

Stabilitäten von As(V) in Chlorokomplexen

A. Feza Demiray und Wolfgang Brockner*

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. Dezember 1978. Angenommen 20. Dezember 1978)

Stability of As(V) in Chlorocompounds

The temperature dependent behaviour of $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$, $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ and $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ has been investigated by *Raman* spectroscopy. The As(V) containing complexes decompose into homogeneous molecular melts consisting of AsCl_3 , Cl_2 and PCl_5 , respectively. In $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ PCl_4^+ and SbCl_6^- complex ions were found in the solid as well as in the molten state.

(*Keywords:* $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$; *Melt;* $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$; $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$; *Raman spectra*)

Einleitung

Die Strukturen der Pentahalogenide der Elemente der 5. Hauptgruppe fallen durch ihre Mannigfaltigkeit auf¹. Phosphorpentachlorid, im kristallinen Zustand aus PCl_4^+ - und PCl_6^- -Ionen aufgebaut², besteht im geschmolzenen Zustand aus trigonal-bipyramidalen PCl_5 -Molekülen³. Im nur bei tiefen Temperaturen stabilen Arsenpentachlorid^{4,5} liegen kovalente AsCl_5 -Baueinheiten vor. Beim Antimonpentachlorid findet bei tiefen Temperaturen eine Kristallstrukturumwandlung statt, bei der aus monomeren SbCl_5 -dimere $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ -Struktureinheiten gebildet werden⁶⁻¹¹. Wismutpentachlorid konnte bislang noch nicht dargestellt werden. Polymere Strukturen liegen bei den Pentachloriden der Elemente der 5. Hauptgruppe nicht vor.

Auf Grund der unterschiedlichen *Lewis*-Säure-Stärke von Phosphor-, Arsen- und Antimonpentachlorid¹² lassen sich die Verbindungen $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$, $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ und $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ darstellen. Das thermische Verhalten und der strukturelle Aufbau der Schmelzen der genannten Verbindungen sind von Interesse.

Experimentelles

Die Darstellung von $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ und $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ erfolgte aus einer AsCl_3 — PCl_5 -Aufschlämmung bzw. AsCl_3 — SbCl_5 -Lösung und Einleiten von Chlor, wobei sich die genannten Verbindungen als gelbe kristalline Niederschläge bildeten. $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ wurde durch Zusammengeben von Phosphor- und Antimonpentachlorid (1:1-Stöchiometrie) als blaßgelbes kristallines Produkt erhalten. Auch andere PCl_5 : SbCl_5 -Stöchiometrien wurden untersucht. Die verwendeten Chemikalien hatten p. A.-Qualität. Alle Umsetzungen und Operationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, da die Produkte stark hygroskopisch waren. Eine $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ -Probe, die etwas PCl_5 im Überschuß enthielt, wandelte sich nach etwa 1 Monat in rubinrote Kristalle um. Eine Erklärung dieses Phänomens kann nicht gegeben werden.

Die erhaltenen Verbindungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in dickwandige, einseitig geschlossene Duranküvetten ($d_a = 7$ mm, $d_i = 2$ mm, planes Endstück) übergeführt und danach unter Kühlung mit flüss. N_2 vorsichtig abgeschmolzen.

Die *Ramanspektren* wurden mit einem Coderg-PH 1-Ramanspektrographen und Rubinpulslaseranregung (6943 Å) aufgenommen. Die Beobachtung des Streulichtes erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Spektrographen und der verwendeten Probenanordnung sind bereits an anderer Stelle veröffentlicht^{13,14}.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die *Raman*frequenzen des kristallinen und geschmolzenen $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ und $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ zusammen mit den Literaturwerten für AsCl_5 , AsCl_3 , Cl_2 , PCl_5 und SbCl_5 aufgeführt. Die jeweiligen Intensitäten, Polarisationsverhältnisse und Zuordnungen wurden mit in Tab. 1 aufgenommen. Tab. 2 enthält die *Raman*frequenzen des $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ im festen und geschmolzenen Zustand.

Diskussion

Im kristallinen Zustand sind die Verbindungen $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$, $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ und $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ aus Komplexionen aufgebaut¹⁷⁻¹⁹. Beim Erhitzen schmilzt $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ bei etwa 110—120 °C zu einer orangefarbenen homogenen Flüssigkeit, die nach unseren *Ramanspektren* aus PCl_5 -, AsCl_3 - und Cl_2 -Molekülen besteht. Gelöstes AsCl_5 konnte nicht aufgefunden werden. Während des Erkaltes wird die Verbindung $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ größtenteils zurückgebildet.

