

Raman-Spektren von geschmolzenem Thalliumhexathiometadiphosphat $Tl_2P_2S_6$

Robert Becker und Wolfgang Brockner

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

Z. Naturforsch. **39a**, 1120–1121 (1984); eingegangen am 31. August 1984

Raman Spectra of Molten $Tl_2P_2S_6$

Raman spectra of molten $Tl_2P_2S_6$ and of Alkali bromide- $Tl_2P_2S_6$ melt mixtures have been recorded. The spectra are interpreted from the temperature dependent dimer-monomer equilibrium $P_2S_6^{2-} \rightleftharpoons 2 PS_3^-$. We propose the planar structure $\begin{array}{c} S \\ || \\ P-S^{\ominus} \end{array}$ (D_{3h} symmetry) with delocalization of charge for the uncommon PS_3^- anion. It is pointed to an analogy of $P_2S_6^{2-}$ and the iso-electronic Al_2Cl_6 . Lewis acid-base equilibria are formulated for molten Me_2S -phosphorus sulfide systems.

Die bisher bekannten Metathiophosphate(V) des Typs $MePS_3$ mit $Me = Ag, Tl, Cs$ und K [1–3] enthalten $P_2S_6^{2-}$ -Baugruppen mit D_{2h} -Symmetrie (Abb. 1) und werden besser als Hexathiometadiphosphate(V) bezeichnet. $Tl_2P_2S_6$ wurde durch Elementsynthese dargestellt und durch Gasphasentransport gereinigt [2]. Der Schmelzpunkt der Titelverbindung ergab sich aus DTA-Messungen zu $(450 \pm 5)^\circ C$. Die Schmelze ist dunkel gefärbt. $Tl_2P_2S_6$ ist gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln beständig, konz. Säuren und NH_3 -Lösungen zersetzen es, d.h. kein echtes Lösungsmittel ist bisher gefunden worden. Um Polarisationsdaten zur weiteren Abstützung der Zuordnung der Ramanfrequenzen, sowie Hinweise zur thermischen Stabilität und Informationen zum strukturellen Aufbau der Schmelze zu erhalten, wurde geschmolzenes $Tl_2P_2S_6$ ramanspektroskopisch untersucht.

Im Raman-Spektrum der $Tl_2P_2S_6$ -Schmelze treten neben den $P_2S_6^{2-}$ -Banden neue breite Ramanbanden auf, die mit zunehmender Temperatur bzw. in Alkalibromidschmelzgemischen ausgeprägter werden (Abbildung 2). Die Raman-Schmelzspektren lassen sich am besten mit dem temperaturabhän-

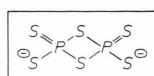


Abb. 1. $P_2S_6^{2-}$ -Baugruppe mit D_{2h} -Symmetrie.

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

0340-4811 / 84 / 1100-1120 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

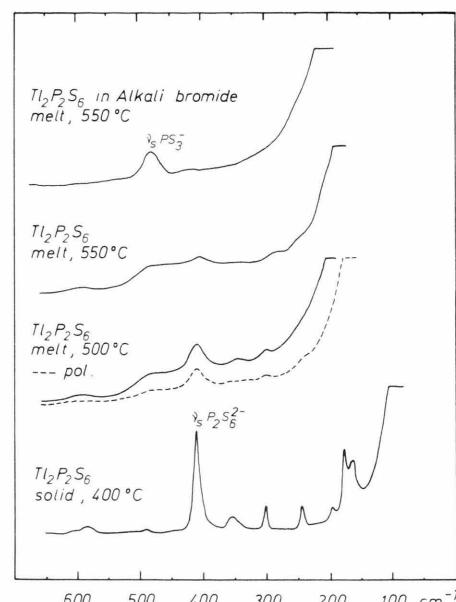


Abb. 2. Raman-Spektren von festem und geschmolzenem $Tl_2P_2S_6$, sowie von einer Alkalibromid- $Tl_2P_2S_6$ -Schmelzmischung. Coderg-PHI-Spektrograph, Krypton-Ionen-Laser, 647.1 nm.

