

# Intermetallische Verbindungen mit $\text{HgCl}_2$ -isosteren Anionen: Strukturelle und schwingungsspektroskopische Untersuchung von $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ , $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ , $\text{K}_4\text{CdP}_2$ und $\text{K}_4\text{HgP}_2$

Intermetallic Compounds with  $\text{HgCl}_2$  Isoelectronic Anions:

Crystal Structure and Vibrational Spectra of  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  and  $\text{K}_4\text{HgP}_2$

B. Eisenmann\*

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Anorganische Chemie II,  
Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

M. Somer

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

Z. Naturforsch. **44b**, 1228–1232 (1989); eingegangen am 17. Mai 1989

Tetrasodium-Diphosphidomercurate, Tetrapotassium-Diphosphidomercurate,  
Tetrapotassium-Diphosphidozincate, Tetrapotassium-Diphosphidocadmate, Crystal Structure,  
Vibrational Spectra

The new compounds  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$  and  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  are isotypic and crystallize in the rhombohedral system, space group  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 3$ , with the lattice constants:  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ :  $a = 500.8(2)$  pm,  $c = 2544.7(8)$  pm,  $c/a = 5.081$ ;  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ :  $a = 566.4(2)$  pm,  $c = 2610.1(8)$  pm,  $c/a = 4.608$ ;  $\text{K}_4\text{HgP}_2$ :  $a = 567.1(2)$  pm,  $c = 2697.7(8)$  pm,  $c/a = 4.757$ . The crystal structure of the compound  $\text{K}_4\text{CdP}_2$ , formerly described in the monoclinic system (space group  $C2/m$ ), has been revised ( $R\bar{3}m$ ,  $a = 568.1(2)$  pm,  $c = 2698.4(8)$  pm,  $c/a = 4.750$ ). Linear units  $[\text{P}-\text{T}-\text{P}]^{4-}$  with  $\text{T} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ , which are isoelectronic to the molecule  $\text{HgCl}_2$ , represent the characteristic structure elements. The far infrared spectra are recorded and assigned on the basis of the  $[\text{P}-\text{T}-\text{P}]^{4-}$  anions.

## Einleitung

Zu  $\text{HgCl}_2$  isostere anionische Baueinheiten finden sich in der Reihe der Oxide in  $\text{A}_2\text{HgO}_2$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) [1] oder  $\text{K}_3\text{AgO}_2$  [2]. Höhergeladene Einheiten erhält man, wenn man die Halogenliganden durch Elemente der 5. Hauptgruppe ersetzt, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Substitution des Zentralatoms durch ein Element der Kupfergruppe. Erste Beispiele sind die Verbindungen  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  [3] bzw.  $\text{K}_5\text{CuSb}_2$  [4]. Sie sind tief dunkelrot und nur noch in sehr dünner Schicht transparent. Die Reguli zeigen bereits metallischen Glanz. Mit den weiteren Vertretern  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$  und  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  sowie  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$  konnten wir nun eine vollständige Reihe der  $d^{10}$ -Elemente strukturell und schwingungsspektroskopisch charakterisieren. Hierbei zeigte die Röntgenstrukturanalyse der isotypen Vertreter, daß die Struktur korrekt nicht monoklin basiszentriert, sondern trigonal rhomboedrisch zu beschreiben ist. Die Struktur von  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  wurde daher in diesem Zusammenhang neu verfeinert.

## Darstellung

Die Verbindungen wurden aus den Elementen dargestellt. Als Gefäßmaterial dienten evakuierte Eisentiegel, die in Quarzampullen eingeschmolzen wurden. Die Proben wurden innerhalb von 6 h auf  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{HgP}_2$ ) bzw.  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ ) erhitzt und 8 h bei diesen Temperaturen belassen. Anschließend wurden die Proben innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Besonders im Falle der Kaliumverbindungen wurden einheitlichere Produkte erhalten, wenn mit einem Kaliumüberschuß von 20–30 At% gearbeitet wurde. Das überschüssige Alkalimetall wurde nach dem Öffnen des Reaktionstiegels im Hochvakuum bei  $200^\circ\text{C}$  abdestilliert. Die Verbindungen kristallisieren in dunklen Plättchen, die in sehr dünner Schicht dunkelrot und transparent sind. Sie sind außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so daß die Proben in einer Inertgasbox gehandhabt werden mußten. Zum Auslesen von Einkristallen unter dem Stereomikroskop wurde jeweils ein Teil der Proben mit über Natrium getrocknetem Paraffinöl überschichtet. Die Einkristalle wurden in getrocknete Röntgenkapillaren eingeschmolzen.

