

# Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Praseodym-ortho-Thiophosphates $\text{PrPS}_4$ \*

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  $\text{PrPS}_4$*

$\text{PrPS}_4$  crystallizes in the tetragonal system, space group  $I4_1/a$  with the lattice constants  $a = 1091.4(5)$  pm,  $c = 1936.1(8)$  pm. In the structure there are slightly distorted  $\text{PS}_4^{3-}$  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  $\text{LnPS}_4$  with  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb}$  and  $\text{Tm}$  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  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Bi}^{\text{III}}$  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  $\text{LnPS}_4$  mit  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb}$  und  $\text{Tm}$  dargestellt, sie schwingungsspektroskopisch charakterisiert und am Beispiel des  $\text{PrPS}_4$  röntgenographisch über Einkristalldaten die Struktur bestimmt.

## Darstellung

Orthothiophosphate der Lanthaniden  $\text{LnPS}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) wurden bereits von [9] durch Umsatz von  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  dargestellt. Sie sind nach Pulveraufnahmen einander isotyp. In dieser Arbeit wurden zur Darstellung stöchiometrische Gemenge der Elemente in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen erhitzt. Unterhalb  $730^\circ\text{C}$  verläuft die Reaktion sehr langsam, da sich rasch eine passivierende Sulfid- und/oder Thiophosphat-Schicht auf der Metalloberfläche bildet. Oberhalb  $730^\circ\text{C}$  setzt eine stark exotherme, manchmal explosionsartige Reaktion ein. Durch Tempern der Proben bei ca.  $680^\circ\text{C}$  entstanden langgezogene prismatische Kristalle.  $\text{LaPS}_4$  ist durchsichtig grau,  $\text{CePS}_4$  und  $\text{SmPS}_4$  sind gelb,  $\text{PrPS}_4$  ist lichtgrün,  $\text{NdPS}_4$  graublau. Die neuen Verbindungen  $\text{TbPS}_4$  und  $\text{TmPS}_4$  zeigen braune Farbtöne. Besonders gut kristallin konnte das  $\text{PrPS}_4$  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 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. Die kristallographischen Daten von PrPS<sub>4</sub> und TbPS<sub>4</sub>. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 h k a^* b^* U_{12} + 2 h l a^* c^* U_{13} + 2 k l b^* c^* U_{23})]$ . *U*-Werte in pm, Standardabweichungen in Klammern.

	PrPS <sub>4</sub>			TbPS <sub>4</sub>					
Kristallsystem	tetragonal, I <sub>4</sub> /acd (Nr. 142)								
Achsen (pm)	<i>a</i> = 1091,4(5) <i>c</i> = 1936,1(8) <i>c/a</i> = 1,774			<i>a</i> = 1062,8(5) <i>c</i> = 1887,6(8) <i>c/a</i> = 1,776					
Volumen der EZ (pm <sup>3</sup> )	2306,2 · 10 <sup>6</sup>			2132,1 · 10 <sup>6</sup>					
Zahl der Formeleinheiten	16			16					
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm <sup>-1</sup> )	98,64								
Dichte röntg. (g/cm <sup>3</sup> )	3,46			3,97					
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen									
Atomparameter für PrPS <sub>4</sub>									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
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)
<i>R</i> -Wert:	0,073								
Zahl der beobachteten Reflexe:	910								
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:	0								
Zahl der verfeinerten Parameter:	29								

