

Schwingungsspektrum des Quecksilber-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Wolfgang Brockner und Ulrich Pätzmann *

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

Z. Naturforsch. **42a**, 517–518 (1987);
eingegangen am 2. März 1987

Vibrational Spectrum of $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Mercury Hexaselenidohypodiphosphate $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ has been prepared and its vibrational spectrum recorded. The observed frequencies of $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ are assigned on the basis of $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ units with C_{2h} symmetry. DTA data have been determined and interpreted.

Key words: Vibration Spectrum, $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

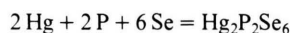
Einleitung

Außer $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ kristallisieren alle bisher bekannten Metall-Hexaselenidohypodiphosphate des Typs $\text{Me}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ entweder in dem monoklin (I) bzw. rhomboedrischen Strukturtyp [1, 2], dessen Repräsentant $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ist oder im monoklin (II)-Typ [1–3], in dem z. B. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [1–4] auftreten. $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp [5], in dem die Se-Atome Doppelschichten bilden, in welchen Paare von P-Atomen unter Ausbildung von $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Baugruppen und Hg^{2+} -Kationen eingebaut sind. Die Hg-Atome sind verzerrt tetraedrisch von 4 Se-Atomen umgeben. Allen 3 Strukturtypen gemeinsam ist das Vorliegen von $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten, in denen 2 verzerrt trigonale PSe_3 -Pyramiden über eine P–P-Bindung miteinander verknüpft sind und der Phosphor formal 4-wertig ist.

Obgleich die $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - und die verwandte $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Struktur [5] singular sind, liegen von beiden Verbindungen nur FIR-Reflexionsspektren [6] vor. Während für das lichtempfindliche $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ kein Ramanspektrum erhalten werden konnte, gelang für die Titelverbindung der Erhalt des kompletten Schwingungsspektrums.

Experimentelles

Das Quecksilber-Hexaselenidohypodiphosphat wurde wie bei Klingen [1] beschrieben aus den stöchiometrischen Mengen der Elemente nach



in evakuierten Quarzampullen nach dreitägigem Tempern bei 450°C erhalten. Zur Reinigung und Züchtung von Einkristallen wurde die dunkelrote, schon teilweise kristalline

* 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, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

Substanz im Temperaturgefälle $430^\circ\text{C} \rightarrow 350^\circ\text{C}$ transportiert. Nach einwöchiger Sublimation wurden sehr gut ausgebildete dunkelrote $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Kristallplättchen mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften [1, 5] erhalten.

Die DTA-Messung wurde mit einem Eigenbaugerät (Quarzglasreferenz, Genauigkeit $\pm 5^\circ\text{C}$ bei 1000°C) [7] durchgeführt. Das Tieftemperatur-Ramanspektrum wurde mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, $647,1\text{ nm}$) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanstreuung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Spektrograph und die benutzte modifizierte Probenanordnung wurden bereits beschrieben [8, 9]. Das FIR/IR-Spektrum von $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Polyethylen-Preßlingen wurde mit einem Beckman FS 720-Interferometer registriert.

Ergebnisse

Die DTA-Messung des $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ zeigt in der Aufheizkurve einen Peak bei 490°C , der dem Schmelzpunkt der Verbindung entspricht.

In Abb. 1 sind das Raumtemperatur-FIR/IR-Spektrum und das Tieftemperatur-Ramanspektrum der Titelverbindung aufgeführt. Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des kristallinen $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung.

Diskussion

Nach der von Jandali et al. [5] durchgeführten Kristallstrukturuntersuchung kristallisiert $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{C}2/c$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Faktorgruppenanalyse für $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{C}2/c$, $Z = 4$, C_{2h}) [6] ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}} = 15 A_g (\text{RE}) + 14 A_u (\text{IR}) + 15 B_g (\text{RE}) + 13 B_u (\text{IR}).$$

Das beobachtete $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Schwingungsspektrum zeigt jedoch nicht die nach der Faktorgruppenanalyse zu erwartende Anzahl von Schwingungsbanden, sondern ist wesent-

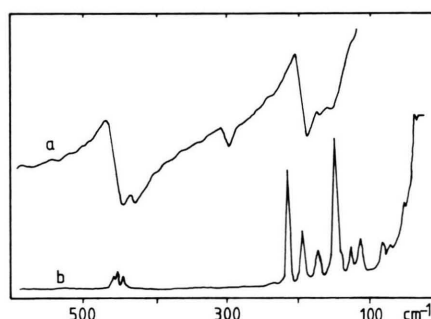


Abb. 1. Schwingungsspektrum des kristallinen $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) FIR/IR-Raumtemperaturspektrum; b) Tieftemperatur-Ramanspektrum (-196°C).

