

## **Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: Das erste Seltenerd-Thiophodiphosphat**

Wolfgang Brockner und Robert Becker

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

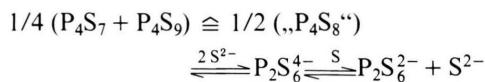
Z. Naturforsch. **42a**, 511–512 (1987);  
eingegangen am 20. Februar 1987

*Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: The first Rare Earth Thiophodiphosphate*

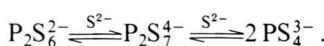
Europium Hexathiohypodiphosphate Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> with Eu in the oxidation state 2 has been prepared by direct elemental synthesis at high temperatures. Its vibrational spectrum has been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> units with C<sub>2h</sub> symmetry in the crystal in analogy to Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (monoclinic modification II).

DTA-data have been determined and interpreted.

Die Darstellung von Metallthiophosphaten kann vorteilhaft aus den Elementen oder Metallsulfiden mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> bei hohen Temperaturen erfolgen [1, 2]. Je nach Stöchiometrie der Edukte, der bevorzugten Wertigkeit der Metallkationen und den Reaktionsbedingungen entstehen ortho-Thiophosphate (PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>), pyro-Thiophosphate (P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>), meta-Thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>) und/oder Thiophodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>). Die unterschiedlichen Thiophosphatspezies sind synergetisch durch Redox- und Lewis-Säure-Base-Gleichgewichte miteinander verbunden nach [3, 4]



und



Welche Thiophosphatverbindung gebildet wird, hängt offensichtlich von der bevorzugten Oxidationsstufe des verfügbaren Kations ab (wahrscheinlich Gitterenergie-gesteuert). So bilden 2- und 4-wertige Kationen fast ausschließlich Thiophodiphosphate [2, 5, 6], während 3-wertige ortho-Thiophosphate ergeben [7]. Zur letztgenannten Gruppe gehören auch alle bisher bekannten Seltenerdverbindungen des Typs SEPS<sub>4</sub> [8, 9]. Europium nimmt in der Reihe der Seltenerdmetalle insofern eine Sonderstellung ein, indem die Oxidationsstufe 2 durch Bildung der halbbesetzten 4f-Schale (Eu<sup>2+</sup>: [Xe]4f<sup>7</sup>) stabilisiert wird [10], was Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Bildung bedeutet.

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

0932-0784 / 87 / 0500-0511 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

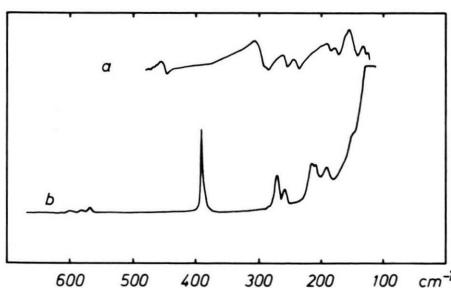
## **Experimentelles**

Die Darstellung der gelben Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Kristalle erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen Elemente in evakuierten Quarzampullen durch langsames Aufheizen auf 900 °C in einem sehr großen Temperaturgefälle (900–600 °C) auf etwa 10 cm Ampullenlänge. Das Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> bildete sich an der heißesten Stelle während der zwei Wochen langen Umsetzung. Die Reaktion verläuft praktisch vollständig und eine Nachreinigung durch eine sonst übliche Transportreaktion ist nicht erforderlich. Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ist hydrolyseempfindlich, erkennbar am H<sub>2</sub>S-Geruch beim Liegenlassen an Luft. Die DTA-Messung mit einem Eigenbau-Gerät (Quarzglasreferenz) [11] ergab für die sich in einem abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen befindliche Probe nur ein breites auswertbares Signal, das dem Schmelzpunkt bei 1165 ± 15 °C zugeschrieben wird.

Das Raumtemperatur-Raman-Spektrum wurde mit einem Coderg-PHI-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, 647,1 nm) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Spektrographen und die verwendete modifizierte Probenanordnung wurden anderweitig beschrieben [12, 13]. Das FIR/IR-Spektrum von Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Polyethylenpreßlingen wurde mit einem Bruker-Spektrographen Typ IFS 113 FT registriert.

