

Raman-Spektren der Hexathiohypodiphosphate des NH₄, Mg, Ca, Sr und Ba

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

Z. Naturforsch. **42 a**, 593–596 (1987); eingegangen am 2. März 1987

Raman Spectra of the Hexathiohypodiphosphates of NH₄, Mg, Ca, Sr, and Ba

The title compounds have been prepared and their Raman spectra recorded. The observed frequencies of (NH₄)₄P₂S₆ and Mg₂P₂S₆ are assigned on the basis of P₂S₆⁴⁻ units with D_{3d} symmetry. The Raman spectra of the Calcium, Strontium and Barium compounds indicate symmetry splitting, therefore the P₂S₆⁴⁻ frequencies are assigned with C_{2h} symmetry. This assignment is supported by the correlation D_{3d} → C_{2h}. It is concluded that Sr₂P₂S₆ and Ba₂P₂S₆ crystallize in the monoclinic modification II.

Key words: Raman Spectra, (NH₄)₄P₂S₆, Mg₂P₂S₆, Ca₂P₂S₆, Sr₂P₂S₆, Ba₂P₂S₆.

Einleitung

Seit der Wiederentdeckung der Hexathiohypodiphosphate [1, 2] durch Bürger und Falus [3] und Klingen [4] fanden und finden besonders die Übergangsmetall-Thiohypodiphosphate des Typs Me₂^{II}P₂S₆ aufgrund ihrer teilweise ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften bei einer bemerkenswerten chemischen Inertheit verstärkte Aufmerksamkeit [5–11]. Mit elektropositiven Metallkationen werden die Thiohypodiphosphate im Vergleich zu den halbmetallischen Analoga (z.B. des Fe, Co, Ni und V) salzartiger und damit hydrolyseempfindlicher und wenig geeignet für technische Verwendung. Obwohl eine Reihe von Arbeiten, vorallem strukturelle Untersuchungen, vorliegen, mangelt es an systematischen Studien und schwingungsspektroskopischen Daten. In Erweiterung der stofflichen Basis der Thiohypodiphosphate konnten die Titelverbindungen dargestellt und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Experimentelles

Die Darstellung des (NH₄)₄P₂S₆ erfolgte nach [6] aus einer Na₄P₂S₆ · 6 H₂O-Lösung durch Zugabe von NH₄NO₃.

* Dr. U. Pätzmann, c/o H.C. Starck Berlin, Werk Laufenburg, D-7887 Laufenburg/Baden.
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut f. Anorganische Chemie der TU Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

Die Erdalkali-Hexathiohypodiphosphate wurden aus stöchiometrischen Mengen der Elemente bzw. Metallsulfid, rotem Phosphor und Schwefel in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C dargestellt. Die Rohprodukte wurden durch mehrmonatige Sublimation gereinigt. Vom Mg₂P₂S₆ wurden farblose transparente Plättchen erhalten. Die Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen fielen als farblose mikrokristalline Produkte an. Schon mit Luftfeuchtigkeit zersetzen sich die Erdalkalithiohypodiphosphate.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-Phi-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics 165/01, 647,1 nm, mittlere Laserleistung 150 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Spektrograph und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [12, 13].

Tab. 1. Raman-Frequenzen (cm⁻¹) des (NH₄)₄P₂S₆, Na₄P₂S₆ · 6 H₂O und Mg₂P₂S₆ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

(NH ₄) ₄ P ₂ S ₆ RE, 20 °C	Na ₄ P ₂ S ₆ · 6 H ₂ O RE, 20 °C [14]	Mg ₂ P ₂ S ₆ RE, 20 °C	Zuordnung (D _{3d})
164 sh	154 w	205 m	ν ₉ (E _g)
196 m	197 m	250 s	ν ₃ (A _{1g})
		256 m, sh	
265 s	261 s	289 m	ν ₈ (E _g)
376 vs	375 vs	389 s	ν ₂ (A _{1g})
552 s	556 s	577 w	ν ₁ (A _{1g})
581 m	578 m	590 w	ν ₇ (E _g)

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

0932-0784 / 87 / 0600-0593 \$ 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.

