

Raman-Spektren des Calcium- und Barium-ortho-Thiophosphates

Wolfgang Brockner und Ulrich Pätzmann *
Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **42a**, 513–514 (1987);
eingegangen am 2. März 1987

Raman Spectra of Calcium- and Barium-ortho-Thiophosphate

The ortho-Thiophosphates $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ have been prepared and their Raman spectra recorded. The observed frequencies of the title compounds are assigned on the basis of tetrahedral PS_4^{3-} units (T_d symmetry).

The formation of ortho-Thiophosphates with cations in the oxidation state 2($\text{Me}_3^{\text{II}}(\text{PS}_4)_2$) is quite uncommon.

Key words: Raman Spectra, $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$.

Einleitung

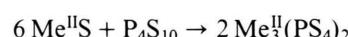
Bei Hochtemperaturreaktionen von Metallsulfiden und P_4S_{10} bzw. Phosphorsulfiden und Schwefel oder der direkten Vereinigung der Ausgangselemente entstehen in vielen solchen Systemen ortho-Thiophosphate, bevorzugt solche des Typs $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{PS}_4$ und $\text{Me}^{\text{III}}\text{PS}_4$. Im Falle von zweiwertigen Kationen werden jedoch in aller Regel Hexathiohypodiphosphate $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$ [1, 2] gebildet. Von den ortho-Thiophosphaten mit 2-wertigen Kationen waren bisher nur $\text{Pd}_3(\text{PS}_4)_2$ [3, 4] und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [5] bekannt. Die Bildung von ortho-Thiophosphaten des Typs $\text{Me}_3^{\text{II}}(\text{PS}_4)_2$ ist also die Ausnahme. Zudem können in Metallsulfid-Phosphorsulfid-Systemen je nach Stöchiometrie der Edukte und der Reaktionsbedingungen noch pyro-Thiophosphate ($\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$) und meta-Thiodiphosphate ($\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$) entstehen. Die verschiedenen Thiophosphatspecies sind über gekoppelte Redox- und Lewis-Säure-Base-Gleichgewichte miteinander verbunden [2, 6]. Einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der jeweiligen Thiophatart hat offenbar die Kationenwertigkeit und -größe.

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen von Metall-Phosphor-Schwefel-Systemen und zur

weiteren Klärung der Steuermechanismen bei der Bildung der verschiedenen Thiophosphatspecies konnten die wasserfreien Titelverbindungen dargestellt und ramanspektroskopisch charakterisiert werden.

Experimentelles

Die Darstellung des Calcium- und Barium-ortho-Thiophosphates erfolgte durch Vereinigung stöchiometrischer Mengen der Metallsulfide CaS bzw. BaS mit Phosphorpentasulfid nach



und langsames Erhitzen des Gemisches in evakuierten Quarzampullen auf 800 bzw. 850 °C. Dabei fielen nach mehrwöchigem Tempern die beiden Verbindungen als mikrokristalline, weiße und hydrolyseempfindliche Produkte an.

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics 165/01, 647,1 nm, mittlere Laserleistung 150 mW).

Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Spektrograph und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [7, 8].

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die Raman-Spektren des $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ dargestellt. Tabelle 1 gibt die Raman-Frequenzen (cm^{-1}), deren Intensitäten und ihre Zuordnung für die ortho-Thiophosphate des Calcium und Barium wieder.

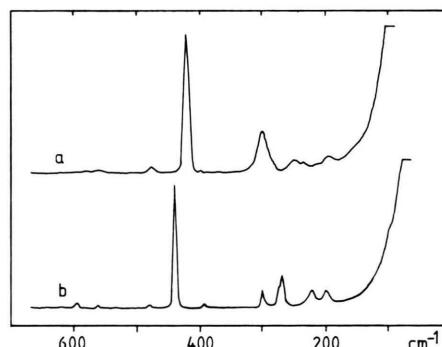


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ (a) und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ (b).

0932-0784 / 87 / 0500-0513 \$ 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 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 $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Vergleichsdaten des Na_3PS_4 und Ti_3PS_4 [9].