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. B. Eisenmann.

## Strukturbestimmung

Nach Precessionaufnahmen (MoK<sub>α</sub>) und Weissenbergaufnahmen (CuK<sub>α</sub>) kristallisieren die Verbindungen im trigonal-rhomboedrischen Kristallsystem ohne zusätzliche Auslöschungsbedingungen. Sie sind nach der Metrik der Elementarzelle untereinander und nach dem Intensitätsverlauf der Reflexe zu K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub> isotyp. Die Gitterkonstanten der Verbindungen wurden jeweils aus 25 an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator) zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Zur Verfeinerung der Lageparameter wurden jeweils die Intensitäten eines Quadranten der Ewaldkugel vermessen ( $\omega-2\theta$ -Abtastung,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ). Das für K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub> abgeleitete Strukturmodell wurde in die Raumgruppe R $\bar{3}$ m transformiert und ließ sich sowohl für K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub> als auch für die neuen Verbindungen Na<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>ZnP<sub>2</sub> problemlos einschließlich anisotrop behandelter Temperaturfaktoren verfeinern [5]. Die Absorption wurde in allen Fällen nach einem empirischen Verfahren [6] berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I, wichtige Bindungsabstände in Tab. II zusammengefaßt.

## Strukturbeschreibung

In der Struktur der Verbindungen A<sub>4</sub>TP<sub>2</sub> (A = Na, K; T = Zn, Cd, Hg) bilden die Alkaliatome eine verzerrte, dichte Kugelpackung der Schichtfolge – ABCACABCBCAB – d. h. *hkkh hkkh hkkh* – (*k*: Folge kubisch dichtester, *h*: hexagonal dichtester Packung). Die Übergangsmetallatome besetzen jeweils alle Oktaederlücken zwischen den Schichten der Folge *hh*, die Phosphoratome die in Richtung der Schichtnormalen direkt darüber- und darunterliegenden. Jede vierte Schicht von Oktaederlücken in Richtung der *c*-Achse bleibt leer, diese liegen zwischen den Schichten der Folge *kk*. Es resultieren gestreckte Einheiten P–T–P, die in ihrer Geometrie den Molekülen HgCl<sub>2</sub> entsprechen, zu denen sie bei ionogener Formulierung der Verbindungen gemäß  $4 A^+ + TP_2^{4-}$  isoster sind. Die Zn–P- bzw. Cd–P- bzw. Hg–P-Abstände sind mit 220,7 pm bzw. 238,6 pm bzw. 237,3 pm (Na<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>) und 238,1 pm (K<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>) deutlich kürzer als die Summen der Kovalenzradien nach Pauling [7] (Zn–P: 241 pm, Cd–P: 258 pm, Hg–P: 258 pm). Das Oktaeder, welches von den Alkaliatomen um die Übergangsmetallatome aufgespannt wird, ist an zwei gegenüberliegenden Dreiecksflächen mit Phosphoratomen, das entspre-

Tab. I. Kristallographische Daten der Verbindungen Na<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>ZnP<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>. (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm<sup>2</sup>\*) [14].

