

Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Praseodym-ortho-Thiophosphates PrPS_4^*

Claus Wibbelmann** und Wolfgang Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule Darmstadt***

Z. Naturforsch. **39a**, 190–194 (1984); eingegangen am 26. November 1983

Crystal Structure and Vibrational Spectrum of PrPS_4

PrPS_4 crystallizes in the tetragonal system, space group $I4_1/acd$ with the lattice constants $a = 1091.4(5)$ pm, $c = 1936.1(8)$ pm. In the structure there are slightly distorted PS_4^{3-} tetrahedra as discrete structural units, placed along the b -axis. Far infrared, infrared and Raman spectra of this compound have been recorded. The observed frequencies are assigned rangewise by factor group analysis and the $T_d - D_{4h}$ -correlation. The Raman data of rare-earth ortho thiophosphates LnPS_4 with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ and Tm are given in a line diagram.

Einleitung

Die Orthothiophosphate der Elemente der 3. Hauptgruppe des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{PS}_4$ sind den Dichalkogeniden der Elemente der 4. Hauptgruppe isoster und zeigen wie diese einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter mit weitgehend analogen Strukturmotiven [1–4]. Kovalente Bindungsbeziehungen sind auch in den Verbindungen mit $\text{Me}^{\text{III}} = \text{As}^{\text{III}}$, Sb^{III} und Bi^{III} dominierend, wobei nach strukturellen Befunden die Gillespie/Nyholm-Konzeption zur Deutung der Koordinationspolyeder heranzuziehen ist [5, 6]. Mit $\text{Me}^{\text{III}} =$ Übergangselement oder sogar Lanthanidelement gewinnen die Verbindungen stärker polaren Bindungscharakter und es können signifikant unterschiedliche Strukturprinzipien erwartet werden. Im Rahmen unserer systematischen strukturellen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Thiophosphaten [6–8] haben

wir die Verbindungen LnPS_4 mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ und Tm dargestellt, sie schwingungsspektroskopisch charakterisiert und am Beispiel des PrPS_4 röntgenographisch über Einkristalldaten die Struktur bestimmt.

Darstellung

Orthothiophosphate der Lanthaniden LnPS_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) wurden bereits von [9] durch Umsatz von Ln_2S_3 mit P_4S_{10} dargestellt. Sie sind nach Pulveraufnahmen einander isotyp. In dieser Arbeit wurden zur Darstellung stöchiometrische Gemenge der Elemente in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen erhitzt. Unterhalb 730 °C verläuft die Reaktion sehr langsam, da sich rasch eine passivierende Sulfid- und/oder Thiophosphatschicht auf der Metalloberfläche bildet. Oberhalb 730 °C setzt eine stark exotherme, manchmal explosionsartige Reaktion ein. Durch Tempern der Proben bei ca. 680 °C entstanden langgezogene prismatische Kristalle. LaPS_4 ist durchsichtig grau, CePS_4 und SmPS_4 sind gelb, PrPS_4 ist lichtgrün, NdPS_4 graublau. Die neuen Verbindungen TbPS_4 und TmPS_4 zeigen braune Farbtöne. Besonders gut kristallin konnte das PrPS_4 erhalten werden. Daher wurden an dieser Substanz die vollständige röntgenographische Strukturbestimmung sowie darauf aufbauend eine Zuordnung der Schwingungsspektren durchgeführt.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50658, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** Present temporary address: Institute of Inorganic Chemistry, The Technical University of Norway, N-7034 Trondheim-NTH, Norway.

*** Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie der TU Clausthal, Paul-Ernst-Str. 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 84 / 0200-0190 \$ 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 digitized 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. Die kristallographischen Daten von PrPS₄ und TbPS₄. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hk a^*b^*U_{12}+2hl a^*c^*U_{13}+2kl b^*c^*U_{23}]$. U-Werte in pm, Standardabweichungen in Klammern.