Na_3PS_4 RE, 20 °C	Ti_3PS_4 RE, 20 °C	$\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ RE, 20 °C	$\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ RE, 20 °C	Zu- ordnung (T_d)
192 w	192 w	192 w	199 m	$v_2(\text{E})?$
214 w	202 m	216 w	221 m	$v_2(\text{E})$
		235 w		
280 m	256 m	247 m	268 m-s	$v_4(\text{F}_2)$
			272 m, sh	
293 w, sh	267 m	297 s	299 m	$(v_3 \text{P}_2\text{S}_6^{4-})$
		394 vw	392 vw	
414 vs	410 vs	422 vs	438 vs	$v_1(\text{A}_1)$
		475 w	479 vw	(S oder S_2^{2-})
539 m-w	511 vw	560 vw	560 vw	$v_3(\text{F}_2)$
571 m-w	534 vw	578 vw	594 vw	

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

Diskussion

Die in Abb. 1 dargestellten Raman-Spektren der ortho-Thiophosphate $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ zeigen in der Bandenanzahl und -abfolge und Intensität, besonders ausgeprägt beim $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$, eine recht gute Übereinstimmung mit den Raman-Spektren von Na_3PS_4 und Ti_3PS_4 [9], sowie mit den Raman-Spektren des PrPS_4 [10] und der Lanthanoiden-ortho-Thiophosphate (LnPS_4) [11]. Für das schwungsspektroskopisch relevante PS_4^{3-} -Molekülion wird deshalb eine Zuordnung anhand einer T_d -Sym-

metrie vorgeschlagen. Die Schwingungsanalyse ergibt dafür folgende Fundamentalschwingungen [12]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(T_d) = A_1(\text{RE}) + E(\text{RE}) + 2F_2(\text{RE, IR}),$$

wobei dem Valenzbereich zwei ramanaktive Schwingungen ($A_1 + F_2$) zuzuordnen sind.

Tabelle 1 gibt die Raman-Frequenzen der Titelverbindungen und deren Zuordnung sowie die Intensitäten wieder. Neben den PS_4^{3-} -Frequenzen treten in den Raman-Spektren noch zwei weitere schwache Raman-Banden auf, die auf das Vorhandensein von Spuren der Hexathiohypodiphosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ bzw. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [13], sowie auf die Polysulfide CaS_2 , BaS_2 [14] bzw. Schwefel schließen lassen. Bei den hohen Darstellungstemperaturen tritt eine teilweise Zersetzung des ortho-Thiophosphates in das entsprechende Hexathiohypodiphosphat ein, die durch die folgenden Redoxreaktionen beschrieben werden kann:



und/oder



Anerkennungen

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

- [1] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, Inc. 1982, S. 267–283 und die hier zitierte Literatur.
- [2] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibbelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Parense, *Z. Naturforsch.* **40a**, 709 (1985) und die hier zitierte Literatur.
- [3] T. A. Bither, P. C. Donohue u. H. S. Young, *J. Solid State Chem.* **3**, 300 (1971).
- [4] A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters u. H. Hahn, *Z. Naturforsch.* **38b**, 426 (1983).
- [5] R. Clement, *Z. anorg. allg. Chem.* **253**, 237 (1947).
- [6] W. Brockner, Euchem Conference on Molten Salts 1986, 24.–29. 08. 1986 Geiranger, Norwegen; Poster/Vortrag: "Raman Spectra of Thiophosphate Melt Systems"; W. Brockner u. R. Becker, *Z. Naturforsch.* **42a**, 511 (1987).
- [7] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [8] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [9] U. Pätzmann, Dissertation Technische Universität Clausthal 1986.
- [10] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 190 (1984).
- [11] C. Wibbelmann, Dissertation Technische Universität Clausthal 1982.
- [12] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehncke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- [13] U. Pätzmann u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **42a**, (1987).
- [14] H. Ziemann, Dissertation Technische Universität Clausthal 1978.