

Eu₂P₂S₆: Das erste Seltenerd-Thiohypodiphosphat

Wolfgang Brockner und Robert Becker

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

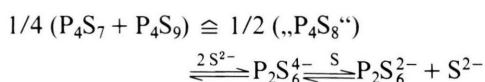
Z. Naturforsch. **42a**, 511–512 (1987);
eingegangen am 20. Februar 1987

Eu₂P₂S₆: The first Rare Earth Thiohypodiphosphate

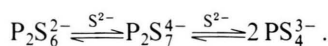
Europium Hexathiohypodiphosphate Eu₂P₂S₆ with Eu in the oxidation state 2 has been prepared by direct elemental synthesis at high temperatures. Its vibrational spectrum has been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of P₂S₆⁴⁻ units with C_{2h} symmetry in the crystal in analogy to Sn₂P₂S₆ (monoclinic modification II).

DTA-data have been determined and interpreted.

Die Darstellung von Metallthiophosphaten kann vorteilhaft aus den Elementen oder Metallsulfiden mit P₄S₁₀ bei hohen Temperaturen erfolgen [1, 2]. Je nach Stöchiometrie der Edukte, der bevorzugten Wertigkeit der Metallkationen und den Reaktionsbedingungen entstehen ortho-Thiophosphate (PS₄³⁻), pyro-Thiophosphate (P₂S₇⁴⁻), meta-Thiodiphosphate (P₂S₆²⁻) und/oder Thiohypodiphosphate (P₂S₆⁴⁻). 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 Thiohypodiphosphate [2, 5, 6], während 3-wertige ortho-Thiophosphate ergeben [7]. Zur letztgenannten Gruppe gehören auch alle bisher bekannten Seltenerdverbindungen des Typs SEPS₄ [8, 9]. Europium nimmt in der Reihe der Seltenerdmetalle insofern eine Sonderstellung ein, indem die Oxidationsstufe 2 durch Bildung der halbbesetzten 4f-Schale (Eu²⁺: [Xe]4f⁷) stabilisiert wird [10], was Eu₂P₂S₆-Bildung bedeutet.

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

Experimentelles

Die Darstellung der gelben Eu₂P₂S₆-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 Eu₂P₂S₆ 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. Eu₂P₂S₆ ist hydrolyseempfindlich, erkenntlich am H₂S-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-PH1-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 Eu₂P₂S₆-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 Eu₂P₂S₆ dargestellt. Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) der Titelverbindung mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung, sowie die Literaturwerte des Sn₂P₂S₆ (Mod. II) [14], dessen Kristallstruktur bekannt ist [15].

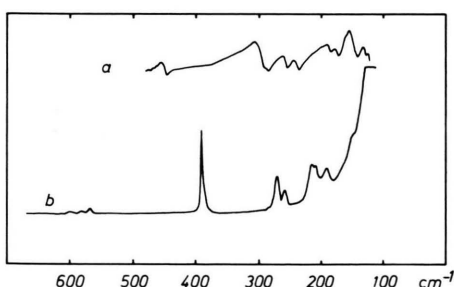


Abb. 1. Schwingungsspektrum des Eu₂P₂S₆.

a) FIR/IR-Raumtemperaturspektrum,
b) Raumtemperatur-Raman-Spektrum.

0932-0784 / 87 / 0500-0511 \$ 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. Schwingungsfrequenzen (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	(C_{2h})	Raman	FIR/IR
	130 vw	{ Gitterschwingg. }	84 vw	125 w
	144 m			132 w
150 sh, vw		$\nu_{10}(\text{A}_u)?$	138 vw	
	174 m	$\nu_6(\text{A}_g)$	160 vw	
193 w-m		$\nu_{18}(\text{B}_u)$		180 w
	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		$\nu_4(\text{A}_g)$	245 m	
	255 m	$\nu_{17}(\text{B}_u)$		247 m
261 w-m		$\nu_{12}(\text{B}_g)$	260 w	
274 m		$\nu_{16}(\text{B}_u)$	275 vw	
389 vs		$\nu_3(\text{A}_g)$	380 vs	
	446 m	$\nu_{15}(\text{B}_u)$		438 m
569 w-m		$\nu_2(\text{A}_g)$	557 m	
581 vw		$\nu_1(\text{A}_g)$	563 vw	
		$\nu_{14}(\text{B}_u)$		568 s
598 vw		$\nu_{11}(\text{B}_g)$	578 vw	
		$\nu_7(\text{A}_u)$		578 s

(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.

Zudem sind die Ionenradien des Eu^{2+} und 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 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 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 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.

- [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. Parensen, 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).