	PrPS ₄					TbPS ₄			
Kristallsystem	tetragonal, I4 ₁ /acd (Nr. 142)								
Achsen (pm)		$a = 1091,4(5)$	$c = 1936,1(8)$	$c/a = 1,774$	$2306,2 \cdot 10^6$	$a = 1062,8(5)$	$c = 1887,6(8)$	$c/a = 1,776$	$2132,1 \cdot 10^6$
Volumen der EZ (pm ³)		16					16		
Zahl der Formeleinheiten			98,64						
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm ⁻¹)				3,46					3,97
Dichte röntg. (g/cm ³)									
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen									
Atomparameter für PrPS ₄									
	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
8 Pr1 auf 8b	0,0	0,2500	0,1250	52 (3)	52 (3)	65 (4)	0	0	3(3)
8 Pr2 auf 8a	0,0	0,2500	0,3750	99 (3)	99 (3)	73 (5)	0	0	0
16 P1 auf 16e	0,0375(3)	0,0	0,2500	48(12)	61(13)	55(13)	22(11)	0	0
32 S1 auf 32g	0,2482(2)	0,3197(2)	0,9133(1)	80 (9)	145(10)	113(10)	71 (8)	6(8)	3(8)
32 S2 auf 32g	0,0923(2)	0,1117(2)	0,0025(1)	77 (9)	74 (9)	90 (9)	-27 (7)	19(7)	-38(7)
R -Wert:			0,073						
Zahl der beobachteten Reflexe:			910						
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:			0						
Zahl der verfeinerten Parameter:			29						

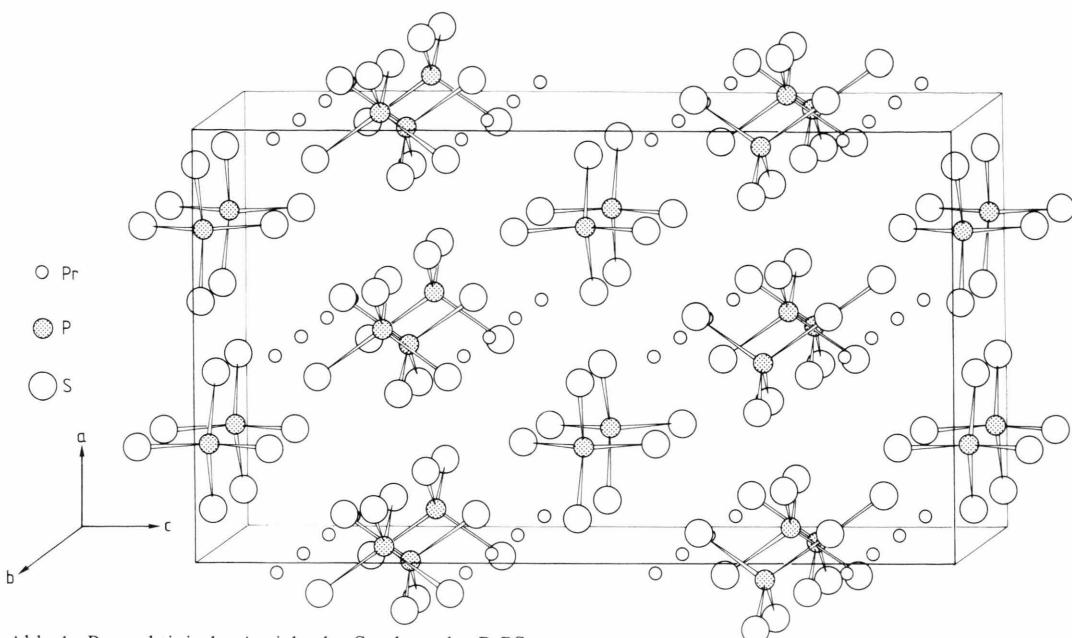
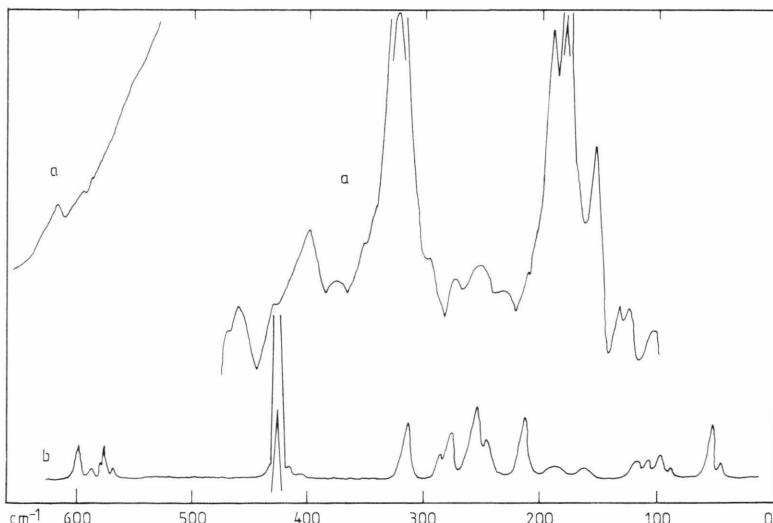
Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein quadratisch-prismatischer Kristall in ein Markröhrenchen eingeschmolzen. Weißenberg- (CuK α) und Precessionaufnahmen (MoK α) zeigten die Lauesymmetrie 4/mm mit der integralen Interferenzbedingung eines innenzentrierten Gitters. Zusätzlich wurden noch die zonalen Bedingungen: Reflexe $h k 0$ nur vorhanden für $h(k) = 2n$, Reflexe $0 k l$ nur vorhanden für $l(k) = 2n$ und Reflexe $h h l$ nur vorhanden für $2h + l = 4n$ ($l = 2n$) beobachtet. Damit ist nur die Raumgruppe I4₁/acd (Nr. 142) verträglich. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi II, MoK α , Graphitmonochromator) die Achsreflexe sorgfältig zentriert und aus den Winkelwerten die Achsen hergeleitet und optimiert. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden am genannten Diffraktometer im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ die Intensitäten von 2192 Reflexen vermessen (ω -scan). Die Absorption wurde vernachlässigt ($\mu\text{MoK}\alpha = 98,64 \text{ cm}^{-1}$). Nach den für Weißenberggeometrie üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetriearbeitige Reflexe verblieben 910 unabhängige F^2 -Werte. Die Strukturaufklärung ge-

