

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 50¹⁾

Notiz über die Phosphor-selenid-jodide $P_2Se_2J_4$, P_2SeJ_4 und $PSeJ_3$

Marianne Baudler*, Bernd Volland und Hans-Werner Valpertz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln-1, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 1. Dezember 1972

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Phosphor-sulfid-jodide („Phosphor-thio-jodide“) $P_2S_2J_4$ und P_2SJ_4 ²⁾ sowie PSJ_3 ³⁾. Versuche zur Darstellung der entsprechenden Phosphor-selenid-jodide⁴⁾ zeigten, daß diese Verbindungen noch unbeständiger sind, so daß ihre Reingewinnung und Charakterisierung Schwierigkeiten bereitete. Die nunmehr abgeschlossenen Ergebnisse werden im folgenden mitgeteilt.

Diphosphor-tetrajodid reagiert in siedendem Schwefelkohlenstoff unter vollständigem Lichtausschluß mit rotem Selen im Verhältnis 1 P_2J_4 : 2 Se bzw. 1 P_2J_4 : 1 Se. Aus den dunkelrotbraunen Lösungen kristallisieren in der Kälte die braunschwarzen Verbindungen $P_2Se_2J_4$ bzw. P_2SeJ_4 aus. Analog reagiert Phosphor(III)-jodid mit Selen zu $PSeJ_3$. $P_2Se_2J_4$ und $PSeJ_3$ werden auch bei der direkten Umsetzung der Elemente in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen gebildet, während die Bindung des zweiten Selenatoms unter diesen Bedingungen nicht quantitativ verläuft.

Das Verhalten der Phosphor-selenid-jodide wird durch ihre ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung bestimmt, bei der unter Umlagerung von P–Se– in P–Se–P-Bindungen Phosphor(III)-jodid, Phosphor-Selen-Verbindungen und freies Jod gebildet werden. Diese Zerfallsreaktionen finden bereits bei Einwirkung von diffusem Tageslicht sowie beim Aufschmelzen oder Lösen statt, so daß die reinen Verbindungen nur im festen Zustand unter vollständigem Lichtausschluß bei -20° wenige Tage beständig sind und daher die osmotrisch bestimmten Molekülmassen in Schwefelkohlenstoff (25°) stets zu niedrig (2–7%) gefunden werden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der frisch in Schwefelkohlenstoff aufgelösten Substanzen zeigen übereinstimmend damit jeweils ein intensives Signal bei $\delta = -176$ ppm (24° , gegen 85proz. Phosphorsäure ext.), das Phosphor(III)-jodid⁵⁾ entspricht. Nur beim P_2SeJ_4 , das in Lösung vergleichsweise am beständigsten zu sein scheint, ist bei rascher Spektrenregistrierung außerdem ein bei $\delta = -114.5$ ppm zentriertes Quartett beobachtbar, das der noch unzersetzten Verbindung $J_2(Se)P-PJ_2$ zuzuordnen ist (AB-System mit $J_{PP} = 218$ Hz; $J_{PP}/\nu_0 \delta = 0.4046$) bei einer Spektrometerfrequenz von 24.3 MHz). Daneben sind weitere, zeitlich veränderliche Signale bei -161 , -157 , -153 und -148.5 ppm vorhanden, die noch unbekanntes Umwand-

1) 49. Mittel.: P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers und D. Rackwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

2) M. Baudler, G. Fricke, K. Fichtner und G. Wetter, Naturwissenschaften 50, 548 (1963).

3) M. Baudler, G. Fricke und K. Fichtner, Z. Anorg. Allg. Chem. 327, 124 (1964).

4) M. Baudler, G. Fricke und K. Kipker, Angew. Chem. 75, 1109 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 140 (1964).

5) M. Baudler, P. Junkes und G. Sadri, Z. Naturforsch. 26b, 759 (1971).

6) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 119, McGraw-Hill Book Co., New York 1959.

lungsprodukten, in denen der Phosphor ausschließlich dreibindig vorliegt, entsprechen dürften. Da eine Absorption für Diphosphor-tetrajodid bei $-105.6 \text{ ppm}^5)$ nicht auftritt, verläuft die Zersetzung nicht in Umkehrung der Bildungsreaktion.