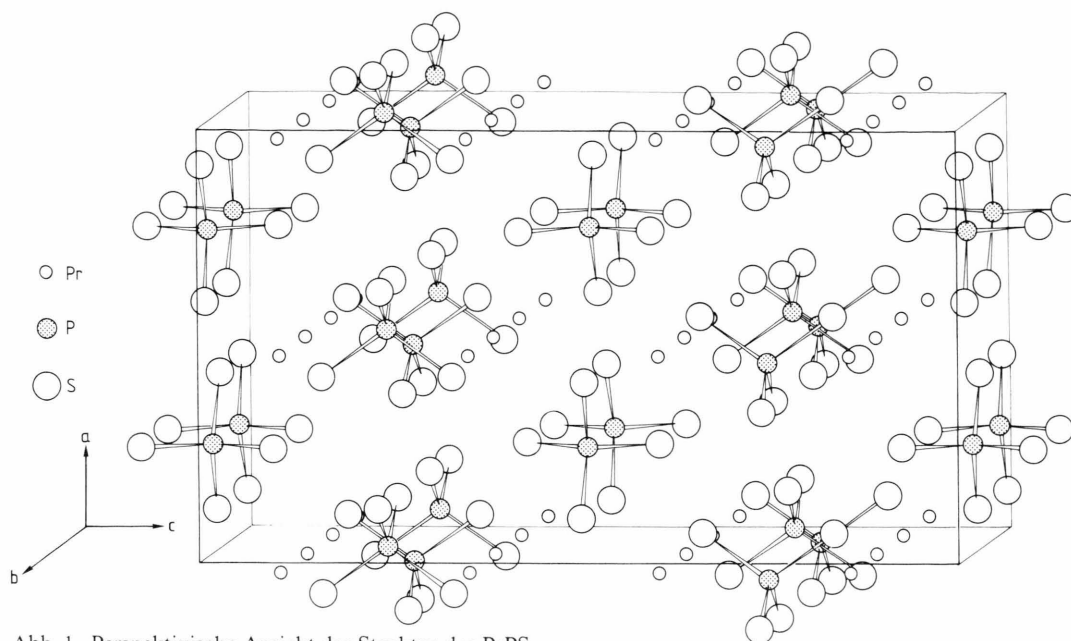
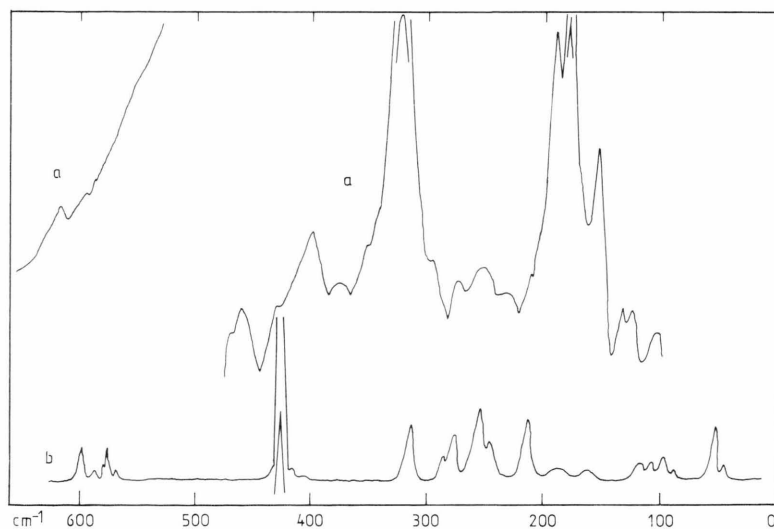
Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein quadratisch-prismatischer Kristall in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Weißenberg- (CuK $\alpha$ ) und Precession- aufnahmen (MoK $\alpha$ ) zeigten die Lauesymmetrie 4/*mm* mit der integralen Interferenzbedingung eines innenzentrierten Gitters. Zusätzlich wurden noch die zonalen Bedingungen: Reflexe *hk*0 nur vorhanden für *h*(*k*) = 2*n*, Reflexe 0*kl* nur vorhanden für *l*(*k*) = 2*n* und Reflexe *hhl* nur vorhanden für 2*h* + *l* = 4*n* (*l* = 2*n*) beobachtet. Damit ist nur die Raumgruppe I<sub>4</sub>/acd (Nr. 142) verträglich. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi II, MoK $\alpha$ , 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° ≤ 2 $\theta$  ≤ 60° die Intensitäten von 2192 Reflexen vermessen ( $\omega$ -scan). Die Absorption wurde vernachlässigt ( $\mu_{\text{MoK}\alpha}$  = 98,64 cm<sup>-1</sup>). Nach den für Weißenberggeometrie üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieabhängige Reflexe verblieben 910 unabhängige *F*<sup>2</sup>-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 TbPS<sub>4</sub>, das dem PrPS<sub>4</sub> nach Symmetrie, Elementarzellenkonstanten und Intensitätsverlauf der Reflexe isotyp kristallisiert.