lang über die Deutung einer dreidimensionalen Pattersonsynthese und nachfolgende Fourier- und Differenzfouriersynthesen [10]. Die Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, wobei die Temperaturfaktoren aller Atome anisotrop aufgespalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In dieser Tabelle finden sich auch die Achsen der neuen Verbindung TbPS₄, das dem PrPS₄ nach Symmetrie, Elementarzellenkonstanten und Intensitätsverlauf der Reflexe isotyp kristallisiert.

Tab. 2. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im PrPS₄. Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Pr-S-Abstände 0,3 pm, für die P-S-Abstände 0,5 pm und für die Bindungswinkel 0,1 $^\circ$.

Abstände	KZ	Winkel
P(1) – S(1) 204,1 (2x)	4	S(1) – P(1) – S(1) 110,4
– S(2) 204,6 (2x)		S(1) – P(1) – S(2) 107,1
		S(1) – P(1) – S(2) 108,7 (2x)
		S(1) – P(1) – S(2) 107,1
		S(2) – P(1) – S(2) 114,8
Pr(1) – S(1) 294,4 (4x)	8	
– S(2) 298,5 (4x)		
Pr(2) – S(1) 291,1 (4x)	8	
– S(2) 306,5 (4x)		

Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur des PrPS₄.Abb. 2. Schwingungsspektrum des festen PrPS₄. a) FIR/IR-Raumtemperaturspektrum; b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum.

Strukturbeschreibung

Wie erwartet, finden sich in der Struktur diskrete, nur wenig verzerrte PS₄³⁻-Tetraeder, die, wie Abb. 1 zeigt, längs der b-Achse aneinander gereiht sind. Die P-S-Abstände betragen 204,1 (2×) und 204,6 (2×) pm, die Bindungswinkel schwanken in den Grenzen von 107,1° bis 114,8° um den idealen Tetraederwinkel (Tabelle 2). Die Praseodymionen sind auf beiden Positionen von 8 Schwefelatomen umgeben.

Es resultiert für beide ein verzerrtes quadratisches Prisma als Koordinationspolyeder. Die Pr-S-Abstände liegen im Bereich von 291,1 pm bis 306,5 pm und stimmen damit gut mit der Summe der Ionenradien $r_{\text{Pr}^{3+}} + r_{\text{S}^{2-}} = 298$ pm [11] überein.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Das in Abb. 2 gezeigte PrPS₄-Raman-Spektrum wurde mit einem Spex-Doppelmonochromatorgerät

und Laserlichtanregung (Argon-Ionen-Laser, Coherent CR-8, Ausgangsleistung 1 W, 514,533 nm) aufgenommen. Das FIR/IR-Spektrum von PrPS₄-Polyethylen-Preßlingen wurde mit einem Bruker-Spekrographen Typ IFS 113 FT registriert. Tabelle 3 zeigt das Korrelationsdiagramm T_d–D_{4h}, Tab. 4 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit ihren Intensitäten und ihrer bereichsweisen Zuordnung, sowie die Literatur-Raman-Daten des PS₄³⁻-Ions [12].