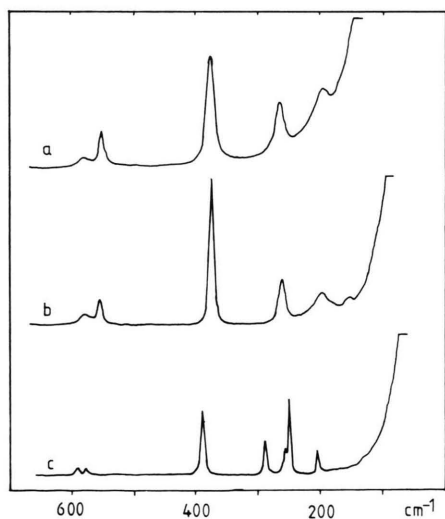
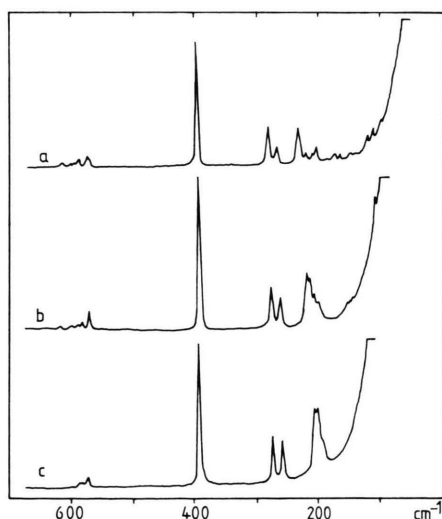
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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. 2. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie IR-Literaturwerte.

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$		$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Zuordnung (C_{2h})	Zuordnung (D_{3d})
RE, 20 °C	IR [10]	RE, 20 °C	RE, 20 °C		
98 vw	95			Gitter-Schwing.	
110 w		108 w			
120 w					
	124			$\nu_{10} (\text{A}_u)$	$\nu_{12} (\text{E}_u)$
139 vw				$\nu_{18} (\text{B}_u)$	
147 vw		146 vw		(Komb.?)	
	155	154 vw		(Komb.?)	
164 w				(Komb.?)	
174 w				$\nu_9 (\text{A}_u)$	$\nu_4 (\text{A}_{1u}) (\text{ia})$
186 vw	189				
		199 w		$\nu_{13} (\text{B}_g)$	
203 m		203 w	191 sh	$\nu_6 (\text{A}_g)$	$\nu_9 (\text{E}_g)$
209 w		208 w		$\nu_5 (\text{A}_g)$	$\nu_3 (\text{A}_{1g})$
219 w		214 s	200 s	$\nu_8 (\text{A}_u)$	
233 s		219 s	207 s	$\nu_{17} (\text{B}_u)$	$\nu_{11} (\text{E}_u)$
	246			$\nu_{12} (\text{B}_g)$	$\nu_8 (\text{E}_g)$
268 m	260	263 s	259 s	$\nu_4 (\text{A}_g)$	$\nu_6 (\text{A}_{2u})$
281 s		277 s	274 s	$\nu_{16} (\text{B}_u)$	$\nu_3 (\text{A}_g)$
395 vs	294	391 vs	390 vs	$\nu_3 (\text{A}_g)$	$\nu_2 (\text{A}_{1g})$
	449			$\nu_{15} (\text{B}_u)$	$\nu_5 (\text{A}_{2u})$
575 m		570 m	573 m	$\nu_2 (\text{A}_g)$	$\nu_1 (\text{A}_{1g})$
587 w		583 w	582 w	$\nu_1 (\text{A}_g)$	
	588			$\nu_{14} (\text{B}_u)$	$\nu_7 (\text{E}_g)$
594 vw		589 vw	586 w	$\nu_{11} (\text{B}_g)$	$\nu_{10} (\text{E}_u)$
601 vw		600 vw	596 vw	(Komb.?)	
	612			$\nu_7 (\text{A}_u)$	
615 vw		616 vw		(Komb.?)	