Die IR-Spektren der Phosphor-selenid-jodide weisen im Bereich $510-555 \text{ cm}^{-1}$ jeweils eine schwache Absorptionsbande auf, die als $\text{P}=\text{Se}$ -Valenzschwingung⁷⁻⁹⁾ zuzuordnen ist. Ihre Intensität ist bei der halogenreichsten Verbindung PSeJ_3 am geringsten, in Übereinstimmung mit entsprechenden Befunden bei anderen Phosphor-Selen-Halogenverbindungen. Die $\text{P}-\text{J}$ -Valenzfrequenzen liegen im gleichen Bereich wie bei den binären P-Jodiden¹⁰⁾.

In den Massenspektren (70 eV) treten keine Signale für die Molekül-Ionen auf, doch sind bei allen drei Verbindungen Signalgruppen für verschiedene selenhaltige Fragment- bzw. Thermolyseprodukte in der berechneten Isotopenverteilung vorhanden (die angegebenen m/e -Werte beziehen sich auf das Isotop ^{80}Se).

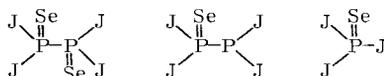
$\text{P}_2\text{Se}_2\text{J}_4$: P_2SeJ_2^+ (m/e 396), PSeJ_2^+ (365), P_4Se_3^+ (364), P_2Se_3^+ (302), P_2Se_2^+ (222), PSe_2^+ (191), P_3Se^+ (173), P_2Se^+ (142), PSe^+ (111).

P_2SeJ_4 : P_2SeJ_2^+ , PSeJ_2^+ , P_4Se_3^+ , PSeJ^+ (238), PSe_2^+ , P_2Se^+ , PSe^+ .

PSeJ_3 : PSeJ_2^+ , P_4Se_3^+ , PSe_2^+ , P_3Se^+ .

Die Verbindungen schmelzen wesentlich tiefer als die entsprechenden Phosphor-sulfid-jodide, wobei die Reihenfolge $\text{PSeJ}_3 > \text{P}_2\text{SeJ}_4 > \text{P}_2\text{Se}_2\text{J}_4$ im Vergleich zu $\text{P}_2\text{S}_2\text{J}_4 > \text{P}_2\text{S}_2\text{J}_4 > \text{PSJ}_3$ besteht. Mit Wasser erfolgt spontane Bildung von Selenwasserstoff.

Nach allen Befunden liegt als charakteristisches Strukturelement in den Phosphor-selenid-jodiden die $-\text{P}(\text{Se})\text{J}_2$ -Gruppierung vor. Den einzelnen Verbindungen entsprechen demnach folgende Molekelstrukturen:



Bezüglich der Bindungsverhältnisse lassen die Eigenschaften annehmen, daß neben überwiegend kovalenter Bindung auch ein gewisser metallischer Bindungsanteil vorhanden ist.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen — Landesamt für Forschung* — sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden in gereinigter Argonatmosphäre mit getrockneten Lösungsmitteln unter Lichtausschluß (völlig abgedunkelter Raum) durchgeführt.

Selen wurde als SeO_2 gereinigt¹¹⁾ und nach Reduktion zum roten Selen mehrfach mit Wasser sowie Aceton gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet.

Diphosphor-tetrajodid¹²⁾ und Phosphor(III)-jodid¹³⁾ wurden aus den Elementen dargestellt.

⁷⁾ Zusammenfassung; D. E. C. Corbridge, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 6, S. 235 ff; Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto 1969.

⁸⁾ S. V. Larionow und L. A. Il'ina, Zh. Obshch. Khim. **41**, 762 (1971) [C. A. **75**, 68066e (1971)].

⁹⁾ N. M. Watanajuk, W. W. Turkewitsch und A. P. Waskiw, Zh. Obshch. Khim. **41**, 1693 (1971) [C. A. **76**, 3501 u (1972)].

¹⁰⁾ M. Baudler und G. Fricke, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 129 (1966); S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich und T. T. Sans, Chem. Commun. **1966**, 318; Spectrochim. Acta **23A**, 543 (1967).