0932-0784 / 87 / 0500-0517 \$ 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 $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie vergleichende Literaturdaten.

RE, -196°C	$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ FIR/IR, 20°C	FIR [6]	Zuordnung (C_{2h})
33 vw			} Gitterschwingungen
50 vw			
72 w			
83 m			
114 m-s			$\nu_6 (\text{A}_g)$
127 m			$\nu_5 (\text{A}_g)$
141 w			$\nu_{10} (\text{A}_u)$ (Komb.?)
149 vs			$\nu_{13} (\text{B}_g)$
	152 w		$\nu_{18} (\text{B}_u)$
	171 w		$\nu_9 (\text{A}_u)$
173 m-s			$\nu_4 (\text{A}_g)$
	189 s	189	$\nu_{17} (\text{B}_u)$
			$\nu_8 (\text{A}_u)$
194 s			$\nu_{12} (\text{B}_g)$
215 vs			$\nu_3 (\text{A}_g)$
	236 vw		$\nu_{16} (\text{B}_u)$ (Selen)
238 vw			$\nu_{15} (\text{B}_u)$
	298 m	300	(Komb.?)
	430 vs	429	
448 w-m			$\nu_2 (\text{A}_g)$
	450 vs	451	$\nu_{14} (\text{B}_u)$
457 w-m			$\nu_1 (\text{A}_g)$
463 w-m			$\nu_{11} (\text{B}_g)$
	497 vw		$\nu_7 (\text{A}_u)$

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

lich linienärmer. Ein Vergleich des $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Spektrums mit den bisher bekannten Selenidohypodiphosphatspektren ($\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ [10, 11], $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ [12], $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [13], $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [4, 7] und $\text{Me}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mit $\text{Me} = \text{Mg}$, Ca , Ba [14] ergibt eine deutliche Ähnlichkeit nach Bandenzahl und -lage dem der Titelverbindung und denen des $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und/oder $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die unterschiedlichen Bandenintensitäten können von der Farbe (Eigenabsorption) der jeweiligen Verbindung herrühren.

Nach dem Muster des $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Schwingungsspektrums und der Kristallstruktur [5] wird die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der Titelverbindung auf der Basis der schwingungsspektroskopisch relevanten $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppierung mit C_{2h} -Symmetrie analog zu $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [4] vorgeschlagen. Eine Schwingungsanalyse für eine solche $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Baueinheit ergibt [15, 16]

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

Einzelheiten bezüglich der vorgeschlagenen Zuordnung der $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Frequenzen sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Frequenzwerte des von Kliche [6] aufgenommenen FIR-Reflexionsspektrums stimmen mit den hier ermittelten Werten sehr gut überein.

Die sehr schwache Bande bei 238 cm^{-1} ist einer Selenbande [17] zuzuordnen, die trotz der Messung unter flüssigem Stickstoff durch eine Selenabspaltung aus dem $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ im Laser-Erregerlicht zustande kommt.

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 Ramanspektren gedankt.

- [1] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim 1969; W. Klingen, R. Ott u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **396**, 271 (1973).
- [2] W. Klingen, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **401**, 97 (1973).
- [3] C. D. Carpentier, Dissertation Universität Freiburg 1974; C. D. Carpentier u. R. Nitsche, Mater. Res. Bull. **9**, 401 (1974).
- [4] R. Becker, W. Brockner u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **39a**, 357 (1984).
- [5] M. Z. Jandali, G. Eulenberger u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **447**, 105 (1978).
- [6] G. Kliche, Z. Naturforsch. **39a**, 1133 (1983).
- [7] R. Becker, Diplomarbeit Technische Universität Clausthal 1982.
- [8] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [9] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [10] W. Brockner, L. Ohse, U. Pätzmann, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **40a**, 1248 (1985).
- [11] M. Paresen, W. Brockner, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, Z. Naturforsch. **41a**, 1233 (1986).
- [12] M. Paresen, Dissertation Technische Universität Clausthal 1985.
- [13] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau u. G. Lucazeau, Inorg. Chem. **19**, 2773 (1980).
- [14] U. Pätzmann u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **42a**, 515 (1987).
- [15] R. Becker, W. Brockner u. C. Wibbelmann, Z. Naturforsch. **38a**, 555 (1983).
- [16] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- [17] K. D. Selle, Dissertation Technische Universität Clausthal 1977.