

Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexaselenohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Robert Becker und Wolfgang Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal

Herbert Schäfer

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

Z. Naturforsch. **39a**, 357–361 (1984); eingegangen am 24. Januar 1984

*Crystal Structure and Vibrational Spectra of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ **

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystallizes in the monoclinic system, space group Pn (No. 13) with the lattice constants

$$a = 974.2 (4) \text{ pm}, \quad b = 766.2 (3) \text{ pm}, \quad c = 689.8 (3) \text{ pm}, \quad \beta = 91.44 (5)^\circ.$$

The title compound is isotopic to the homologous $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. In the structure there are discrete $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ anions.

Far infrared, infrared and Raman spectra of this compound have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ units with C_{2h} symmetry in the crystal. DTA-data have been determined and interpreted.

Einleitung

Metall-Hexachalkogenohypodiphosphate finden aufgrund ihrer auffallenden strukturbedingten chemischen und physikalischen Eigenschaften zunehmendes Interesse [1–8]. Die Variation des Chalkogens (meistens Substitution des S durch Se) kann wegen der unterschiedlichen Größenverhältnisse und Polarisierbarkeiten zu Strukturvarianten führen. Bei gleichbleibender Struktur andererseits kann der Chalkogenersatz als quasi-isotope Substitution aufgefaßt werden und die massenabhängigen Frequenzänderungen zur Abstützung der Zuordnung von Schwingungsspektren herangezogen werden.

In Verbindung mit strukturellen und schwingungsspektroskopischen Studien von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [6] und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7] wurde von uns $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, für das nur wenige Informationen vorliegen [5, 8], untersucht.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50699, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 84 / 0400-0357 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

Darstellung und Charakterisierung

Violette, metallisch-glänzende $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Kristalle wurden aus einem stöchiometrischen Gemisch der hochreinen Elemente in einer evakuierten Quarzampulle durch vorsichtiges Erhitzen (heftige Vorreaktion bei etwa 300 °C (3–4 h), Hauptreaktion bei 750 °C (15 h)) und langsames Abkühlenlassen der Schmelze dargestellt. Eine Reinigung der Titelverbindung erfolgte durch Sublimation im Temperaturgefälle von 700 → 450 °C (Fp von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: 785 ± 5 °C [8]).

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, 647,1 nm) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanstreustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [9, 10]. Das FIR/IR-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Polyethylen-Preßlingen wurde mit einem Bruker-Spektrographen IFS 113 FT registriert. Die DTA-Messung wurde mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit ± 5 °C bei 1000 °C) durchgeführt [8].

Strukturbestimmung

Weissenberg- ($\text{CuK}\alpha$) und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) eines plättchenförmigen Kristalls zeigten



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.

monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten der Tabelle 1. Im reziproken Gitter sind die Reflexe der $(h0l)$ -Serie nur vorhanden für $h+1=2n$, in der $(0k0)$ -Serie werden Reflexe mit ungeradem Index nicht beobachtet. Damit sind die Raumgruppen Pn bzw. $\text{P}2/n$, bei Berücksichtigung der Auslöschung auf der $(0k0)$ -Serie $\text{P}2_1/n$ möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 genau zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) durch eine Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\vartheta \leq 60^\circ$ die Intensitäten von 3132 Reflexen vermessen (ω -scan). Die Absorption wurde durch eine Polyederkorrektur annähernd berücksichtigt. Nach den weiteren, bei Eulerwiegengeometrie üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetriearabhängige Reflexe sowie Eliminierung von Meßwerten mit $F^2 \leq 2.0$ (F^2) verblieben 1388 unabhängige Strukturfaktoren. Die gefundenen Gitterkonstanten und Interferenzbedingungen, wie auch der Intensitätsverlauf der Reflexe entsprachen denen der bereits früher strukturell aufgeklärten Verbindungen $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [11] und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7]. Es wurde daher in der Raumgruppe Pn von den Atoparametern des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphats ausgegangen und diese nach der Methode der

kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Es ergab sich in wenigen Cyclen ein R -Wert von 0,085, wobei die Temperaturfaktoren der schweren Pb- und Se-Atome anisotrop aufgespalten, die der leichteren P-Atome wegen der nur annähernd korrigierten Absorption isotrop belassen wurden [12] (Tabelle 2).