| Verbindung                                                     | Na <sub>4</sub> HgP <sub>2</sub>                         | K <sub>4</sub> ZnP <sub>2</sub>                         | K <sub>4</sub> CdP <sub>2</sub>                          | K <sub>4</sub> HgP <sub>2</sub>                         |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Kristallsystem                                                 |                                                          | trigonal-rhomboedrisch                                  |                                                          |                                                         |
| Raumgruppe                                                     |                                                          | R $\bar{3}$ m (Nr. 166)                                 |                                                          |                                                         |
| Gitterkonstanten (pm)                                          | <i>a</i> = 500,8(2)<br><i>c</i> = 2544,7(8)              | 566,4(2)<br>2610,1(8)                                   | 568,1(2)<br>2698,4(8)                                    | 567,1(2)<br>2697,7(8)                                   |
| Volumen der EZ (pm <sup>3</sup> )                              | <i>V</i> = 552,71 · 10 <sup>6</sup>                      | 725,16 · 10 <sup>6</sup>                                | 754,20 · 10 <sup>6</sup>                                 | 751,35 · 10 <sup>6</sup>                                |
| Zahl der Formeleinheiten                                       | <i>Z</i> = 3                                             | 3                                                       | 3                                                        | 3                                                       |
| Dichte (röntg.) [g cm <sup>-3</sup> ]                          | 3,20                                                     | 1,95                                                    | 2,18                                                     | 2,78                                                    |
| Absorptionskoeffizient (MoK <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ] | $\mu$ = 218,25                                           | 44,95                                                   | 39,72                                                    | 174,97                                                  |
| Atomlagen*                                                     |                                                          |                                                         |                                                          |                                                         |
| Hg bzw. Zn bzw. Cd auf 3a                                      | <i>U</i> <sub>eq</sub> = 141(2)                          | <i>U</i> <sub>eq</sub> = 191(3)                         | <i>U</i> <sub>eq</sub> = 245(4)                          | <i>U</i> <sub>eq</sub> = 199(2)                         |
| P auf 6c                                                       | <i>z</i> = 0,0933(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 135(11) | <i>z</i> = 0,0845(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 223(5) | <i>z</i> = 0,0884(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 295(11) | <i>z</i> = 0,0883(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 236(8) |
| Na1 bzw. K1 auf 6c                                             | <i>z</i> = 0,2075(2)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 253(22) | <i>z</i> = 0,2086(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 296(6) | <i>z</i> = 0,2080(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 350(10) | <i>z</i> = 0,2080(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 313(8) |
| Na2 bzw. K2 auf 6c                                             | <i>z</i> = 0,4019(3)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 318(27) | <i>z</i> = 0,3894(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 374(7) | <i>z</i> = 0,3921(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 453(14) | <i>z</i> = 0,3891(1)<br><i>U</i> <sub>eq</sub> = 382(9) |
| Zahl der gemessenen Reflexe                                    | 603                                                      | 784                                                     | 1530                                                     | 828                                                     |
| Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe                         | 240                                                      | 306                                                     | 314                                                      | 314                                                     |
| Zahl der verfeinerten Parameter                                | 12                                                       | 12                                                      | 12                                                       | 12                                                      |
| R-Wert                                                         | 0,022                                                    | 0,033                                                   | 0,044                                                    | 0,019                                                   |

\* Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: International Tables. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$ .

|                                                         | $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ | $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ | $\text{K}_4\text{CdP}_2$ | $\text{K}_4\text{HgP}_2$ |
|---------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{Zn}(\text{Cd})(\text{Hg})-\text{P}$              | 237,3 (2×)                | 220,7 (2×)               | 238,6 (2×)               | 238,1 (2×)               |
| $\text{Zn}(\text{Cd})(\text{Hg})-\text{Na}2(\text{K}2)$ | 337,7 (6×)                | 354,6 (6×)               | 364,4 (6×)               | 360,4 (6×)               |
| $\text{P}-\text{Zn}(\text{Cd})(\text{Hg})$              | 237,3                     | 220,7                    | 238,6                    | 238,1                    |
| $-\text{Na}1(\text{K}1)$                                | 290,8                     | 323,9                    | 322,6                    | 323,0                    |
| $-\text{Na}2(\text{K}2)$                                | 295,9 (3×)                | 337,5 (3×)               | 337,6 (3×)               | 338,9 (3×)               |
| $-\text{Na}1(\text{K}1)$                                | 300,8 (3×)                | 343,4 (3×)               | 342,8 (3×)               | 342,4 (3×)               |
| $\text{Na}1(\text{K}1)-\text{P}$                        | 290,8                     | 323,9                    | 322,6                    | 323,0                    |
| $-\text{P}$                                             | 300,8 (3×)                | 343,4 (3×)               | 342,8 (3×)               | 342,4 (3×)               |
| $-\text{Na}2(\text{K}2)$                                | 323,8 (3×)                | 377,4 (3×)               | 374,0 (3×)               | 377,4 (3×)               |
| $-\text{Na}1(\text{K}1)$                                | 356,2 (3×)                | 393,6 (3×)               | 396,5 (3×)               | 396,1 (3×)               |
| $\text{Na}2(\text{K}2)-\text{Na}2(\text{K}2)$           | 453,2 (3×)                | 426,8 (3×)               |                          |                          |
| $\text{Na}2(\text{K}2)-\text{P}$                        | 295,9 (3×)                | 337,5 (3×)               | 337,6 (3×)               | 338,9 (3×)               |
| $-\text{Zn}(\text{Cd})(\text{Hg})$                      | 337,7 (3×)                | 354,6 (3×)               | 364,4 (3×)               | 360,4 (3×)               |
| $-\text{Na}1(\text{K}1)$                                | 323,8 (3×)                | 377,4 (3×)               | 374,0 (3×)               | 377,4 (3×)               |