Abb. 1. Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6$ (a), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (c).Abb. 2. Raumtemperatur-Raman-Spektrum des $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (a), $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (b) und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (c).

Tab. 3. Korrelation der Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der Erdalkali-Hexathiohypodiphosphate.

Zuordnung (D_{3d})	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ RE, 20 °C	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ RE, 20 °C	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ RE, 20 °C	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ RE, 20 °C	Zuordnung (C_{2h})
$\nu_9 (\text{E}_g)$	205 m	203 m 209 w 219 w	203 w 208 w 214 s	191 sh 200 s	$\nu_{13} (\text{B}_g)$ $\nu_6 (\text{A}_g)$
$\nu_3 (\text{A}_{1g})$	250 s	233 s	219 s	207 s	$\nu_5 (\text{A}_g)$
$\nu_8 (\text{E}_g)$	289 m	268 m 281 s	263 s 277 s	259 s 274 s	$\nu_{12} (\text{B}_g)$ $\nu_4 (\text{A}_g)$
$\nu_2 (\text{A}_{1g})$	389 s	395 vs	391 vs	390 vs	$\nu_3 (\text{A}_g)$
$\nu_1 (\text{A}_{1g})$	577 w	575 m	570 m	573 m	$\nu_2 (\text{A}_g)$
$\nu_7 (\text{E}_g)$	590 w	587 w 594 vw	583 w 589 vw	582 w 586 w	$\nu_1 (\text{A}_g)$ $\nu_{11} (\text{B}_g)$

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die Raman-Spektren des $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14] und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ aufgeführt. Tabelle 1 enthält die Raman-Frequenzen (cm^{-1}), deren Intensitäten und ihre Zuordnung für die genannten Thiohypodiphosphate. Abbildung 2 zeigt die Raman-Spektren des $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

In Tab. 2 sind die Raman-Frequenzen (cm^{-1}) mit Intensitäten und ihrer Zuordnung, sowie Literaturwerte zusammengefaßt. Tabelle 3 zeigt die Korrelation von D_{3d} nach C_{2h} beim Übergang vom $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ zum $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ auf.

Diskussion

Die Raman-Spektren des $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6$ sind nach Bandenlage, -abfolge und Intensitätsverlauf mit dem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Spektrum [14] nahezu identisch. Das $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Raman-Spektrum unterscheidet sich jedoch im höher frequenten Bandenbereich etwas vom $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Spektrum. Zweifelsfrei sind jedoch in den genannten Thiohypodiphosphaten $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Baugruppen mit D_{3d} -Symmetrie, in denen 2 trigonale PS_3 -Pyramiden über eine P–P-Bindung miteinander verbunden sind und Phosphor formal 4-wertig ist, die schwingungsspektroskopisch relevanten Baueinheiten. Eine Schwingungsanalyse für ein solches Molekülion ergibt [11, 15]

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{D}_{3d}) = 3\text{A}_{1g}(\text{RE}) + 1\text{A}_{1u}(\text{ia}) + 2\text{A}_{2u}(\text{IR}) + 3\text{E}_g(\text{RE}) + 3\text{E}_u(\text{IR}),$$

wobei formal 2A_{1g} , 1A_{2u} , 1E_g und 1E_u Valenzschwingungen zuzuordnen sind und die verbleiben-

den, außer der inaktiven A_{1u} -Torsion, Deformationsschwingungen sind. Das Alternativverbot hat Gültigkeit.

Die Zuordnung der $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6$ - und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Raman-Banden kann zwanglos analog zu der des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ [14] erfolgen. Einzelheiten können aus Tab. 1 entnommen werden.