Tab. 2. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die maximalen Standardabweichungen betragen für Pb-Se 1,0 pm, für P-Se 2,2 pm, für P-P 1,5 pm und für die Bindungswinkel 0,7°.

Atom	Abstand KZ	Atom	Abstand KZ	
Pb1–Se6	306,1	Pb2–Se1 –Se4 –Se2 –Se3 –Se6 –Se2 –Se3 –Se5	303,2 309,9 316,7 318,4 320,1 326,8 328,2 332,7	
–Se1	312,8			
–Se3	313,5			
–Se4	318,5			
–Se5	323,5			
–Se2	325,2			
–Se5	327,2			
–Se6	338,0			
P1	–Se1 –Se2 –P2 –Se3	217,6 218,6 222,8 224,5	P2 –Se6 –Se4 –Se5 –P1	212,7 219,1 220,9 222,8
Winkel:				
Sel–P1–Se2 114,80				
Sel–P1–P2 107,38				
Sel–P1–Se3 116,81				
Se2–P1–P2 107,83				
Se2–P1–Se3 105,24				
P2 –P1–Se3 103,98				
Winkel:				
Se6–P2–Se4 114,15				
Se6–P2–Se5 113,61				
Se6–P2–P1 101,69				
Se4–P2–Se5 113,86				
Se4–P2–P1 105,37				
Se5–P2–P1 106,71				

Tab. 1. Die kristallographischen Daten von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die Temperaturfaktoren sind definiert als: anisotrop: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hk a^*b^*U_{12}+2hl a^*c^*U_{13}+2kl b^*c^*U_{23})]$, isotrop: $\exp[8\pi^2 U^2 \sin^2 \beta/\lambda^2]$. U-Werte in pm 2 , Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem:

Achsen (pm):

monoklin, Pn (Nr. 13)

$$a = 974,2(4), \quad b = 766,2(3), \quad c = 689,8(3), \quad \beta = 91,44(5)^\circ$$

VEZ (pm 3):

$$514,73 \cdot 10^6$$

Dichte (g/cm 3) röntg.:

$$6,13$$

Zahl der Formeleinheiten:

$$2$$

μ (MoK α) (cm $^{-1}$):

$$552,05$$

Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen

Atoparameter (alle Atome auf 2a):

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	0,5262(0)	0,3613(5)	0,7319(0)	558(19)	342(16)	188(16)	48(13)	0(14)	91(15)
Pb(2)	0,0295(3)	0,1358(3)	0,8086(4)	203(9)	175(10)	232(15)	-31(11)	80(10)	-96(10)
P(1)	0,7146(14)	0,8494(18)	0,8356(24)	59(24)					
P(2)	0,8419(19)	0,6348(24)	0,7165(33)	210(35)					
Se(1)	0,5127(9)	0,7433(10)	0,8918(12)	262(34)	302(36)	199(31)	-137(28)	137(27)	-122(27)
Se(2)	0,8231(9)	0,9529(11)	0,0957(14)	275(32)	352(40)	137(34)	31(28)	135(27)	9(27)
Se(3)	0,7251(8)	0,0605(9)	0,6128(12)	174(27)	165(28)	95(30)	50(23)	-12(23)	14(22)
Se(4)	0,5450(8)	0,2492(9)	0,1763(12)	203(28)	145(28)	111(26)	-46(21)	-1(22)	-50(20)
Se(5)	0,7387(8)	0,5487(8)	0,4486(11)	183(25)	105(25)	80(30)	-78(21)	-42(22)	10(20)
Se(6)	0,3342(9)	0,5542(11)	0,4449(14)	271(32)	231(34)	168(36)	54(28)	52(28)	2(26)

R-Wert: 0,085; Zahl der beobachteten Reflexe: 1388; Zahl der nicht beobachteten Reflexe: 237; Zahl der verfeinerten Parameter: 79.