Tab. II. Atomabstände (pm) der Verbindungen  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  und  $\text{K}_4\text{HgP}_2$ . (Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände  $\text{Zn}-\text{P}$  0,1 pm,  $\text{Cd}-\text{P}$  0,3 pm,  $\text{Hg}-\text{P}$  0,3 pm,  $\text{Na}-\text{P}$  0,7 pm,  $\text{K}-\text{P}$  0,4 pm,  $\text{Na}-\text{Na}$  0,7 pm,  $\text{K}-\text{K}$  0,3 pm.)

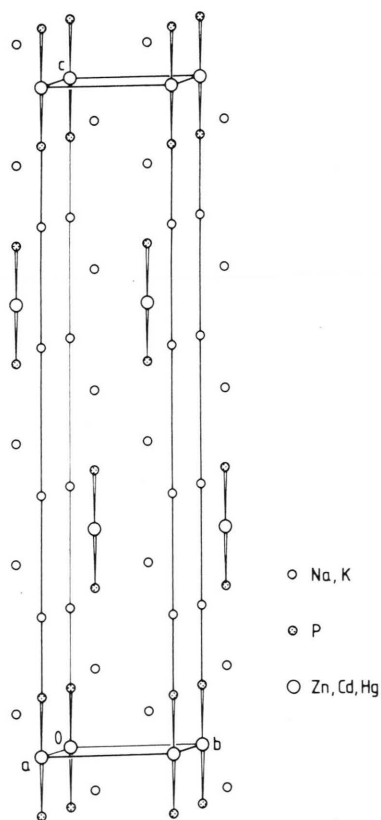


Abb. 1. Die Struktur der Verbindungen  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  und  $\text{K}_4\text{HgP}_2$ .

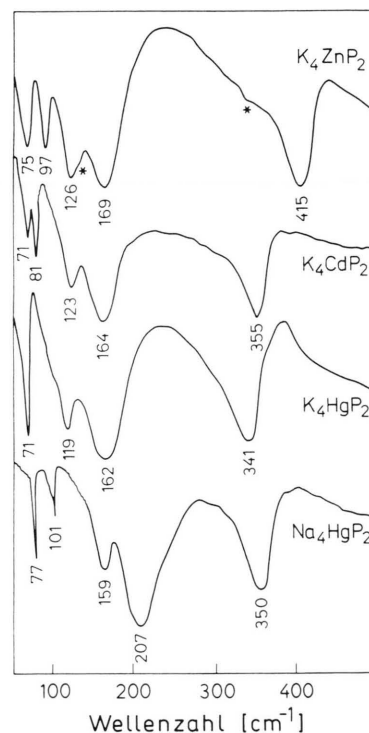


Abb. 2. FIR-Spektren von  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$ ,  $\text{K}_4\text{CdP}_2$  und  $\text{K}_4\text{HgP}_2$ ; \* =  $\text{KZnP}_2$ .