Die Raman-Spektren der schweren Erdalkali-Thiohypodiphosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (Abb. 2) sind linienreicher als die von $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, was auf eine Symmetrierniedrigung des $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Molekülions von D_{3d} nach C_{2h} zurückgeführt wird. Eine Schwingungsanalyse für das verzerrte $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Molekülion mit C_{2h} -Symmetrie ergibt [15, 16]

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{2h}) = 6\text{A}_g(\text{RE}) + 4\text{A}_u(\text{IR}) + 3\text{B}_g(\text{RE}) + 5\text{B}_u(\text{IR}),$$

von denen formal 3A_g , 1B_g , 1A_u und 2B_u Valenzschwingungen zugeschrieben werden und die verbleibenden Deformationen angehören.

Der Übergang von der Symmetrie D_{3d} nach C_{2h} (Korrelation $\text{D}_{3d} \rightarrow \text{C}_{2h}$ [16]) ist mit einem Anstieg von sechs auf neun ramanaktiven Schwingungen verbunden. Tabelle 2 gibt die Zuordnung der Raman-Frequenzen für die Erdalkali-Thiohypodiphosphate des Ca, Sr, und Ba, sowie IR-Literaturwerte [10] für das $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nach C_{2h} wieder.

In der Gruppe der Erdalkali-Thiohypodiphosphate ist der Übergang zwischen der in der monoklinen Modifikation I kristallisierenden Magnesiumverbindung [4] und der in der monoklinen Modifikation II kristallisierenden Calciumverbindungen [4] sehr gut anhand der Raman-Spektren zu verfolgen. In Tab. 3 ist diese Korrelation für die Symmetriernied-

rigung aufgezeigt. Bandenabfolge und Intensität der Raman-Banden lassen auch für die neu dargestellte Strontium- und Bariumverbindung eine Zugehörigkeit zur monoklinen Modifikation II erwarten. Die Symmetrierniedrigung von D_{3d} nach C_{2h} ist vermutlich auf die Zunahme der Kationengröße und Abnahme der Polarisationswirkung zurückzuführen, zumal auch die meisten Übergangsmetall-Hexathiohypodiphosphate $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{Cd}$), die alle Kationenradien

unter 100 pm [17] aufweisen, in der schichtstrukturierten Modifikation I kristallisieren [4].

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 und der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack, für die Spende von hochreinem Phosphor gedankt.

- [1] M. C. Friedel, Bull. Soc. Chim. (3), **11**, 115 (1894).
- [2] L. Ferrand, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **122**, 621 (1896).
- [3] H. Bürger u. H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **356**, 189 (1968); **363**, 24 (1968).
- [4] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim 1969; W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **396**, 271 (1973); W. Klingen, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **401**, 97 (1973).
- [5] M. S. Whittingham u. A. J. Jacobson, Intercalation Chemistry, Academic Press, Inc. London 1982, S. 267–283 und die hier zitierte Literatur.
- [6] H. Falius u. W. Krause, Z. anorg. allg. Chem. **477**, 21 (1981); W. Krause u. H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. **496**, 80; 94 (1983).
- [7] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucazeau, Inorg. Chem. **19**, 2773 (1980).
- [8] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade u. G. Robert, J. Solid State Chem. **43**, 151 (1982).
- [9] C. Sourisseau, J. P. Forgerit u. Y. Mathey, J. Phys. Chem. Solids **44**, 119 (1983); J. Solid State Chem. **49**, 134 (1983).
- [10] G. Kliche, J. Solid State Chem. **51**, 118 (1984).
- [11] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibelmann, R. Becker, W. Brockner u. M. Paransen, Z. Naturforsch. **40a**, 709 (1985) und die hier zitierte Literatur.
- [12] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [13] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [14] W. Brockner u. U. Pätzmann, Z. Naturforsch. **38a**, 92 (1983).
- [15] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- [16] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibelmann, Z. Naturforsch. **38a**, 555 (1983).
- [17] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 482–483.