Die Strukturbestimmung zeigt, daß die zweizählig Schraubenachse längs [010] ähnlich wie im $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nicht streng erfüllt ist. Die von Nitsche et al. [13] geforderte höher symmetrische Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ trifft nicht zu.

Strukturbeschreibung

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ist, wie bereits von Klingen et al. [14] abgeleitet, der analogen Schwefelverbindung isotyp. Die Phosphoratome bilden mit jeweils 3 Selenatomen verzerrt trigonale PSe_3 -Pyramiden aus, von denen jeweils zwei über eine P-P-Bindung in „staggered“-Position zu diskreten $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anionen verknüpft sind. In der Abb. 1 ist eine solche Einheit mit Atomabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Der P-P-Abstand von 222,8 pm entspricht einem P-P-Einfachbindungsabstand (220 pm). Die P-Se-Abstände – im Mittel 218,9 pm – sind signifikant kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling von 227 pm [15]. Im Vergleich dazu beträgt die Summe der Kovalenzradien für Doppelbindungen dieser Elemente 207 pm [15]. Daraus folgt, daß ein P-Se-Doppelbindungsanteil diskutiert werden muß. Die Se-P-Se-Bindungswinkel sind, wie die Abb. 1 zeigt, im Mittel größer als die P-P-Se-Bindungswinkel, was auf die sterischen Wechselwirkungen der großen am selben P-Atom gebundenen Selenidionen unterein-

ander zurückgeführt werden kann. Die Pb-Atome sind jeweils von 8 Selenatomen in Abständen zwischen 306,1–338,0 pm bzw. 303,2–332,7 pm in sehr unregelmäßigen Koordinationspolyedern umgeben. Die beobachteten Abstände sind gut mit der Summe der Ionenradien nach Pauling $r(\text{Se}^{2-}) + r(\text{Pb}^{2+}) = 318 \text{ pm}$ verträglich. Eine perspektivische Ansicht der Struktur ist in der Abb. 2 dargestellt.

Schwingungsspektroskopische Ergebnisse, DTA-Daten

In Abb. 3 sind das IR/FIR- und das Tief- und Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ aufgeführt. Tabelle 3 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung. Die DTA-Aufnahmen zeigen jeweils nur einen Peak, der die Schmelzpunktstemperatur ($785 \pm 5^\circ\text{C}$) angibt.