Ähnliches Verhalten zeigt $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$, das bei etwa 90 °C eine hellgelbe homogene Flüssigkeit bildet, die aus SbCl_5 , AsCl_3 und Cl_2 aufgebaut ist (Tab. 1). Auch in diesem System ist AsCl_5 nicht vorhanden. Abkühlung bewirkt die Rückbildung von $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$.

Die Verbindung $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ schmilzt dagegen bei relativ hohen Temperaturen (etwa 480 °C) und, wie unsere *Ramanspektren* zeigen, bleiben die ionischen Bausteine des Feststoffes in der Schmelze erhal-

Tabelle 1. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) der Verbindungen AsCl_5 , $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$, AsCl_3 , Cl_2 , PCl_5 , $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ und SbCl_5 bei verschiedenen Temperaturen mit den jeweiligen Intensitäten, Polarisationsangaben und Zuordnungen

$\text{AsCl}_5^{4,5}$	$\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ s, ZT	AsCl_3^{15}	Cl_2^{16} l	PCl_5^3 l, 170 °C	$\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ s, ZT ¹⁷	SbCl_5^9 l, ZT
	659 mw (T_2)	582 w 546 w (p)	548	580	~540 w, br (p)	
437	454 s (A_1)	409 m (p)			494 m (T_2)	
		405 (A_1)			412 s (A_1)	399 m
369 (p)	357 sh 338 s (A_{1g})	370 (E)		394 385	~370 w, br 353,5 vs (p)	355 s
295 (p)	283 m (E_g)				304 m	305 m
		276 m, br			293 mw (E_g)	
220	250 (T_2)			278		
213	207 m (T_{2g})	194 (A_1)		261		
		194 mw (p)				193 m (p)
		154 mw 96 m			184 m (T_2) 173 w, sh (T_{2g})	179 ms 167 sh
		158 (E)			152 w (E)	156 ms
83				98	~64 sh	67 m

(s = Solid, l = liquid, ZT = Zimmertemperatur; v = very, s = strong, m = middle, w = weak, sh = shoulder, br = broad, p = polarized.)

ten. Die spektroskopischen Untersuchungen des $\text{PCl}_5\text{—SbCl}_5$ -Gesamtsystems zeigen, daß andere mehrkernige Komplexspecies, wie sie beispielsweise im System $\text{PCl}_5\text{—AlCl}_3$ ²⁰ aufgefunden wurden, z. B. $\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}^-$, nicht auftreten. Ionisch gebaute Schmelzen werden auch in einer Reihe von PCl_5 -haltigen Systemen wie $\text{PCl}_5\text{—NbCl}_5$ ²¹, $\text{PCl}_5\text{—TaCl}_5$ ²¹, $\text{PCl}_5\text{—SnCl}_4$ ²², $\text{PCl}_5\text{—TiCl}_4$ ²³ und $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$ ²⁴ aufgefunden.

Tabelle 2. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) der Verbindung $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ im festen und geschmolzenen Zustand mit Intensitäts- und Polarisationsangaben und der Zuordnung. (Abkürzungen wie in Tab. 1)

$\text{PCl}_4^+\text{SbCl}_6^-$ (Lit. ¹⁸)	$\text{PCl}_4^+\text{SbCl}_6^-$ s, ZT	$\text{PCl}_4^+\text{SbCl}_6^-$ l, 500 °C
	652 w (T_2)	650 w (T_2)
459 (A_1)	454 s (A_1)	450 s (p) (A_1)
334 (A_{1g})	331 vs (A_{1g})	319 vs (p) (A_{1g})
290 (E_g)	289 m (E_g)	270 m (E_g)
281		
248 (T_2)	250 m (T_2)	247 m (T_2)
	172 s, br (E, T_{2g})	172 sh (E)
168 (T_{2g})		166 s (T_{2g})
143 (E)		

Wie die eben genannten Beispiele zeigen, schmelzen die meisten Phosphorpentachlorid—Metallchlorid-Verbindungen unter Beibehaltung ihrer ionischen Komplexbausteine. Die As(V)-Komplexe $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ und $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ sind Ausnahmen.

