

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

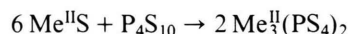
Bei Hochtemperaturreaktionen von Metallsulfiden und P_4S_{10} bzw. Phosphorsulfiden und Schwefel oder der direkten Vereinigung der Ausgangselemente entstehen in vielen solchen Systemen ortho-Thiophosphat, bevorzugt solche des Typs $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{PS}_4$ und $\text{Me}^{\text{III}}\text{PS}_4$. 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 Thiophosphatart 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.

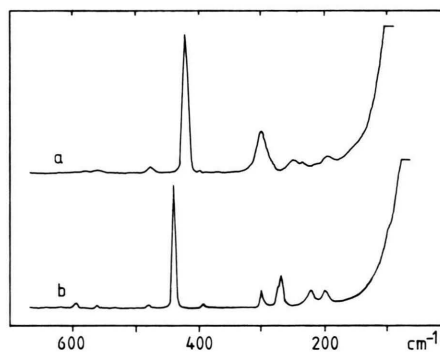


Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$ (a) und $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$ (b).

* 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.



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	Ti_3PS_4	$\text{Ca}_3(\text{PS}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2$	Zuordnung (T_d)
RE, 20 °C	RE, 20 °C	RE, 20 °C	RE, 20 °C	
192 w	192 w	192 w	199 m	$\nu_2(\text{E})?$
214 w	202 m	216 w	221 m	$\nu_2(\text{E})$
		235 w		
280 m	256 m	247 m	268 m-s	$\nu_4(\text{F}_2)$
			272 m, sh	
			299 m	
293 w, sh	267 m	297 s	392 vw	$(\nu_3 \text{P}_2\text{S}_6^{4-})$
		394 vw	438 vs	$\nu_1(\text{A}_1)$
414 vs	410 vs	422 vs	479 vw	(S oder S_2^{2-})
		475 w		
539 m-w	511 vw	560 vw	560 vw	$\nu_3(\text{F}_2)$
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 schwingungsspektroskopisch relevante PS_4^{3-} -Molekülion wird deshalb eine Zuordnung anhand einer T_d -Sym-

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

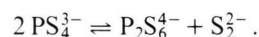
$$\Gamma_{\text{vib}}(T_d) = A_1(\text{RE}) + E(\text{RE}) + 2F_2(\text{RE, IR}),$$

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. Parensen, *Z. Naturforsch.* **40 a**, 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.* **38 b**, 426 (1983).
- [5] R. Klement, *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.* **42 a**, 511 (1987).
- [7] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 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.* **39 a**, 190 (1984).
- [11] C. Wibbelmann, Dissertation Technische Universität Clausthal 1982.
- [12] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- [13] U. Pätzmann u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **42 a**, (1987).
- [14] H. Ziemann, Dissertation Technische Universität Clausthal 1978.