chende Oktaeder um die Phosphoratome von einem Übergangsmetall- bzw. einem Alkalimetallatom überkappt. Die Alkali(1)-Atome sind von vier Phosphoratomen verzerrt tetraedrisch koordiniert, um

die Alkali(2)-Atome spannen drei Phosphor- und drei Übergangsmetallatome ein trigonales Prisma auf, dessen Dreiecksflächen jeweils aus einer Atomsorte gebildet werden.

|                                    | Freies Ion      | Site symmetry    | Faktorgruppe                           |                                                                        |
|------------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| TP <sub>2</sub> <sup>4-</sup> :    | D <sub>∞h</sub> | D <sub>3d</sub>  | D <sub>3d</sub>                        | innere                                                                 |
| ν <sub>s</sub>                     | Σ <sub>g</sub>  | A <sub>1g</sub>  | A <sub>1g</sub>                        | Schwingungen                                                           |
| ν <sub>as</sub>                    | Σ <sub>u</sub>  | A <sub>2u</sub>  | A <sub>2u</sub>                        | der TP <sub>2</sub> <sup>4-</sup> -Gruppe                              |
| δ                                  | π <sub>u</sub>  | E <sub>u</sub>   | E <sub>u</sub>                         |                                                                        |
| R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>    |                 | E <sub>g</sub>   | E <sub>g</sub>                         | Librations-<br>schwingung der<br>TP <sub>2</sub> <sup>4-</sup> -Gruppe |
| T <sub>z</sub>                     |                 | A <sub>2u</sub>  | A <sub>2u</sub>                        | Translations-<br>schwingungen                                          |
| T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub>    |                 | E <sub>u</sub>   | E <sub>u</sub>                         |                                                                        |
| Na <sup>+</sup> (K <sup>+</sup> ): |                 | C <sub>3v</sub>  | 2 E <sub>g</sub>                       | davon drei<br>(A <sub>2u</sub> + E <sub>u</sub> )<br>akustisch         |
| T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub>    |                 | 2 E              | 2 E <sub>u</sub>                       |                                                                        |
| T <sub>z</sub>                     |                 | 2 A <sub>1</sub> | 2 A <sub>1g</sub><br>2 A <sub>1u</sub> |                                                                        |

Tab. III. Faktorgruppenanalyse für die Verbindungen A<sub>4</sub>TP<sub>2</sub> (A = Na, K; T = Zn, Cd, Hg). (R $\bar{3}m$ -D<sub>3d</sub><sup>5</sup>, rhomboedrische Aufstellung, Z = 1.)

$$\Gamma_{\text{vib}}^{D_{3d}} = 3 A_{1g}(\text{R}) + 3 E_g(\text{R}) + 3 A_{2u}(\text{IR}) + 3 E_u(\text{IR}).$$

### Schwingungsspektroskopische Untersuchung und Diskussion der FIR-Spektren

Die FIR-Spektren der A<sub>4</sub>TP<sub>2</sub>-Polyethylen-Preßlinge wurden mit einem Fourier-Spektrometer IFS 113V der Firma Bruker registriert. Sie sind in Abb. 2 einander gegenübergestellt. Tab. III gibt die Faktorgruppenanalyse, basierend auf der Raumgruppe D<sub>3d</sub>, sowie die Korrelation der Punktlagen der Einzelmoleküle (D<sub>∞h</sub>) mit der Faktorgruppe der Raumgruppe wieder. Die gemessenen IR-Frequenzen sowie deren Intensitäten sind in Tab. IV aufgelistet und zugeordnet. Ramanspektren konnten aufgrund experimenteller Schwierigkeiten (dunkle Farbe, Zersetzung) bisher nicht erhalten werden.