Die Bildung der ionischen Feststoffe wird letztlich durch den aus der Gitterenergie herrührenden Energiegewinn bedingt. Der Zerfall des $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ beim Schmelzen kann zumindest formal wie folgt verstanden werden:

In einem dynamischen Gleichgewicht



konkurrieren die *Lewis*-Säuren AsCl_5 und PCl_4^+ um das Cl^- , wobei PCl_4^+ die stärkere *Lewis*-Säure ist. Das AsCl_5 ist bei diesen Bedingungen thermodynamisch instabil⁵ und zerfällt in AsCl_3 und Cl_2 . Die Instabilität des AsCl_5 wird von *Seppelt*^{4,5} in einleuchtender Weise als Folge der Übergangsmetallkontraktion dargelegt.

Andere denkbare Gleichgewichte nach



und



führen auf Grund der größeren *Lewis*-Säure-Stärke des PCl_4^+ in Relation zum AsCl_3 zu demselben Ergebnis.

Vergleichbare Verhältnisse findet man beim Phosphorpentachlorid, in dem beim Schmelzen die stärkere *Lewis*-Säure PCl_4^+ das Cl^- aus dem Gleichgewicht



entfernt und somit eine Schmelze aus PCl_5 -Molekülen³, die unter diesen Bedingungen thermisch stabil sind, gebildet wird.

Der Zerfall beim Schmelzen des $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ kann mit



formuliert werden. Das AsCl_5 zerfällt, wie oben diskutiert, in AsCl_3 und Cl_2 , wodurch das obige Gleichgewicht nach rechts verschoben wird.

Arbeiten zur Darstellung und Charakterisierung weiterer As(V)-Chlorometallate, deren Existenz beispielsweise Leitfähigkeitsmessungen von *Kolditz* und *Schmidt*²⁵ anzeigen, sind im Gange.

Dank

Herrn Prof. Dr. *W. Bues* möchten wir für sein stetiges förderndes Interesse danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn *D. Grünwald* sei für die sorgfältige Aufnahme der *Ramanspektren* gedankt.

Literatur

- ¹ *L. Kolditz*, *Advances* **7**, 1 (1965).
- ² *H. M. Powell, D. Clark* und *A. F. Wells*, *J. Chem. Soc.* **1942**, 642.
- ³ *P. v. Huong* und *B. Desbat*, *Bull. Soc. Chim. France* **7**, 2631 (1972).
- ⁴ *K. Seppelt*, *Angew. Chem.* **88**, 410 (1976).
- ⁵ *K. Seppelt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **434**, 5 (1977).
- ⁶ *S. M. Ohlberg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 811 (1959).
- ⁷ *H. Chihara, N. Nakamura, H. Okuma* und *S. Seki*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **41**, 1809 (1968).
- ⁸ *K. Olie, C. C. Smitskamp* und *H. Gerding*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **4**, 129 (1968).
- ⁹ *W. Bues, F. Demiray* und *W. Brockner*, *Spectrochim. Acta* **30 A**, 1709 (1974).
- ¹⁰ *R. Heimbürger* und *M. J. F. Leroy*, *Spectrochim. Acta* **31 A**, 635 (1975).
- ¹¹ *W. Brockner, S. J. Cyvin* und *H. Hovdan*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **11**, 171 (1975).
- ¹² *W. Bues, F. Demiray* und *W. Brockner*, *Raman Newsletter* **78**, 6 (1975).
- ¹³ *W. Bues, W. Brockner* und *D. Grünwald*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1519 (1972).
- ¹⁴ *H. A. Øye* und *W. Bues*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- ¹⁵ *P. W. Davis* und *R. A. Oetjen*, *J. Mol. Spectr.* **2**, 253 (1958).
- ¹⁶ *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.

- ¹⁷ *F. J. Brinkmann, H. Gerding und K. Olie*, Rec. Trav. Chim. **88**, 1359 (1969).
- ¹⁸ *P. Reich und H. Preiss*, Z. Chem. **7**, 115 (1967).
- ¹⁹ *I. R. Beattie, T. Gilson, K. Livingston, V. Fawcett und G. A. Ozin*, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 712.
- ²⁰ *F. W. Poulsen*, 7th Euchem Conference on Molten Salts, Lysekil, Schweden, 1978.
- ²¹ *G. Okon*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1976.
- ²² *W. Brockner und A. F. Demiray*, eingereicht an Z. Naturf.
- ²³ *A. F. Demiray und W. Brockner*, Spectrochim. Acta, im Druck.
- ²⁴ *A. F. Demiray und W. Brockner*, Mh. Chem., im Druck.
- ²⁵ *L. Kolditz und W. Schmidt*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 188 (1958).