Nach der röntgenographischen Strukturbestimmung (s. oben) ist die schwingungsspektroskopisch relevante Strukturbauheit des PrPS₄ die tetraedrische PS₄³⁻-Gruppierung. Das PS₄³⁻-Ion (z.B. in wäßriger alkalischer Lösung) ist tetraedrisch und sein Raman-Spektrum zeigt die erwarteten 4 Bänder (v₁(A₁), v₂(E), v₃(F₂), v₄(F₂)) [12]. Das PrPS₄-Raman-Spektrum ist jedoch viel linienreicher (Abb. 2, Tab. 4). Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wird deshalb ausgehend vom PS₄³⁻-Ion mit Hilfe einer Faktorgruppenanalyse vorgenommen [13, 14]. Die Einzelheiten bezüglich der bereichsweisen Zuordnung sind, nach raman- und ultrarotaktiven Schwingungen getrennt, der Tab. 4 zu entnehmen. Da bisher keine Einkristallspektren als Zuordnungs hilfen erhalten werden konnten, wird eine Zuordnung, gestützt auf Vergleichen der Bandenintensi-

Tab. 3. Korrelationsdiagramm der internen Schwingungsmoden für PS₄³⁻ im PrPS₄. Die A- bzw. B-Aufspaltung ist nur einmal eingezeichnet. RE = ramanaktiv, IR = ultrarotaktiv.

PS ₄ ³⁻ -Ion Punktgruppe T _d	Punktlage (site group) C ₂₍₁₎	Faktorgruppe D _{4h}
A ₁	A	A _{1g}
E	(2) A	A _{2g} A _{1u} A _{2u} B _{1g} B _{2g} B _{1u} B _{2u}
2F ₂	(2) A	E _g E _u
	(4) B	(R _x , R _y) (T _x , T _y)
$\Gamma_{\text{vib}(D_{4h})} = 5A_{1g}(\text{RE}) + 4A_{2u}(\text{IR}) + 5B_{1g}(\text{RE}) + 4B_{2g}(\text{RE}) + 9E_g(\text{RE}) + 9E_u(\text{IR})$		

Tab. 4. Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des PrPS₄ mit Intensitätsangaben und ihrer bereichsweisen Zuordnung. Faktorgruppenanalyse mit Z = 8 für die primitive Zelle.

Raman-Banden	PS ₄ ³⁻ [12] T _d	PS ₄ ³⁻ im PrPS ₄ D _{4h}
Valenzbereich	v ₃ (F ₂): 548	A _{1g} {597 w B _{1g} {575 w 2B _{2g} {585 vw 3E _g {579 vvw, 571 vvw
	v ₁ (A ₁): 416	A _{1g} 426 vs B _{1g} {419 vvw, sh E _g {412 – 415 vvw?
Deformations- bereich	v ₄ (F ₂): 270	A _{1g} {313 w-m B _{1g} {276 w 2B _{2g} {285 vvw 3E _g {244 vvw*
	v ₂ (E): 215	2A _{1g} {254 m, 208 w-m 2B _{1g} {187 vvw, 168 vvw* 2E _g {* + mögl. Schultern/Überlagerungen
Gitterschwingungen: 117 vvw, 107 vvw, 97 w, 88 vvw, 53 w und 46 vvw.		
IR/FIR-Banden		
Valenzbereich	v ₃ (F ₂): 548	2A _{2u} {610 w, 588 vvw, sh 3E _u {580 vvw
	(v ₁ (A ₁): 416)	E _u : 442 m
Deformations- bereich	v ₄ (F ₂): 270	2A _{2u} (368 vvw, 366 vvw) 3E _u 300 vvw, 284 w, 268 vvw
	(v ₂ (E): 215)	2E _u : 240 vvw, 222 vvw (oder 186 w)
Weitere IR/FIR-Banden bei: 460 vvw, 426 vvw, 208 vvw, 163 m, 142 w, 128 vvw, 116 w.		

