

Raman-Spektren der Hexaselenidohypodiphosphate des Mg, Ca und Ba

Ulrich Pätzmann* und Wolfgang Brockner

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

Z. Naturforsch. **42a**, 515–516 (1987);
eingegangen am 2. März 1987

Raman Spectra of the Hexaselenidohypodiphosphates of Magnesium, Calcium and Barium

The Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ have been prepared and their Raman spectra recorded. The observed frequencies of $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ are assigned on the basis of $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ units with D_{3d} symmetry, while these of the Ca and Ba compound show symmetry splitting (assignment with C_{2h} symmetry).

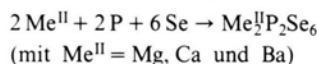
Key words: Raman Spectra, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Einleitung

Mit zunehmender Aktualität der Studien von Metall-Hexathiohypodiphosphaten des Typs $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1, 2] aufgrund ihrer teilweise ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften finden auch die homologen Metall-Hexaselenidohypodiphosphate verstärkte Aufmerksamkeit. Da über Metall-Selenidohypodiphosphate des Typs $\text{Me}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ nur wenige Arbeiten [3–8] vorliegen, sind vor allem systematische Untersuchungen wünschenswert. Zur Erweiterung der stofflichen Kenntnisse und zum Erhalt von spektroskopischen Daten weiterer Selenidoverbindungen wurden die Titelverbindungen dargestellt und raman-spektroskopisch charakterisiert.

Experimentelles

Die Erdalkali-Hexaselenidohypodiphosphate wurden aus stöchiometrischen Mengen der Elemente gemäß



in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen im Temperaturbereich 750 bis 850 °C dargestellt.

Das $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ fiel in Form hell-gelborangener, sechseckiger Plättchen an. Sowohl vom $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ als auch vom $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ wurde ein orangebraunes, mikrokristallines Produkt erhalten. Die Verbindungen werden schon durch Luftfeuchtigkeit zersetzt.

Die Raman-Spektren der Titelverbindungen wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics 165/01,

* Dr. U. Pätzmann, c/o H. C. Starck Berlin, Werk Laufenburg, D-7887 Laufenburg/Baden.

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

647,1 nm, mittlere Laserleistung 150 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Raman-Spektrograph und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [9, 10].

Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Tabelle 1 gibt die Raman-Frequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung für die Erdalkali-Hexaselenidohypodiphosphate wieder.

Diskussion

Die Raman-Spektren der Titelverbindungen zeigen beim Übergang von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ zu der Calcium- und Barium-Verbindung ein Anwachsen der Anzahl beobachtbarer Raman-Banden. Dieser bereits bei den entsprechenden Erdalkali-Hexathiohypodiphosphaten beobachtete Effekt [11] kann auf eine Symmetrierniedrigung von D_{3d} nach C_{2h} zurückgeführt werden. Für das schwingungsspektroskopisch relevante $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Molekülion für $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in dem 2 trigonale PSe_3 -Pyramiden über eine P–P-Bindung verknüpft sind und Phosphor formal 4-wertig ist, ergibt eine Schwingungsanalyse unter Berücksichtigung einer D_{3d} -Symmetrie folgende Fundamentalschwingungen [2, 12, 13]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(D_{3d}) = 3 A_{1g}(\text{RE}) + 1 A_{1u}(\text{ia}) + 2 A_{2u}(\text{IR}) + 3 E_g(\text{RE}) + 3 E_u(\text{IR}),$$

wobei von den sechs ramanaktiven Schwingungen $2A_{1g}$ - und $1E_g$ -Schwingungen dem Valenzbereich zuzuordnen sind.

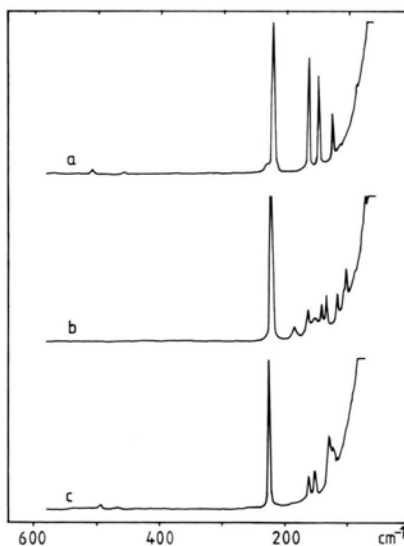


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (a), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (b) und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (c).

0932-0784 / 87 / 0500-0515 \$ 01.30/0. – 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. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung und der $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ -Korrelation.

Zuordnung (D_{3d})	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ RE, 20 °C	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ RE, 20 °C	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ RE, 20 °C	Zuordnung (C_{2h})
Gitter- schwingg.	86 vw 114 vw	74 w 105 m		} Gitter- schwingg.
$\nu_3 (A_{1g})$	126 m-s	120 m	118 vw	
$\nu_9 (E_g)$	149 s	137 m 144 m	124 w 130 m	$\nu_6 (A_g)$ $\nu_5 (A_g)$ $\nu_{13} (B_g)$
$\nu_8 (E_g)$	165 s	153 w 156 w 166 m 188 w	153 m 164 m	$\nu_4 (A_g)$ $\nu_{12} (B_g)$ (Komb.?)
$\nu_2 (A_{1g})$ (Selen)	222 vs 232 w	224 vs	226 vs	$\nu_3 (A_g)$
$\nu_7 (E_g)$	462 vw		469 vw 476 vw	$\nu_2 (A_g)$ $\nu_{11} (B_g)$
$\nu_1 (A_{1g})$	511 w		496 w	$\nu_1 (A_g)$

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

Aus Tab. 1 kann die Zuordnung der Ramanbanden unter Berücksichtigung der D_{3d} -Symmetrie für das $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ entnommen werden.

Für das $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Spektrum wird für die $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppierung eine Zuordnung anhand einer C_{2h} -Symmetrie vorgeschlagen. Die Schwingungsanalyse ergibt dafür [12, 13]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{2h}) = 6 A_g(\text{RE}) + 4 A_u(\text{IR}) + 3 B_g(\text{RE}) + 5 B_u(\text{IR}).$$

Von den 9 ramanaktiven Schwingungen gehören $3 A_g$ - und $1 B_g$ -Schwingung zum Valenzbereich. Ebenfalls in Tab. 1 ist die Zuordnung mit einer C_{2h} -Symmetrie für die Calcium- und Bariumverbindung wiedergegeben.

Die Aufhebung der Entartung der E_g -Schwingungen (D_{3d} -Symmetrie) bedingt die Zunahme der beobachteten Ramanbanden von sechs auf neun (C_{2h} -Symmetrie). Die Zunahme der Kationenradien der Erdalkalikationen hat eine Symmetrierniedrigung für das $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Molekülion zur Folge.

Anerkennungen

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

- [1] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267–283 und die hier zitierte Literatur.
- [2] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Parnsen, *Z. Naturforsch.* **40 a**, 709 (1985) und die hier zitierte Literatur.
- [3] W. Klingen, G. Eulenberger u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **401**, 97 (1973).
- [4] W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
- [5] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **447**, 105 (1978).
- [6] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucazeau, *Inorg. Chem.* **19**, 2773 (1980).
- [7] G. Kliche, *Z. Naturforsch.* **38 a**, 1133 (1983).
- [8] R. Becker, W. Brockner u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **39 a**, 357 (1984).
- [9] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1519 (1972).
- [10] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [11] U. Pätzmann u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **42 a**, (1987).
- [12] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibbelmann, *Z. Naturforsch.* **39 a**, 555 (1983).
- [13] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1982.