Nach der Schwingungsanalyse werden sowohl im RE als auch im IR jeweils sechs Banden erwartet. Von letzteren konnten fünf in den IR-Spektren aufgefunden werden. Sie treten in zwei deutlich voneinander getrennten Frequenzregionen auf. Der Bereich höherer Wellenzahlen (330–450 cm<sup>-1</sup>) ist in allen vier IR-Aufnahmen durch eine intensive Bande geprägt, die in Übereinstimmung mit den spektralen Daten der HgCl<sub>2</sub>-homologen Zn-, Cd- und Hg-Halogenide [8–13] als antisymmetrische Streckschwingung ν<sub>as</sub>(A<sub>2u</sub>) der linearen TP<sub>2</sub><sup>4-</sup>-Gruppierung interpretiert wird. Die zweite IR-aktive innere Schwingung, die Deformationsfrequenz δ(E<sub>u</sub>), wird in Analogie zu den genannten Literaturwerten im Bereich der Gitterschwingungen (50–250 cm<sup>-1</sup>) erwartet.

Zur Unterscheidung zwischen den Deformations- und Gittermoden werden die Infrarotspektren der

Verbindungen in den entsprechenden Wellenregionen miteinander verglichen. Die Gegenüberstellung ergibt drei Banden (um 70, 120 und 165 cm<sup>-1</sup>), deren Lage und Intensität in allen Aufnahmen fast identisch sind. Diese Banden resultieren aus der Gleich- bzw. Gegentaktschwingung der Alkaliatome im Gitter und werden im IR-Spektrum jeweils durch die Moden 1 A<sub>2u</sub> + 1 E<sub>u</sub> vertreten. Der Gleichtaktschwingung, bei der alle in der primitiven Einheitszelle befindlichen vier Alkaliatome eine Translationsbewegung in die gleiche Richtung ausführen, sollte die größere Wellenzahl und die höhere Intensität zukommen. Danach gehört das starke Dublett mit dem Absorptionsmaximum um 165 cm<sup>-1</sup> den Gleichtaktschwingungen an. Die Lage und das Absorptionsverhalten erlauben die entsprechende Bande der Rasse E<sub>u</sub> zuzuschreiben. Die Linie um 120 cm<sup>-1</sup> ist somit als eine A<sub>2u</sub>-Gitterschwingung zu

Tab. IV. IR-Frequenzen in cm<sup>-1</sup> der kristallinen Verbindungen K<sub>4</sub>ZnP<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub> und Na<sub>4</sub>HgP<sub>2</sub>.

| K <sub>4</sub> ZnP <sub>2</sub> | K <sub>4</sub> CdP <sub>2</sub> | K <sub>4</sub> HgP <sub>2</sub> | Na <sub>4</sub> HgP <sub>2</sub> | Zuordnung                           |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 75 m                            | 71 m                            | 71 ms                           | 101 m–w                          | Gitterschwingung (E <sub>u</sub> )  |
| 97 m                            | 81 m                            |                                 | 77 m                             |                                     |
| 126 ms                          | 123 ms                          | 119 ms                          | 159 ms                           | Gitterschwingung (A <sub>2u</sub> ) |
| 135 sh                          |                                 |                                 |                                  | KZnP                                |
| 169 vs                          | 164 vs                          | 162 vs                          | 207 vs                           | Gitterschwingung (E <sub>u</sub> )  |
| 350 b                           |                                 |                                 |                                  | KZnP                                |
| 415 vs                          | 355 vs                          | 341 vs                          | 350 vs                           | ν <sub>as</sub> (A <sub>2u</sub> )  |

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

interpretieren. Die Gegentaktttranslationsschwingungen sind vergleichsweise energieärmer. Sie werden im Bereich zwischen  $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Die in allen K-Verbindungen um  $70\text{ cm}^{-1}$  erkennbare Bande mittlerer Intensität gehört einer Gegentaktschwingung an. Diese, sowie die dazugehörige zweite Mode werden durch solche translatorischen Bewegungen hervorgerufen, bei denen die Alkaliionen paarweise gegeneinander schwingen. Die daraus resultierende schwache IR-Intensität dürfte dafür verantwortlich sein, daß die zweite Frequenz nicht aufgefunden werden konnte. An der höherfrequenten Seite der Gitterbande um  $70\text{ cm}^{-1}$  wird zwar fast in allen Spektren eine zweite Linie beobachtet, dieser Peak zeigt jedoch von  $\text{K}_4\text{ZnP}_2$  ( $97\text{ cm}^{-1}$ ) nach  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  ( $71\text{ cm}^{-1}$ ) eine sukzessiv abnehmende Verschiebung. Die gleichsinnige Frequenzverschiebung, die sich gänzlich in die Abfolge der  $\nu_{\text{as}}$ -Streckschwingung der  $\text{ZnP}_2$ -Homologen fügt, spricht dafür, diese Bande als Deformationsfrequenz  $\delta(\text{E}_u)$  zu charakterisieren.