gigen Dimer-Monomer-Gleichgewicht $P_2S_6^{2-} \rightleftharpoons 2 PS_3^-$ deuten. Das bisher nicht beschriebene PS_3^- -Anion ist nach unserer Meinung mesomeriestabilisiert, analog dem NO_3^- (Symmetrie D_{3h}) gebaut und bei den ungewöhnlichen Bedingungen in Salzschmelzen stabil. Eine Schwingungsanalyse [4] für ein ebenes PS_3^- -Anion ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}}(D_{3h}) = A'_1(\text{RE}) + A''_2(\text{IR}) + 2E'(\text{RE, IR}).$$



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. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) des kristallinen und geschmolzenen $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Intensitäts- und Polarisationsangaben, sowie ihrer Zuordnung nach $\text{P}_2\text{S}_6^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{PS}_3^-$ (Zuordnung für $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ (krist. $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$) siehe [2]).

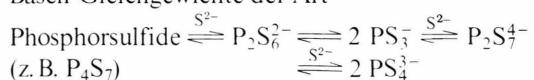
$\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$, 20 °C ($\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2])	$\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$, 400 °C Feststoff (D_{2h})	$\text{P}_2\text{S}_6^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{PS}_3^-$, 500 °C $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6^-$ Schmelze ($\text{PS}_3^- : \text{D}_{3h}$)	Zuordnung d = Dimer ($\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$) m = monomer (PS_3^-)
29 s			
48 s			
75 s			
159 s	162 m		
175 vs	176 m-s		
	197 w-m		
219 vw			
244 s	244 m	242 m, br	d/(m/v ₄ (E')?)
304 s	303 m	305 w (p?)	d
	344 sh, br		
360 vw, sh	355 m	370 w-m, br	d
365 m			
395 vw			
415 vs	411 vs	416 m (p)	d
		476 s (p)	m/v ₁ (A' ₁)
492 w	490 w, br	540 w, br	(m/v ₂ (A' ₂)?)*
592 m	583 w, br		
612 vw	600 vw, br		
645 w	639 vvw	644 vvw, br 669 vw, br 695 w, br 718 vw, br	d (m/v ₃ (E')?)
731 vw		730 vw, br	d

v = very, s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder, br = broad, p = polarized.

* Evtl. Durchbrechung der Auswahlregeln?

Tabelle 1 enthält die $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ - und PS_3^- -Frequenzwerte (cm^{-1}) mit ihren Intensitäts- und Polarisationsangaben sowie ihrer Zuordnung.

Argumente für das Vorhandensein des PS_3^- -Ions in der Schmelze sind zum einen das Auftreten der intensivsten höherfrequenten Ramanbande bei 476 cm^{-1} ($v_1(A'_1)$ von PS_3^- ; Tab. 1) dem höheren P-S-Bindungsgrad im PS_3^- entsprechend und zum anderen die Isolelektronizität des $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ mit Al_2Cl_6 , was sich beispielsweise im analogen Reaktionsverhalten wie $\text{P}_2\text{S}_6^{2-} + 2 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{PS}_4^{3-}$ (vergleichbar $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_4^-$) äußert. Generell lassen sich die Reaktionen in Metallsulfid-Phosphorsulfid-Schmelzen als temperaturabhängige Lewis-Säure-Basen-Gleichgewichte der Art



formulieren [5].

Für $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ wird ramanspektroskopisch das selbe Erscheinungsbild wie für die $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Schmelze beobachtet [3, 5].

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünewald sei für die Registrierung der Raman-Spektren und der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack für die Spende von hochreinem rotem Phosphor gedankt.

- [1] P. Toffoli, P. Khodadad u. N. Rodier, Acta Crystallogr. **B 34**, 3561 (1978).
- [2] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38b**, 1575 (1983).
- [3] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. (1984).

- [4] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.

- [5] W. Brockner und Mitarbeiter, noch unveröffentlichte Ergebnisse, 1984.