Diphosphor-diselenid-tetrajodid ($P_2Se_2J_4$): 5.7 g (10 mmol) P_2J_4 in 150 ml Schwefelkohlenstoff werden mit 1.58 g (20 mmol) rotem Se unter starkem Rühren 48 h unter Rückfluß erhitzt. Sofort nach der Se-Zugabe wird die Lösung tief dunkelbraun; innerhalb von einigen h hellt sich die Farbe etwas nach Bräunlich-rot auf. Nach beendeter Umsetzung wird bei Raumtemp. von Se-Resten abgesaugt und die Lösung i. Wasserstrahlvak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Das beim Stehenlassen in der Kälte (-20°) abgeschiedene braunschwarze $P_2Se_2J_4$ wird durch Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen bei -20° i. Vak. isoliert. Ausb. 3.0 g (41%). Beim Erwärmen tritt zwischen -10° und -6° Verflüssigung zu einem dunkelbraunen Öl ein, das beim Abkühlen nicht wieder kristallisiert. — IR (CsJ, kapillar): 1498 m, 820 sschw, 630 schw, 610 schw, 510 schw, 432 schw, 360 m, 337 m Sch, 316 sst, 298 st Sch, 277 m Sch, 265 cm^{-1} schw Sch.

$J_4P_2Se_2$ (727.6) Ber. J 69.77 P 8.52 Se 21.71

Gef. J 70.96 P 8.22 Se 20.04

Mol.-Masse 689 (osmometr. in CS_2 bei 25°)

Diphosphor-selenid-tetrajodid (P_2SeJ_4)

a) 5.7 g (10 mmol) P_2J_4 in 150 ml Schwefelkohlenstoff werden mit 0.79 g (10 mmol) rotem Se 24 h erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Wasserstrahlvak. auf 40 ml eingeeengt und das bei -20° ausgeschiedene dunkelbraune P_2SeJ_4 in der Kälte isoliert. Ausb. 3.4 g (53%). Die Kristalle verflüssigen sich oberhalb -5° zu einem dunkelbraunen Öl, das nicht mehr kristallisiert.

b) Die vereinigten Lösungen von 1.24 g (40 mmol) farblosem Phosphor in 30 ml Schwefelkohlenstoff und 10.15 g (80 mmol) Jod in 150 ml Schwefelkohlenstoff werden mit 1.58 g (20 mmol) rotem Se 39 h unter Rückfluß erhitzt; weitere Aufarbeitung wie bei a) ergibt 8.7 g (67%). — IR (CsJ, kapillar): 1498 m, 823 sschw, 637 sschw, 613 schw, 512 schw, 433 sschw, 392 schw Sch, 361 m, 338 m Sch, 328 st Sch, 316 st, 298 st Sch, 277 m Sch, 263 cm^{-1} sschw.

J_4P_2Se (648.6) Ber. J 78.27 P 9.55 Se 12.18

Gef. J 78.08 P 9.92 Se 11.47

Mol.-Masse 622 (osmometr. in CS_2 bei 25°)

Phosphor-selenid-trijodid ($PSeJ_3$)

a) 8.24 g (20 mmol) PJ_3 in 150 ml Schwefelkohlenstoff werden mit 3.95 g (50 mmol) rotem Se 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des nicht-umgesetzten Selen wird i. Wasserstrahlvak. auf 30 ml eingeeengt und das bei -20° auskristallisierte dunkelbraune $PSeJ_3$ in der Kälte isoliert. Schmp. $35-37^\circ$, Ausb. 6.9 g (70%).

b) Die vereinigten Lösungen von 0.62 g (20 mmol) farblosem Phosphor in 30 ml Schwefelkohlenstoff und 7.62 g (60 mmol) Jod in 150 ml Schwefelkohlenstoff werden mit 1.58 g (20 mmol) rotem Se 21 h erhitzt; weitere Aufarbeitung wie bei a) ergibt 6.1 g (62%). — IR (CsJ, Nujol): 845 schw, 555 sschw, 475 sschw, 395 sschw, 373 sschw, 325 cm^{-1} m.

J_3PSe (490.7) Ber. J 77.59 P 6.32 Se 16.09

Gef. J 78.13 P 6.27 Se 15.87

Mol.-Masse 480 (osmometr. in CS_2 bei 25°)

¹¹ O. Hönigschmid und W. Kapfenberger, Z. Anorg. Allg. Chem. **212**, 198 (1933).

¹² M. Baudler, Z. Naturforsch. **13b**, 266 (1958).

¹³ F. E. E. Germann und R. N. Traxler, J. Am. Chem. Soc. **49**, 307 (1927); M. Baudler und G. Fricke, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 22 (1963).