Der Vergleich des IR-Spektrums von  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$  mit dem von  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  stützt die getroffene Zuordnung. In der Gegenüberstellung kristallisieren sich jeweils zwei Linien annähernd gleicher Frequenzlage heraus (um  $70$  bzw.  $350\text{ cm}^{-1}$ ), die den inneren Schwingungen entsprechen. Diese Werte korrespondieren recht gut mit den Literaturdaten für  $\text{HgCl}_2$  [11–13] ( $\nu_{\text{as}} = 375$ ,  $\delta = 74\text{ cm}^{-1}$ ).

Die verbleibenden Banden von Translationsbewegungen zeigen zwar eine nahezu identische Intensitätsverteilung, sind jedoch in der Na-Verbindung infolge der kleineren Masse höherfrequent verschoben.

Die auffallendste Differenz in den IR-Spektren beider Verbindungen tritt in der unterschiedlichen Anzahl der beobachteten Banden von Gitterschwingungen unterhalb von  $100\text{ cm}^{-1}$  auf. Hier finden sich für  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$  und die übrigen K-Verbindungen jeweils zwei, für  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  lediglich eine Bande. Ursache hierfür ist die Überlagerung der Deformations- und der tiefsten Gitterschwingungsfrequenz, die zu der hohen Intensität der Linie bei  $71\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{K}_4\text{HgP}_2$  führt. Diese zufällige Entartung wird in  $\text{Na}_4\text{HgP}_2$  durch die Verschiebung zu höheren Frequenzen aufgehoben. Eine Interpretation, die die Gittermoden solchen Schwingungen zuschreibt, die aus unabhängigen Bewegungen der kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Na}(\text{K})1$ - und  $\text{Na}(\text{K})2$ -Ionen gegen die  $\text{TP}_2^{4-}$ -Gruppen resultieren, ist auszuschließen, da das sehr ähnliche Abstandsverhalten der beiden Kationen  $\text{Na}(\text{K})1,2$  für diesen Fall ein Triplet im Spektrum erwarten ließe. Dem widersprechen aber die spektralen Befunde.

Strukturelle wie spektroskopische Daten erlauben damit die Interpretation als Verbindungen mit  $\text{HgCl}_2$ -isosteren Anionen  $\text{ZnP}_2^{4-}$ ,  $\text{CdP}_2^{4-}$  und  $\text{HgP}_2^{4-}$ . Mit der Darstellung und Charakterisierung entsprechender Verbindungen der Kupfergruppe sind wir befaßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Frau Vera Klink danken wir für ihre Hilfe bei der röntgenographischen Charakterisierung.

- 
- [1] R. Hoppe und H.-J. Röhrborn, *Naturwissenschaften* **49**, 419 (1962).
  - [2] B. Darriert, M. Devalette und B. Lecart, *Rev. Chim. Minér.* **14**, 423 (1977).
  - [3] B. Eisenmann und M. Somer, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1419 (1985).
  - [4] G. Savelsberg und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **34b**, 771 (1979).
  - [5] G. Sheldrick, *SHELX-76* Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.
  - [6] DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
  - [7] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
  - [8] D. N. Waters, E. L. Short, M. Tharwat und D. F. C. Morris, *J. Mol. Struct.* **17**, 389 (1973).
  - [9] S. Brahm und J. P. Mathieu, *C. R.* **251**, 938 (1960).
  - [10] G. J. Janz und D. W. James, *J. Chem. Physics.* **38**, 902 (1963).
  - [11] A. F. Demiray, Dissertation, TU Clausthal (1977).
  - [12] J. H. Smith und T. B. Brill, *Inorg. Chim. Acta* **18**, 225 (1976).
  - [13] G. A. Ozin, *Progr. Inorg. Chem.* **14**, 173 (1971).
  - [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 5361, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.