Tab. 2. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) im PrPS<sub>4</sub>. 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°.

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

Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur des  $\text{PrPS}_4$ .Abb. 2. Schwingungsspektrum des festen  $\text{PrPS}_4$ . a) FIR/IR-Raumtemperaturspektrum; b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum.

### Strukturbeschreibung

Wie erwartet, finden sich in der Struktur diskrete, nur wenig verzerrte  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder, die, wie Abb. 1 zeigt, längs der b-Achse aneinandergereiht sind. Die P–S-Abstände betragen 204,1 (2×) und 204,6 (2×) pm, die Bindungswinkel schwanken in den Grenzen von  $107,1^\circ$  bis  $114,8^\circ$  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.

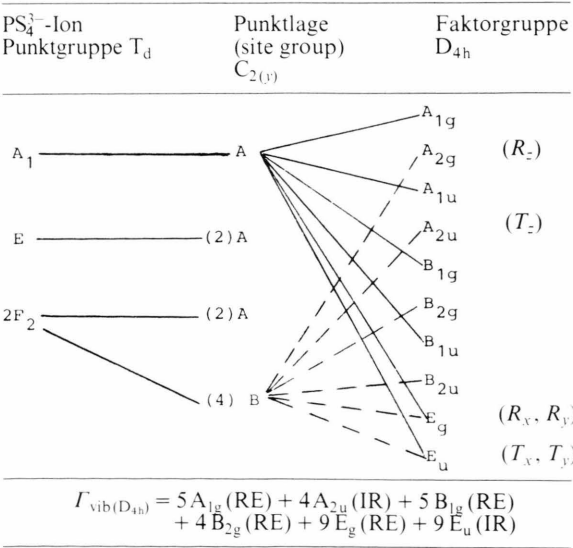
### Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Das in Abb. 2 gezeigte  $\text{PrPS}_4$ -Ramanspektrum 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 PrPS<sub>4</sub>-Polyethylen-Preßlingen wurde mit einem Bruker-Spektrographen Typ IFS 113 FT registriert. Tabelle 3 zeigt das Korrelationsdiagramm T<sub>d</sub>–D<sub>4h</sub>, Tab. 4 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm<sup>–1</sup>) mit ihren Intensitäten und ihrer bereichsweisen Zuordnung, sowie die Literatur-Raman-Daten des PS<sub>4</sub><sup>3–</sup>-Ions [12].

Nach der röntgenographischen Strukturbestimmung (s. oben) ist die schwingungsspektroskopisch relevante Strukturbaueinheit des PrPS<sub>4</sub> die tetraedrische PS<sub>4</sub>-Gruppierung. Das PS<sub>4</sub><sup>3–</sup>-Ion (z.B. in wäßriger alkalischer Lösung) ist tetraedrisch und sein Raman-Spektrum zeigt die erwarteten 4 Banden (ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>), ν<sub>2</sub>(E), ν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>), ν<sub>4</sub>(F<sub>2</sub>)) [12]. Das PrPS<sub>4</sub>-Raman-Spektrum ist jedoch viel linienreicher (Abb. 2, Tab. 4). Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wird deshalb ausgehend vom PS<sub>4</sub><sup>3–</sup>-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 Zuordnungshilfen erhalten werden konnten, wird eine Zuordnung, gestützt auf Vergleichen der Bandenintensi-

Tab. 3. Korrelationsdiagramm der internen Schwingungsmoden für PS<sub>4</sub><sup>3–</sup> im PrPS<sub>4</sub>. Die A- bzw. B-Aufspaltung ist nur einmal eingezeichnet. RE = ramanaktiv, IR = ultrarotaktiv.



Tab. 4. Schwingungsfrequenzen (cm<sup>–1</sup>) des PrPS<sub>4</sub> mit Intensitätsangaben und ihrer bereichsweisen Zuordnung. Faktorgruppenanalyse mit Z = 8 für die primitive Zelle.