(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder)

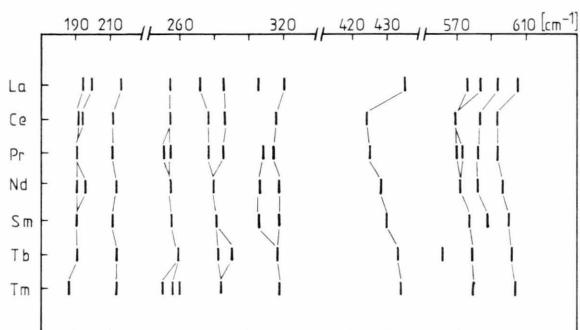


Abb. 3. Strichdiagramm der Raman-Frequenzen von Sel tener-ortho-Thiophosphaten LnPS₄ mit Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb und Tm.

täten und in Anlehnung an die Daten des freien PS₄³⁻-Ions, vorgeschlagen. Allermeist bedingen die A_{1g}- und B_{1g}-Schwingungen die intensiveren Raman-Banden.

Neben den Spektren des PrPS₄ konnten auch die Raman-Spektren der Seltenerd-ortho-thiophosphate LnPS₄ mit Ln = La, Ce, Nd, Sm und Tm erhalten werden. In Abb. 3 sind die Schwingungsfrequenzen in Form eines Strichdiagramms zusammengefaßt. Die Zuordnung wird analog zum PrPS₄-Schwingungsspektrum vorgeschlagen.

Diskussion

Die Tetraedersymmetrie der PS₄³⁻-Anionen ist trotz der hochgeladenen Gegenionen nur wenig verzerrt. Die P–S-Abstände stimmen gut mit den entsprechenden Werten in den ebenfalls isolierten Anionen der früher untersuchten Alkaliverbindungen K₃PS₄ und K₃PS₄·H₂O [15, 16] überein, sind aber auch gut vergleichbar den P–S-Bindungslängen im AlPS₄ (3), GaPS₄ (2), InPS₄ (1) und BiPS₄

(5), obwohl dort auch die Element(III)atome weitgehend kovalente Wechselwirkungen zum Schwefel aufweisen. In allen Fällen sind die P–S-Bindungen kürzer als die Summe der Kovalenzradien für Einfachbindungen nach Pauling von 214 pm. Es ist daher von Doppelbindungsanteilen (d_π–p_π-Wechselwirkungen) auszugehen, wobei Unterschiede im Bindungscharakter zu den ladungsausgleichenden Gegenionen offensichtlich nur von geringer Bedeutung sind.

Danksagungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Frau Vera Klink für ihre Mithilfe bei den kristallographischen Rechnungen. Für die großzügige Spende von hochreinem roten Phosphor sei der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack, gedankt.

- [1] C.-D. Carpentier, R. Diehl u. R. Nitsche, Naturwiss. **8**, 393 (1970).
- [2] P. Buck u. C. D. Carpentier, Acta Cryst. **B29**, 1864 (1973).
- [3] A. Weiß u. H. Schäfer, Naturwiss. **47**, 495 (1960).
- [4] A. Weiß u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **18b**, 81 (1963).
- [5] H. Zimmermann, C. D. Carpentier u. R. Nitsche, Acta Cryst. **B31**, 2003 (1975); vgl. auch G. Ludwig, Dissertation TH Darmstadt 1975.
- [6] C. Wibbelmann, Dissertation Techn. Universität Clausthal (1982) und die hier zit. Literatur.
- [7] C. Wibbelmann u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **36a**, 836 (1981).
- [8] U. Pätzmann u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **38a**, 27 (1983).
- [9] V. V. Yampol'skaya u. V. V. Serebrennikov, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1771 (1972).
- [10] G. Sheldrick, SHEL-X-76-Programmsystem, Univ. Cambridge, England 1976.
- [11] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [12] A. Müller, N. Mohan, P. Cristophliemk, I. Tossidis u. M. Dräger, Spectrochim. Acta **29A**, 1345 (1973).
- [13] J. R. Ferraro u. J. S. Ziomek, Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure, 2nd ed., Plenum Press, New York 1975.
- [14] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1982.
- [15] H. Schäfer, G. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. **20b**, 811 (1965).
- [16] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **34b**, 1337 (1979).