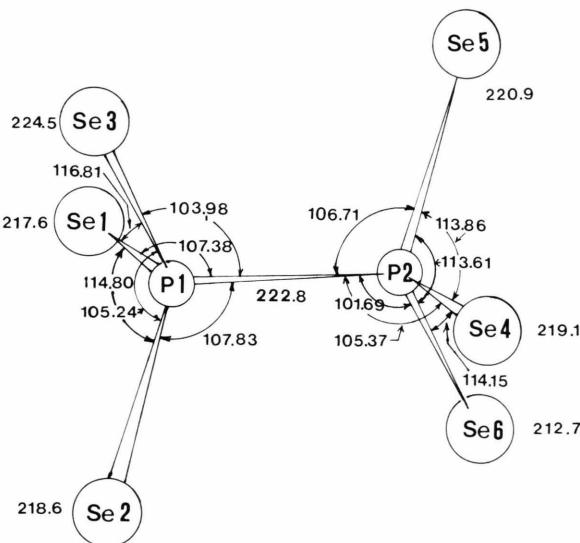
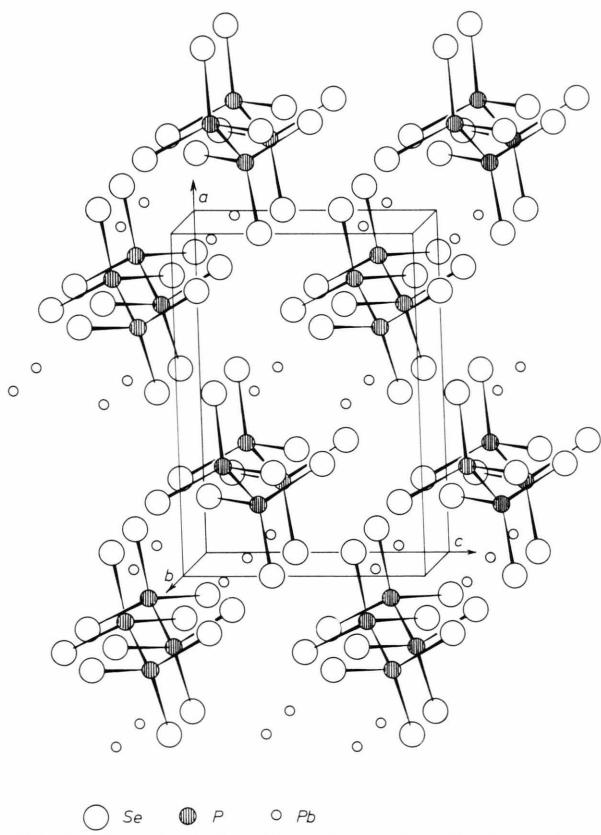


Abb. 1. Das $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anion im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (Atomabstände in pm, Bindungswinkel in $^\circ$).

Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Struktur des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

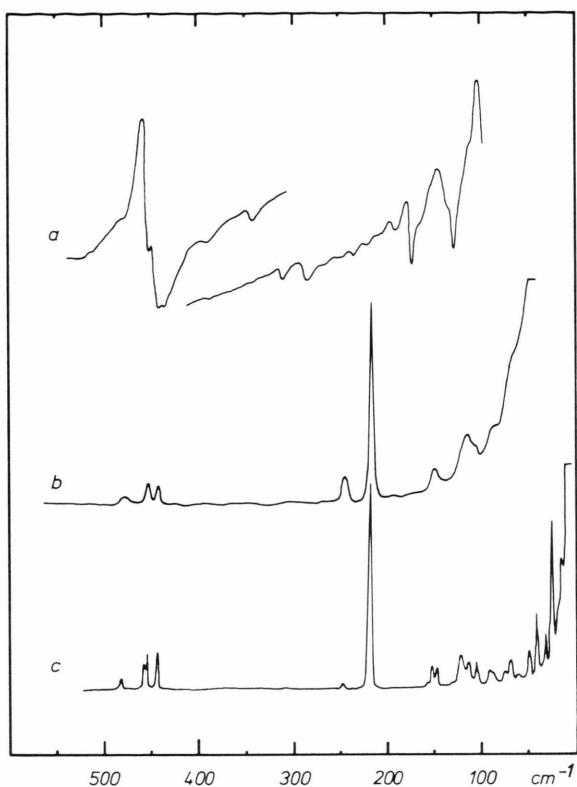


Abb. 3. Schwingungsspektren des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) IR/FIR-Raumtemperaturspektrum; b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum; c) Tieftemperatur-Ramanspektrum (-196°C).

Interpretation der Schwingungsspektren

Gemäß der röntgenographischen Strukturbestimmung (s. oben) ist $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ isostrukturell mit $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7] und mit der sog. monoklinen Modifikation II des $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [11]. Die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit im $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ist die $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppierung, die im Kristall mit einer ange nähererten C_{2h} -Symmetrie vorliegt. Eine Schwingungsanalyse für eine solche $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheit ergibt:

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

wobei die geraden Species ramanaktiv und die ungeraden ultrarotaktiv sind [16].

Die Interpretation bzw. Zuordnung der $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Schwingungsbänder kann zwangsläufig in Analogie zu der des isostrukturellen Blei-Thiohypodiphosphates vorgenommen werden. Die in der Seleno-Verbindung beobachteten tieferen Frequenzwerte sind im wesentlichen auf die größere Selenmasse zurückzuführen.

Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Raman -196 °C	Raman 20 °C	FIR/IR 20 °C	Zuordnung (C_{2h})
16 vw			
27 s			
34 w			
43 m			
52 m			
63 vw			
71 m			
77 vw			
91 w	85 vw		
108 w-m	106 w		
116 w-m	114 m		
124 m		118 vw, sh	
150 w	149 w		
155 w		133 s	
160 vw		139 vw, sh	
			$v_6 (\text{A}_g)$
			$v_5 (\text{A}_g)$?
			$v_{10} (\text{A}_u)$?
			$v_{13} (\text{B}_g)$
			$v_{18} (\text{B}_u)$
			$v_9 (\text{A}_u)$
			$v_4 (\text{A}_g)$
		165 vw, sh	(Komb.)
		167 s	$v_{17} (\text{B}_u)$
		195 w	$v_8 (\text{A}_u)$
		208 vw	(Komb.)
219 vs	215 vs		$v_3 (\text{A}_g)$
		223 w	$v_{16} (\text{B}_u)$
		238 vw	(Komb.)
247 w	244 m		$v_{12} (\text{B}_g)$
		250 vw	(Komb.)
		266 vw	(Komb.)
		288 m	$v_{15} (\text{B}_u)$
		312 w	(Komb.)
		346 vw	(Komb.)
		435 vw	(Komb.)
446 m	442 w-m		$v_2 (\text{A}_g)$
457 m	454 w-m	444 vs	$v_{14} (\text{B}_u)$
460 w		(454 vw, sh)	$v_1 (\text{A}_g)$
485 w		470 vw	$v_7 (\text{A}_u)$
		479 vw	$v_{11} (\text{B}_g)$

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

Die Zuordnung der $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Schwingungsbänder (Tab. 3) basiert, da weder Schmelz- noch Lösungsspektren erhältbar sind, auf Bandenlage, -form und -intensität, dem Vergleich mit Literaturangaben des $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [17], des $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [8], FIR-Reflexionsdaten einiger $\text{Me}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Verbindungen [5] und in Analogie zu den homologen Thioverbindungen $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Einzelheiten bezüglich der vorgeschlagenen Zuordnung sind Tab. 3 zu entnehmen.

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Ver-

einigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünwald sei für die sorgfältige Registrierung der Ramanspektren, Frau

V. Klink für die Mithilfe bei den kristallographischen Rechnungen gedankt. Für die großzügige Spende von hochreinem rotem Phosphor danken wir der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack.

- [1] M. S. Whittingham, u. A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267–283 und die zitierte Literatur.
- [2] R. Blachnik u. U. Rabe, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 199 (1980).
- [3] W. Krause u. H. Falius, *Z. anorg. allg. Chem.* **496**, 80 (1983).
- [4] C. Sourisseau, J. P. Forgerit u. Y. Mathey, *J. Solid State Chem.* **49**, 134 (1983).
- [5] G. Kliche, *J. Solid State Chem.*, im Druck (1984).
- [6] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibbelmann, *Z. Naturforsch.* **38a**, 555 (1983).
- [7] R. Becker, W. Brockner u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **38a**, 874 (1983).
- [8] R. Becker, Diplomarbeit Technische Universität Clausthal, 1982.
- [9] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [10] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [11] G. Dittmar u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **29b**, 312 (1974).
- [12] G. Sheldrick, *SHEL-X-76-Programmsystem* (1976) Univ. Cambridge, Cambridge, England, unveröffentlicht.
- [13] C. D. Carpentier u. R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **5**, 1097 (1974); R. Nitsche, *Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Math., Naturwiss., Technik. Bd. 5*, Berlin 1977, S. 251–259.
- [14] W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 213 und S. 478.
- [16] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [17] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucazeau, *Inorg. Chem.* **19**, 2773 (1980).