## **Ergebnisse**

In Abb. 1 sind das Raumtemperatur-Raman- und das FIR/IR-Spektrum des Eu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> dargestellt. Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Titelverbindung mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung, sowie die Literaturwerte des Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (Mod. II) [14], dessen Kristallstruktur bekannt ist [15].



Tab. 1. Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des kristallinen  $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$  mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Literaturwerte für  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [14].

$\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$		Zuordnung	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [14]	
Raman	FIR/IR	$(\text{C}_{2h})$	Raman	FIR/IR
	130 vw	{ Gitterschwingg. }	84 vw	125 w
	144 m	$\nu_{10}(\text{A}_u)?$	138 vw	132 w
150 sh, vw	174 m	$\nu_6(\text{A}_g)$	160 vw	180 w
193 w-m		$\nu_{18}(\text{B}_u)$		
	185 w	$\nu_5(\text{A}_g)$	186 s	
210 w?		$\nu_9(\text{A}_u)$		189 vw
	236 m	$\nu_8(\text{A}_u)$		216 vs
217 m	255 m	$\nu_4(\text{A}_g)$	245 m	247 m
261 w-m		$\nu_{17}(\text{B}_u)$	260 w	
274 m	286 s	$\nu_{12}(\text{B}_g)$	275 vw	276 s
389 vs		$\nu_{16}(\text{B}_u)$	380 vs	
	446 m	$\nu_3(\text{A}_g)$		438 m
569 w-m		$\nu_{15}(\text{B}_u)$	557 m	
581 vw		$\nu_2(\text{A}_g)$	563 vw	
		$\nu_1(\text{A}_g)$		568 s
598 vw		$\nu_{14}(\text{B}_u)$	578 vw	578 s
		$\nu_{11}(\text{B}_g)$		
		$\nu_7(\text{A}_u)$		

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

## Diskussion

Das gesamte Schwingungsspektrum des  $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ist nach Anzahl und Abfolge der Schwingungsbanden dem des  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (Mod. II) [14] sehr ähnlich.

- [1] E. Glatzel, Z. anorg. Chem. **4**, 186 (1893).
- [2] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, Intercalation Chemistry, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267–283 und die hier zitierte Literatur.
- [3] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Parense, Z. Naturforsch. **40a**, 709 (1985).
- [4] W. Brockner, Euchem Conference on Molten Salts 1986, 24.–29. 8. 1986 in Geiranger, Norwegen; Poster/Vortrag: "Raman Spectra of Thiophosphate Melt Systems".
- [5] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim 1969; W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **396**, 271 (1973).
- [6] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 39 (1980); A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **491**, 295 (1982).
- [7] U. Pätzmann, W. Brockner, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, J. Raman Spectroscopy **17**, 257 (1986) und die hier zitierte Literatur.
- [8] V. V. Yampol'skaya u. V. V. Serebrennikov, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1771 (1972).
- [9] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **39a**, 190 (1984).
- [10] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.–90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1976, S. 1080.
- [11] R. Becker, Diplomarbeit Technische Universität Clausthal 1982.
- [12] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [13] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [14] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibbelmann, Z. Naturforsch. **38a**, 555 (1983).
- [15] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **29b**, 312 (1974).
- [16] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962, S. 483.
- [17] R. Becker, W. Brockner u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38a**, 874 (1983).

Zudem sind die Ionenradien des  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{2+}$  mit 112 pm gleich groß [16], so daß eine Frequenzzuordnung von  $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$  analog zu der des  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [14] erfolgen kann. Auch in der Titelverbindung ist die schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheit die  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppierung im Idealfall mit  $\text{D}_{3d}$ -Symmetrie, aber wie im  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [14] oder auch  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [17] verzerrt mit angenäherter  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie. Eine Schwingungsanalyse für eine solche  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -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 Spezies ramanaktiv und die ungeraden ultrarotaktiv sind. Für eine exakte  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie hat das Alternativverbot Gültigkeit. Jedoch ist auch für  $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , ebenso wie für  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , bedingt durch die leichte Verzerrung der  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppierung und dem Vorliegen zweier nicht exakt äquivalenter  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten in der Elementarzelle mit einer Bandenaufspaltung und Durchbrechung des Alternativverbotes zu rechnen.

Die Zuordnung der  $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Schwingungsbanden erfolgt analog der des  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [14]. Weitere Einzelheiten sind Tab. 1 zu entnehmen.

## Anerkennungen

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