}$) [11] zum $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{C}_{2\text{h}}$) vorgenommen werden. Danach ist die IR-Bande bei 438 cm^{-1} der Rasse B_u und die Absorptionen bei 568 und 578 cm^{-1} den Rassen B_u und A_u zuzuschreiben.

Für den Deformationsbereich (etwa 100 – 300 cm^{-1}) ist die Zuordnung nicht so eindeutig, da nicht sicher die Gültigkeit des Alternativverbotes (z. B. 275 cm^{-1} (vw, Raman) und 276 cm^{-1} (s, IR)) angenommen werden kann. Möglich ist andererseits

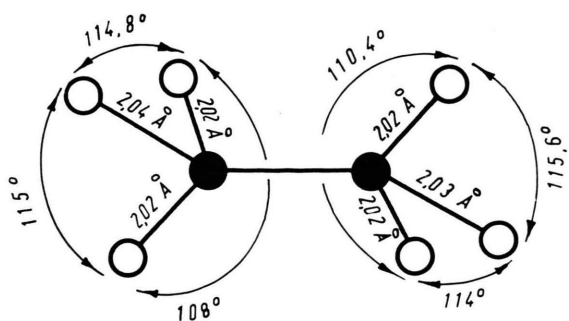


Abb. 3. Schwingungsspektroskopisch relevante $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Strukturbaueinheit mit $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie.

auch eine zufällige Entartung raman- und IR-aktiver Banden. Wir schlagen nachfolgend begründete Zuordnung (Tab. 1) vor:

Die Polarisationsmessungen der wäßrigen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Lösung [15] bestätigen die von Bürger und Falius [11] getroffene Zuordnung, d. h. die mittelstarke Raman-Bande bei 258 cm^{-1} ist depolarisiert. Gemäß Korrelationsdiagramm soll die vormalige E_g -Schwingung in eine A_g - (245 cm^{-1}) und eine B_g -Schwingung (260 cm^{-1}) für $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ aufspalten. Die sehr schwache Raman-Bande bei 275 cm^{-1} hat einen IR-Counterpart und kann als Durchbrechung des Alternativverbotes gedeutet werden. Die starke Raman-Linie bei 186 cm^{-1} des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ entstammt der Bande des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 197 cm^{-1} [11] und gehört deshalb der Rasse A_g an (Tabelle 2). Die niederfrequente Raman-Bande bei 160 cm^{-1} , die wahrscheinlich einer E_g -Schwingung des $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Ions entstammt, gehört mit großer Wahrscheinlichkeit der Rasse A_g an. Eine B_g -Schwingung in ihrer Nähe ist im Raumtemperatur-Raman-Spektrum schwerlich auszumachen. Im Tieftemperatur-Raman-Spektrum (Abb. 1c) sind die Banden besser aufgelöst, und die schwache Bande bei 204 cm^{-1} wird der Rasse B_g zugeordnet.

Für die IR-Deformationsfrequenzen ergibt sich in entsprechender Weise die in Tab. 1 vorgeschlagene Zuordnung, wobei die sehr starke Bande bei

276 cm^{-1} der Rasse B_u (aus A_{2u} des freien Ions im $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11]), die mittelintensive Absorption bei 247 cm^{-1} der Rasse B_u , die sehr starke Bande bei 216 cm^{-1} der Rasse A_u (beide aus E_u), und die Banden bei 189 und 180 cm^{-1} A_u bzw. B_u (beide wiederum aus E_u) und die schwache Bande bei 132 cm^{-1} der Rasse A_u (aus A_{1u}) zugeschrieben werden.

Anzumerken ist noch, daß einerseits wegen der mit steigender Temperatur zunehmenden Dunkel-färbung (schwarze Schmelze) keine Hochtemperaturfeststoff- bzw. Schmelz-Raman-Spektren erhalten werden konnten. Die Tieftemperatur-Raman-Aufnahme (-196°C) ergibt wesentlich schärfere Raman-Banden, aber keine wesentlichen Änderungen.

Die DTA-Untersuchung (siehe Experimentelles) ergibt nur einen Peak (Schmelzpunkt 765°C) und belegt die hohe thermische Beständigkeit von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Diese Messungen wurden mit mehrmals gereinigten sublimierten Proben durchgeführt.

Anerkennungen

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

- [1] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim 1969.
- [2] W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
- [3] W. Klingen, G. Eulenberger u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **401**, 97 (1973).
- [4] R. Nitsche u. P. Wild, *Mater. Res. Bull.* **5**, 419 (1970).
- [5] R. Nitsche, *Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Technik*, Bd. 5, Berlin 1977, S. 251.
- [6] G. Dittmar u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **29b**, 312 (1974).
- [7] A. H. Thompson u. M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* **12**, 741 (1977).
- [8] R. Schöllhorn, *Physica B+C*, Amsterdam **99 B**, 89 (1980).
- [9] J. Boerio-Goates, E. Lifshitz u. A. H. Francis, *Inorg. Chem.* **20**, 3019 (1981).
- [10] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucazeau, *Inorg. Chem.* **19**, 2773 (1980).
- [11] H. Bürger u. H. Falius, *Z. anorg. allg. Chem.* **363**, 24 (1968).
- [12] R. Becker, Diplomarbeit Technische Universität Clausthal (1982).
- [13] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [14] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [15] W. Brockner u. U. Pätzmann, *Z. Naturforsch.* **38a**, 92 (1983).
- [16] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.