Raman-Banden	PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [12] T <sub>d</sub>	PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> im PrPS <sub>4</sub> D <sub>4h</sub>
Valenzbereich	ν <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> ): 548	A <sub>1g</sub> { 597 w
		B <sub>1g</sub> { 575 w
		2B <sub>2g</sub> { 585 vw
		3E <sub>g</sub> { 579 vvw, 571 vw
	ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ): 416	A <sub>1g</sub> 426 vs
		B <sub>1g</sub> { 419 vw, sh
		E <sub>g</sub> { 412–415 vvw?
Deformationsbereich	ν <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> ): 270	A <sub>1g</sub> { 313 w-m
		B <sub>1g</sub> { 276 w
		2B <sub>2g</sub> { 285 vw
		3E <sub>g</sub> { 244 vw *
	ν <sub>2</sub> (E): 215	2A <sub>1g</sub> { 254 m, 208 w-m
		2B <sub>1g</sub> { 187 vw, 168 vw *
		2E <sub>g</sub> { * + mögl. Schul-
		tern/Über-
lagerungen		
Gitterschwingungen: 117 vw, 107 vvw, 97 w, 88 vvw, 53 w und 46 vw.		

IR/FIR-Banden		
Valenzbereich	ν <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> ): 548	2A <sub>2u</sub> { 610 w, 588 vw, sh
		3E <sub>u</sub> { 580 vvw
	(ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ): 416)	E <sub>u</sub> : 442 m
Deformationsbereich	ν <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> ): 270	2A <sub>2u</sub> (368 vw, 366 vw)
		3E <sub>u</sub> 300 vvw, 284 w, 268 vw
	(ν <sub>2</sub> (E): 215)	2E <sub>u</sub> : 240 vw, 222 vw (oder 186 w)
Weitere IR/FIR-Banden bei: 460 vvw, 426 vvw, 208 vvw, 163 m, 142 w, 128 vw, 116 w.		
(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder)		

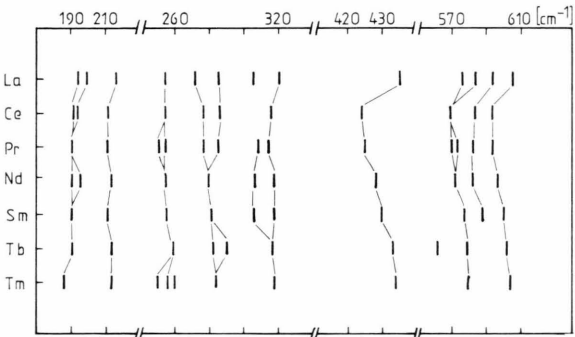


Abb. 3. Strichdiagramm der Raman-Frequenzen von Seltenerd-ortho-Thiophosphaten LnPS<sub>4</sub> mit Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb und Tm.

täten und in Anlehnung an die Daten des freien  $\text{PS}_4^{3-}$ -Ions, vorgeschlagen. Allermeist bedingen die  $A_{1g}$ - und  $B_{1g}$ -Schwingungen die intensiveren Raman-Banden.

Neben den Spektren des  $\text{PrPS}_4$  konnten auch die Raman-Spektren der Seltenerd-ortho-thiophosphate  $\text{LnPS}_4$  mit  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm}$  und  $\text{Tm}$  erhalten werden. In Abb. 3 sind die Schwingungsfrequenzen in Form eines Strichdiagramms zusammengefaßt. Die Zuordnung wird analog zum  $\text{PrPS}_4$ -Schwingungsspektrum vorgeschlagen.

## Diskussion

Die Tetraedersymmetrie der  $\text{PS}_4^{3-}$ -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  $\text{K}_3\text{PS}_4$  und  $\text{K}_3\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15, 16] überein, sind aber auch gut vergleichbar den P–S-Bindungslängen im  $\text{AlPS}_4$  (3),  $\text{GaPS}_4$  (2),  $\text{InPS}_4$  (1) und  $\text{BiPS}_4$

(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 ( $d_\pi$ – $p_\pi$ -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).